

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

STUDIUM SORPCE KOVŮ NA PŮDNÍ KOMPONENTY

STUDY OF METAL SORPTION ON SOIL COMPONENTS

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

Autor práce: Pavla Matulová

2018

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Pavla Matulová

Územní technická a správní služba

Název práce

**Studium sorpce kovů na půdní komponenty**

Název anglicky

**Study of metal sorption on soil components**

---

### Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na studium mechanismu sorpce kovů a provedení kinetických a rovnovážných experimentů Zn na ferrihydrit a goethit. Úvodní část literární rešerše bude obsahovat základní informace o chemické stabilizaci kovů pomocí pevných sorbentů včetně vhodných materiálů. Následující část práce bude zaměřena na strukturu, vlastnosti, výskyt v půdách a sorpci kovů na vybrané materiály (půdní komponenty) s důrazem na oxidy a hydroxidy Fe, Al či Mn. Poslední část literární rešerše bude zaměřena na studium mechanismu sorpce, kdy budou popsány kinetické modely, rovnovážné modely a další metody studia sorpce (např. analýza pevné fáze). Experimentální část práce bude zaměřena na kinetické a rovnovážné experimenty Zn na vybrané půdní komponenty (ferrihydrit a goethit). Získané výsledky budou popsány, vysvětleny a shrnuty formou Diskuze.

### Metodika

První část práce bude věnována zpracování důkladné literární rešerše na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané). Literární rešerše bude zaměřena na několik témat: 1) Chemická stabilizace včetně popisu mechanismu zachytu kovů a vhodných materiálů, 2) Sorpce kovů na různé typy materiálů včetně popisu struktury a vlastností těchto materiálů, 3) Studium sorpce kovů – mechanismy, modely. Experimentální část práce bude věnována kinetickým a rovnovážným experimentům na vybrané půdní komponenty (ferrihydrit a goethit). Tato část práce bude rozdělena na několik částí: 1) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

**Doporučený rozsah práce**

30-40

**Klíčová slova**

sorpce, zinek, ferrihydrit, goethit

**Doporučené zdroje informací**

- Boguta, P., Sokołowska, Z., 2016. Interactions of Zn(II) ions with humic acids solated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties. PLoS One, <http://dx.doi.org/scihub.cc/10.1371/journal.pone.0153626>.
- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review. Environmental Pollution 172, 9-22.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22, 249-275.
- O'Day, P.A., Molecular environmental geochemistry. Reviews of Geophysics 37, 249-274.
- Vodyanitskii, Y.N., Shoba, S.A., 2016. Ferrihydrite in soils. Eurasian Soil Science 49, 796-806.

**Předběžný termín obhajoby**

2017/18 LS – FŽP

**Vedoucí práce**

Ing. Barbora Hudcová

**Garantující pracoviště**

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 3. 3. 2018

**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2018

**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 14. 04. 2018

## **Abstrakt**

V této bakalářské práci bylo provedeno studium sorpce kovů na vybrané půdní komponenty (ferihydrit a goethit). V první části byla zpracována literární rešerše zaměřená na popis vybraných rizikových kovů, které se v půdě vyskytují, půdní komponenty a jejich vlastnosti. Dále byla v práci vysvětlena problematika kontaminace půd, včetně metod odstraňování kontaminantů pomocí různých sanačních technologií. Následně byly popsány metody studia mechanismu (ad)sorpce kovů. V experimentální části byly provedeny kinetické a rovnovážné experimenty sorpce zinku na ferihydrit, goethit a huminové kyseliny při různých hodnotách pH (5,5 a 6,5). Výsledky kinetických experimentů byly modelovány na základě nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Bylo zjištěno, že ve všech případech experimentální data více odpovídala modelu pseudo-druhého řádu. Data rovnovážných experimentů byla modelována pomocí nelineární formy Freundlichova a Langmuirova modelu. Z výsledků pro pH 5,5 i 6,5 (kromě adsorpce zinku na ferihydrit při pH 6,5) je patrné, že pro popis experimentálních dat byl přesnější Freundlichův model. Nejvyššího maximálního adsorbovaného množství zinku stanoveného pomocí Langmuirova modelu pro ferihydrit i goethit bylo dosaženo při pH 6,5, a to 13,86 mg/g pro ferihydrit a 16,08 mg/g pro goethit. Ve všech případech bylo dosaženo vyššího adsorbovaného množství pro pH 6,5, což souviselo s rostoucí schopností adsorpce zinku při vyšší hodnotě pH.

**Klíčová slova:** sorpce, zinek, ferihydrit, goethit

## **Abstract**

In this bachelor's thesis, the study of metal sorption on selected soil components (ferrihydrite and goethite) was performed. In the first part, a literary research focused on selected risk metals, that commonly occur in soils, soil components and their properties was written. Afterwards, problems of the soil contamination were explained, including methods of contaminant removal using various remediation technologies. Subsequently, methods of the metal (ad)sorption mechanism studies were described. In the experimental part, kinetic and equilibrium experiments of zinc on ferrihydrite, goethite and humic acids at different pH values (5.5 and 6.5) were performed. The results of the kinetic experiments were modeled by the non-linear form of the pseudo-first and pseudo-second order. It was found out that in all cases the experimental data were better fitted by the pseudo-second order. Data of the equilibrium experiments were modeled by the non-linear form of the Freundlich and Langmuir model. From the results for pH 5.5 and 6.5 (except the adsorption of zinc on ferrihydrite at pH 6.5) is clear that the Freundlich model was more accurate to describe the experimental data. The highest maximal adsorbed amount of zinc determined by the Langmuir model for ferrihydrite and goethite was achieved at pH 6.5, namely 13.86 mg/g for ferrihydrite, and 16.08 mg/g for goethite. In all cases, a higher adsorbed amount was achieved at pH 6.5 that was related to the increasing adsorption ability of zinc at higher pH.

**Key words:** sorption, zinc, ferrihydrite, goethite

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem práci zpracovala samostatně za pomoci uvedených zdrojů a literatury pod vedením Ing. Barbory Hudcové.

V Praze dne 25. dubna 2018

.....

Pavla Matulová

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Barboře Hudcové za její rady a připomínky, ochotu, trpělivost a odborné vedení v průběhu zpracování této práce.

## Obsah

1. Úvod.....	9
2. Cíle.....	10
3. Teoretická část.....	11
3.1 Půda.....	11
3.2 Rizikové kovy.....	12
3.2.1 Zinek.....	12
3.2.2 Kadmium.....	13
3.2.3 Měď.....	13
3.2.4 Olovo.....	13
3.2.5 Rtuť.....	14
3.3 Migrace kovů v půdním prostředí.....	15
3.4 Metody odstraňování kovů ze životního prostředí.....	15
3.4.1 Metody remediace půd (technologie pro zeminy, sedimenty a kaly) ..	15
3.4.2 Sorpce.....	18
3.4.3 Adsorpce a absorpce.....	18
3.4.4 Iontová výměna.....	19
3.4.5 Materiály používané k sorpci kovů.....	19
3.5 Ferihydrit.....	21
3.6 Goethit.....	21
3.7 Huminové látky.....	21
3.8 Studium mechanismu adsorpce.....	22
3.8.1 Kinetické experimenty.....	23
3.8.2 Rovnovážné experimenty.....	23
3.8.3 Další možnosti studia mechanismu.....	24
4. Experimentální část.....	28
4.1 Metodika.....	28
4.2 Výsledky.....	29
4.3 Diskuse.....	38
5. Závěr.....	41
6. Seznam použitých zdrojů a literatury.....	42
7. Seznam obrázků a tabulek.....	48



## 1. Úvod

V současné době je rozsáhlé znečištění půdy kovy a metaloidy velký ekologický problém. Kovy a metaloidy (nekovové prvky, které mají některé vlastnosti kovů) vstupují do různých částí životního prostředí – do půdy, podzemní a povrchové vody, vzduchu, rostlin a živých organismů a při zvýšeném množství mohou mít negativní účinky (Mench et al., 2003, 2006a,b, 2009; 2010; Adriano et al., 2004; Marques et al., 2009; Vangronsveld et al., 1995, 2009). Kontaminace půdy je zapříčiněna vyšším obsahem i dalších rizikových látek, které jsou obvykle antropogenního původu. Mezi další rizikové prvky patří například kyanidy, různé chemikálie, radioaktivní prvky aj. Kontaminanty můžeme rozdělit do dvou skupin – potenciálně rizikové prvky a perzistentní organické polutanty. Mezi potenciálně rizikové prvky patří kovy a metaloidy, které mohou vyvolat projevy toxicity u organismů. V životním prostředí se tyto prvky běžně vyskytují. Rizikovými se stávají především při vyšší koncentraci nebo při přechodu z vázané do mobilní formy (například pokud dojde k poklesu pH půdy). Důsledkem kontaminace půd dochází k narušení funkcí půdy a kontaminaci dalších složek životního prostředí. Rovněž může být ohrožována rostlinná produkce. Výrazně vysoký obsah kontaminantů v půdě pak může mít dopad i na lidské zdraví. Existuje poměrně široká škála metod, které slouží k odstraňování kontaminantů z půdy, vody a dalších složek. Pro zvolení vhodné metody je nutné znát důkladně vertikální i horizontální profil daného území (Ministerstvo zemědělství, 2009-2018). K záchytu kontaminantů je možné využít metodu chemické stabilizace pomocí různých typů materiálů, například lze využít oxidy železa, manganu nebo hliníku (Komárek et al., 2013). Efektivitu těchto metod je možno zkoumat modelově na základě experimentálních dat nebo pomocí analýz pevné fáze, případně jejich kombinací (Hudcová et al., 2017).

## 2. Cíle

Hlavním cílem práce je zpracování literární rešerše zaměřené na studium mechanismu sorpce kovů a provedení kinetických a rovnovážných experimentů zinku na ferihydrít a goethit. Úvodní část literární rešerše obsahuje základní informace o chemické stabilizaci kovů pomocí pevných sorbentů včetně vhodných materiálů. Následující část práce je zaměřena na strukturu, vlastnosti, výskyt v půdách a sorpci kovů na vybrané materiály (půdní komponenty) s důrazem na oxidy a hydroxidy železa, hliníku či manganu. Poslední část literární rešerše je zaměřena na studium mechanismu sorpce, kde jsou popsány kinetické modely, rovnovážné modely a další metody studia sorpce (například analýza pevné fáze). Experimentální část práce je zaměřena na kinetické a rovnovážné sorpční experimenty zinku na vybrané půdní komponenty (ferihydrít a goethit). Získané výsledky jsou popsány, vysvětleny a shrnuty formou diskuse.

### 3. Teoretická část

#### 3.1 Půda

Půda je útvar vytvořený společným působením hydrosféry, atmosféry a biosféry na horniny zemského povrchu. K její tvorbě je potřeba dlouhodobý a komplexní proces (Šantrůčková, 2014). Vzniká díky působení člověka, vody, živé hmoty, klimatu a půdotvorných substrátů. Půda je přírodní zdroj, který je hospodářsky využitelný. Tvoří povrchovou část litosféry. Je nezbytná pro výživu rostlin, skladování živin (fosfor, dusík, draslík aj.), šíření a ukládání vody, přeměnu sluneční energie, výrobu oxidu uhličitého aj. Půdy se podle obsahu organické hmoty dělí na minerální a organické (Kozák et al., 2004). Dle zastoupení jednotlivých složek se půdy dále dělí na půdní druhy a typy. To záleží na převaze minerální či organické složky. Minerální půdy většinou obsahují 1-6% organických látek, naopak organické půdy více než 50%. V České republice je více minerálních půd. Půdu vytváří různé minerální látky, odumřelá organická hmota a živé organismy. Převážnou část půdy tvoří makroelementy. Mikroelementy (bór, měď, mangan, fluor, kobalt, zinek aj.) jsou zastoupeny v menším množství a ovlivňují zejména úrodnost půdy. Vysoké zastoupení makroelementů má především kyslík, křemík, hliník, železo. Tyto prvky jsou v půdě zastoupeny převážně jako minerály (Šarapatka, 1996). Z hlediska půdních druhů tvoří půdu jílovité, hlinité a písčité částice. Tyto částice označujeme jako zrnitostní frakce a podle převahy částic určujeme různé půdní druhy. S půdním druhem souvisí hloubka půdy, která určuje mocnost půdního profilu (CENIA, 2013).

V současnosti je jedním z nejvýznamnějších problémů kontaminace životního prostředí, převážně pak půdy. Půdy jsou kontaminovány škodlivými sloučeninami – pesticidy, rizikovými kovy, výkaly ze zemědělské výroby a dalšími anorganickými a organickými látkami (Kozák et al., 2004). Rizikové kovy (například zinek, olovo, měď, rtuť aj.) působí toxicky už při nízkých koncentracích. Znečištěná půda může následně způsobit kontaminaci i dalších složek životního prostředí. Heterogenní systém půd je schopný do jisté míry odstraňovat mobilitu rizikových kovů. Mezi významné faktory podílející se na detoxifikaci rizikových anorganických kontaminantů (včetně rizikových kovů) patří hodnota pH půdy, přítomnost půdních mikroorganismů, dostačující množství kvalitní organické hmoty s velkým stupněm humifikace a minerální sorbenty (Makovníková et al., 2006).

## 3.2 Rizikové kovy

Rizikové kovy se do půdy uvolňují přirozeně z mateřské horniny v procesu pedogenézy. Antropogenními zdroji kontaminace půd je například hutnictví, spalování fosilních paliv, používání pesticidů, minerálních a organických hnojiv, čistírenské kaly a odpady z průmyslu či domácností (Makovníková et al., 2006). Mezi rizikové kovy patří kadmium, olovo, měď, zinek, rtuť, chrom a některé další.

### 3.2.1 Zinek

Zinek je jedním z nejběžnějších kovů a na Zemi se vyskytuje převážně ve sloučeninách – například ZnS (minerál sfalerit, blejno zinkové) či ZnCO<sub>3</sub> (kalamín, smithsonit). Četná naleziště se nachází v Kanadě, Austrálii a USA. Méně důležité jsou rudy franklinit a hemimorfit. Malé množství zinku můžeme najít ve formě vodorozpustných solí. Nejvíce rozpustný je chlorid zinečnatý, dusičnan zinečnatý a síran zinečnatý. Barva zinku je bílomodrá s vysokým leskem, je středně tvrdý, křehký a jednoduše tavitelný. Je vodičem elektrického proudu a má vysoký redukční potenciál. Je používán například k ochraně železa před korozi – spotřeba tvoří přibližně 35-40% jeho produkce nebo ke zhotovení elektrod v galvanických člancích. Antikorozi povlaky lze získat například elektrolytickým nanášením zinku, ponořením do roztaveného zinku, nástřikem kapalným kovem, nátěrem barvou, která obsahuje prášek ze zinku, nebo zahříváním práškovým zinkem. Nejznámější slitinou zinku je mosaz. Výroba zinku většinou začíná koncentrací rudy flotačními či sedimentačními technikami a pražením získaného koncentráту na oxid. Jako vedlejší produkt vzniká oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>) používaný k výrobě kyseliny sírové. Při elektrolytickém způsobu výroby se oxid zinečnatý rozpustí v kyselině sírové a z výluhu se cementací zinkovým prachem získává kadmium. Světová produkce je okolo 6 milionů tun ročně (Remy, 1972; Greenwood, Earnshaw, 1993; Richter, 2007). Zinek se do vzduchu, půdy a vody dostává vlivem důlní činnosti, rafinací zinku a olova nebo kadmia, spalováním uhlí a odpadů nebo v důsledku zhotovování oceli. Množství zinku v půdě se zvyšuje vlivem ukládání odpadů z továren a uhelného popílku z elektráren, následně se může při dešti dostávat z půdy do vody, kde se obvykle usazuje na dně. Malé množství rozpuštěné ve vodě zvyšuje její kyselost. Zinek může také zčásti pronikat do podzemních vod, například pod místy s nebezpečným odpadem (Havel, 2014).

### 3.2.2 Kadmium

Kadmium obvykle provází zinek v jeho rudách. Čisté sloučeniny jsou v přírodě dost neobvyklé. V minulosti se při přípravě kadmia využívalo zinkového prachu, který vznikl při hutnické výrobě zinku destilačním způsobem (Remy, 1972). Kadmium je bílý, tažný a měkký kov, rezistentní proti korozi – proto se využívá například jako ochrana železných konstrukcí, stabilizátor plastických materiálů nebo jako součást baterií. Vyrábí se frakční destilací nebo elektrolýzou ze zinečnatých rud. Sloučeniny kadmia jsou velmi jedovaté. Půdy jsou obvykle kadmii znečištěny vlivem hnojení. Také se v půdách ukládá z vody, kam se dostává z odpadních vod z domácností a průmyslu (Petrlík, Válek, 2014).

### 3.2.3 Měď

Měď je měkký a tažný kov načervenalé barvy často pokrytý zeleným malachitem. Malachitový nános je možný odstranit zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Má dobrou tepelnou i elektrickou vodivost. Je kovově lesklá a neštěpí se. Nejvíce se vyskytuje ve formě sulfidů – chalkopyrit, chalkosin. Obsah mědi klesá s hloubkou profilu díky biologické sorpci. Dle přístupnosti můžeme formy mědi dělit na výměnné, nevýměnné (těžce rozpustné soli mědi, měď vázaná v organických sloučeninách, měďnaté materiály) a vodorozpustné soli. V půdě se měď vyskytuje především v jejích povrchových vrstvách a váže se na organické látky. Vodorozpustná forma mědi je v půdě nejvíce pohyblivá. Rozpustnost a pohyblivost mědi se zvětšuje s klesajícím pH půdy. Vápnění půd způsobuje větší vazbu mědi v půdě (Richter, 2007; Hochleitner, 2015). Využívá se hlavně při výrobě elektrických vodičů a součástek, a je součástí přípravků proti houbám, virům a bakteriím nebo řasám. Používá se také na výrobu kabelů, elektromotorů nebo elektromagnetů. V životním prostředí se měď objevuje ve vzduchu ve formě tuhých částic nebo jako rozpuštěná v přírodních vodách. Měď se velmi dobře váže na tuhé částice v prostředí, a tím velmi snižuje svou toxicitu (Kleger, Válek, 2014).

### 3.2.4 Olovo

Olovo je lesklý, stříbrošedý kov, který se v přírodě vyskytuje zejména v galenitu (PbS). Není dobrým vodičem elektrického proudu, ale je schopno odolávat korozi. Objevuje se i v krystalových mřížkách draselných nerostů (slídy a živce),

protože má obdobný iontový poloměr jako draslík a křemík. Vytváří řadu různých minerálů, které jsou relativně špatně rozpustné ve vodě. Soli olova jsou obvykle málo rozpustné, a proto není olovo v půdě příliš pohyblivé. Je dobře vázáno na jílové minerály a humusové látky. Hromadí se hlavně v humusovém horizontu. Sorpce olova jílovými materiály je méně pevná než humusem. Olovo je rozpustné v kyselém prostředí a jeho rozpustnost se snižuje při zvyšování pH. Dochází k jeho srážení ve formě uhličitanu, hydroxidu a fosforečnanu. Obsah olova v půdách je často vyšší, než je stanovená hraniční hodnota směrnici Ministerstva zemědělství (Richter, 2004). Olovo je odolné proti rentgenovým a gama paprskům, využívá se při výrobě munice, pájek nebo vah a na výrobu olovených baterií. Půda je olovem znečištěná ze vzduchu, z domovních odpadů (skládek) a hnojiv s obsahem odpadních kalů, z průmyslové výroby, barev a olovnatého benzínu. V povrchové vrstvě se olovo váže na půdní částice. Orbou se dostává hlouběji do půdy (Havel et al., 2014).

### **3.2.5 Rtuť**

Rtuť patří mezi rizikové kovy a je vysoce toxická, tudíž se velmi podílí na znečišťování životního prostředí. Její koloběh je ovlivněn antropogenní činností a přírodními procesy. Mezi sloučeniny rtuti patří kolomel, sublimát a fulminát. Za normálních podmínek je tento kov tekutý a dochází k jeho částečnému odpařování. Rtuť je dobrým vodičem elektrického proudu, ale má špatnou tepelnou vodivost. Využívá se na výrobu průmyslových chemikálií, v elektronice a elektrotechnice. Dále existují zářivky nebo rtuťové lampy, které mají vyšší svítivost než normální žárovky s wolframovým vláknem. Elementární rtuť je využívána jako náplň teploměrů a tlakoměrů. Rtuť zůstává v prostředí dlouhou dobu, hlavně pokud se naváže na malé půdní částice. Ty pak zůstávají na povrchu sedimentů a půd, ale nepřecházejí do podzemních vod. Ve vodě se obvykle usazují na dně. Většina emisí rtuti je zapříčiněna činností člověka. Hlavním zdrojem je spalování fosilních paliv a odpadů, dále těžba a zpracování rud s jejím obsahem. Do půdy se nejvíce dostává z hnojiv, fungicidů a z komunálního odpadu (CENIA, © 2012; Arnika, ©2014).

### **3.3 Migrace kovů v půdním prostředí**

K migraci rizikových kovů dochází v půdě díky fyzikálním, chemickým a biologickým procesům mezi kovy a půdními komponenty. Měď i zinek jsou esenciální prvky pro faunu i flóru, nicméně při vysoké koncentraci v půdě působí toxicky. Kadmium je prvek toxický a jeho množství, které rostlina přijímá, záleží na vazbě kovu na půdní komponenty. Olovo rostliny přijímají pouze v nízkém množství. Zinek je nejpřístupnější v kyselých půdách s nízkým obsahem minerálů (Makovníková, et al., 2006). Hodnota pH má velký význam při posuzování mobility kovů v zemině a podzemní vodě. Pokud je hodnota pH podzemní vody neutrální, je možné, že ke kontaminaci z půdy nedojde. Pokud je ale pH podzemní vody nižší, začínají se přítomné kovy rozpouštět (Kubal et al., 2002).

### **3.4 Metody odstraňování kovů ze životního prostředí**

Existuje několik vhodných dekontaminačních metod. Při jejich výběru je nutné znát vertikální a horizontální profil kontaminantu a území, které chceme vyčistit. Podle typu média, které chceme dekontaminovat rozlišujeme: technologie pro zeminy, sedimenty a kaly; technologie pro podzemní vody, povrchové vody a průsaky; technologie pro vzdušné emise/odplyny (Kubal et al., 2002). S ohledem na zaměření této bakalářské práce bude pozornost věnována pouze technologiím pro zeminy, sedimenty a kaly.

#### **3.4.1 Metody remediace půd (technologie pro zeminy, sedimenty a kaly)**

Mezi technologie pro zeminy, sedimenty a kaly patří fyzikální/chemické metody – například venting, sanační čerpání, promývání/praní zeminy; termické metody – pyrolýza, spalování, dekontaminace horkým plynem; biologické metody – biodegradace, kompostování, landfarming (zemědělské zpracování), dále například vybagrování a uložení na skládku nebo přirozené zředění (snížení koncentrace) (Kubal et al., 2002).

## Bioremediace

Bioremediace je metodou biodegradace, která umožňuje odstranění kovů z kontaminovaného prostředí. Týká se veškerých procesů, které probíhají za pomoci bakterií, dalších mikroorganismů nebo vyšších organismů a vedou k rozkladu organických molekul. Může být prováděna dvěma základními způsoby - fertilizace a seeding (Kubal et al., 2002).

Fertilizace je metoda, která spočívá ve zrychlení už probíhajících pomalých biodegradčních procesů. Tyto procesy vykonává přirozeně se vyskytující mikroflóra. Seeding je metoda, při které dochází k obohacování znečištěného prostředí degradátory se známým katabolickým potenciálem. Nezbytné živiny a růstové faktory mohou (ale nemusí) být použity společně s těmito mikroorganismy. Touto metodou bývá bioremediace aplikována nejčastěji s mikroorganismy oddělenými z přirozeného prostředí (Horáková, 2006).

Proces in-situ bioremediace může probíhat buď přirozeně, nebo technicky urychleně. U přirozené bioremediace je intenzita činnosti přirozených mikroorganismů dost velká na to, aby nedocházelo k pohybu znečišťujících látek z jejich původního místa (Kubal et al., 2002). Technicky urychlená bioremediace je proces, kdy se do kontaminované zeminy zavádí akceptory elektronů (například kyslík), které v půdě cirkulují, živiny (například dusík) a další látky. Tyto látky pak společně urychlí růst mikroorganismů. Ex-situ bioremediace je proces, kdy dochází k vytěžení znečištěného materiálu a jeho úpravě. Mezi tyto postupy můžeme zahrnout kompostování, zemědělské zpracování, biologické ošetření suspenze tuhé fáze a některé další metody (Kubal et al., 2002).

## Venting

Venting je jednou z fyzikálně-chemických metod. Principem této technologie je odstraňování kontaminantu pomocí odčerpávání vzduchu z kontaminované zeminy. Odsávaný plyn obsahuje páry kontaminantu a jeho koncentrace v půdě tudíž klesá. Využitelnost této technologie je závislá na charakteristice půdy – propustnost vzduchu, textura, obsah vody, sorpční kapacita zeminy, hladina podzemních vod, teplota půdního vzduchu atd., a také na vlastnostech kontaminantu. Venting in-situ spočívá v tom, že se na znečištěném území vyhloubí



system většinou vertikálních odsávacích vrtů. Z nich je odstraňován vzduch, který je dále čištěn sorpcí na aktivní uhlí a katalytickým spalováním. Oproti standardní metodě ex-situ je v případě využití této metody možná dekontaminace bez finančně nákladného vytěžení a převozu znečištěného materiálu. Nevýhodou je horší možnost kontroly celého procesu. Venting ex-situ je v České republice méně častá metoda. V tomto případě je vytěžená půda položena na nadzemní potrubí. Síť potrubí je napojena na čerpadla, kterými dochází k odsávání plynu (vzduchu). Výhodou je, že proces není omezen podzemní vodou a je lépe kontrolovatelný. Air-sparing je další metodou ventingu, která je oproti klasickému systému ventovacích vrtů doplněna o určitý počet vtláčovacích vrtů (Kubal et al., 2002).

#### Promývání (praní zemin)

Promývání zemin je technologie, která se v České republice využívá minimálně. Někdy se používá pro zvýšení účinnosti bioremediační technologie. Principem této technologie je převedení kontaminantu z tuhé fáze do fáze kapalné. Do kapalné fáze jsou někdy přidávány chemikálie, aby došlo ke zvýšení účinnosti metody. Volba těchto činidel musí být provedena s opatrností a s ohledem na případné vedlejší účinky. O promývání se jedná tehdy, pokud je tato metoda použita v uspořádání in-situ. V případě ex-situ uspořádání je vhodnější použít termín praní půd. Při in-situ uspořádání je voda vtláčována do znečištěné zeminy pomocí zasakovacího systému nebo vtláčovacích vrtů. Dále je odvedena pomocí čerpacích vrtů. Proces ex-situ praní zahrnuje vytěžení a předúpravu znečištěné půdy, praní zeminy a extrakci (vyluhování) kontaminantů – tento proces je prováděn za usilovného míchání, oddělení fází, zpracování vyprané půdy a čištění oddělené kapalné fáze. Účinnost metody je ovlivňována předchozí úpravou zeminy (mechanická separace, kdy dojde k odstranění větších částic než 5-6 cm) a podmínkami praní (Kubal et al., 2002).

#### Přírozené snižování kontaminace

Přírozené snižování kontaminace je proces, ke kterému dochází běžně v životním prostředí bez antropogenního zásahu. Nejdůležitějšími ději jsou degradace, sorpce, těkání, disperze, chemická a biochemická stabilizace kontaminantů. Tato

metoda je nejlépe využitelná, jedná-li se o kontaminant, který je přírodním produktem (například ropné uhlovodíky, případně chrom) (Kubal et al., 2002).

### **3.4.2 Sorpce**

Sorpce je zvýšení koncentrace látky na fázovém rozhraní v porovnání s okolním prostředím. Její hlavní mechanismy dělíme na fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické, mechanické a biologické. Mechanická sorpce zahrnuje záchyt agregátů, koloidních částic, hrubě disperzních částic, sraženin, molekul a iontů. U fyzikální sorpce jsou důležité povrchové jevy (volná povrchová energie) na fázovém rozhraní. Je záporná či kladná. U chemické sorpce se tvoří málo rozpustné či nerozpustné sloučeniny, a dochází k mechanickému zachycování precipitátu (sraženiny – pevné látky, které vznikají v roztoku). K biologické sorpci dochází v zelených rostlinách pomocí půdních mikroorganismů. Fyzikálně-chemická neboli výměnná sorpce má pro půdu a rostliny nejdůležitější význam (Kozák et al., 2004).

### **3.4.3 Adsorpce a absorpce**

Adsorpce je jev, který nastává v okamžiku, kdy se povrch pevné látky dostane do kontaktu s plynem nebo kapalinou. Je to fyzikálně-chemický jev, u kterého se mění hustota nebo koncentrace komponent u mezifázového rozhraní. V některých případech je adsorpce provázena absorpcí. Absorpcí rozumíme procesy, při kterých se části plynné směsi separují podle jejich odlišné rozpustnosti v absorbentu (vhodná kapalina) (Bina, Keilová, 1976). Pokud je proces adsorpce doprovázen procesem absorpce, jedná se proces sorpce. Adsorpci dělíme na dva druhy: fyzikální (fyzisorpci) a chemickou (chemisorpci), a to podle síly, která adsorpční jev způsobuje. U fyzikální adsorpce tyto síly nazýváme jako van der Waalsovy. Tyto síly jsou totožného druhu jako síly, které způsobují kondenzaci páry či výskyt kondenzovaného stavu látek. Chemická adsorpce je popsána jako nevratný děj a je odkázána na reaktivitu adsorptivu (látky, které se zachycuje/adsorbují) a míst na povrchu adsorbentu (látky zachycující/adsorbující na svůj povrch určité množství odlišných látek). Fyzisorpce nastává pokaždé, když se dostane adsorptiv na povrch adsorbentu (po zachycení se už jedná o adsorbát). Adsorpční teplo (teplo uvolněné při adsorpci) je u fyzikální adsorpce nízké, je to přibližně 1-3násobek kondenzačního tepla. U chemické adsorpce je toto

teplo vysoké, 5krát větší než kondenzační teplo (Bulánek, 2014). Proces adsorpce má významný vliv na mobilitu kovů v půdním prostředí, například oxidy a hydroxidy železa jsou důležitým adsorpčním materiálem v půdách a sedimentech (Scheytt et al., 2004; Yu, Bi, 2015), protože mohou na svém povrchu zachytit celou řadu kovů, a tím snížit jejich možné uvolnění do složek životního prostředí (Schwertmann, Latham, 1986; Schwertmann, 1988; Zhao et al., 2017).

#### **3.4.4 Iontová výměna**

Iontová výměna se rovněž řadí mezi sorpční mechanismy, a je často uváděna jako jeden z typů adsorpce. Typ a velikost náboje iontů jsou základní parametry, které určují adsorpční schopnost, a tím mobilitu, v systému zemina – podzemní voda. Většina kovů (s výjimkou rtuti) se v přírodě vyskytuje ve formě kationtu, nebo aniontu (Kubal et al., 2002). Význam nábojů půdních koloidů (sekundární jílové minerály, hydratované oxidy železa a hliníku, humus) souvisí se schopností přitahovat ionty s opačným nábojem. Množství kationtů v půdním roztoku značně ovlivňuje adsorpci. V kyselých půdách převažuje adsorpce vodíkového a hliníkového kationtu, jelikož je koncentrace těchto kationtů v půdním roztoku velká. Při neutrálním pH je koncentrace těchto kationtů nízká, tudíž i adsorpce je nižší. Se zvyšujícím se pH půdy záporný náboj roste a kladný klesá, což pozitivně ovlivňuje záchyt kationtů rizikových kovů. Naopak pozitivní náboje způsobují adsorpci aniontů. Ty je pak možné vyměnit za jiné anionty, stejně tak jako u kationtů při negativních nábojích. Čím větší je mocnost aniontu, tím více je adsorbován půdou. U některých aniontů (např. dusičnanů) je adsorpce nízká nebo se můžeme setkat i s negativní adsorpcí. Je to způsobeno jejich sníženou koncentrací na povrchu koloidních částic, a naopak vysokou koncentrací v půdním roztoku. Dochází pak k jejich odpuzování záporným nábojem koloidů a k adsorpci vody. Půda poté jednostranně poutá vodu. Tyto úkazy mají vliv na množství vody v půdách (Šarapatka, 2014).

#### **3.4.5 Materiály používané k sorpci kovů**

Mezi velmi účinné materiály, které lze využít k dekontaminaci půd (stabilizaci kontaminantů), patří (oxo)hydroxidy železa (Zhang, 2003).

Mezi hlavní typy (oxo)hydroxidů železa patří například goethit, ferihydrít, lepidokrokít, hematit aj. Hematit neboli krevet se tvoří hlavně v teplých klimatických oblastech například v tropech nebo subtropích (Sposito, 2008). Je to krystalický minerál červené až červenohnědé barvy. Má kovový lesk a krystaly bývají hojnoploché. Lepidokrokít je minerál tmavě červené až červeno hnědé barvy. Má polokovový diamantový lesk. Je velmi podobný goethitu (Vávra et al., 2012). Oxidy železa jsou účinná a levná činidla pro snížení mobility kovů a metaloidů v kontaminovaných půdách (Kumpiene et al., 2006). Ferihydrít a goethit budou podrobněji popsány v kapitolách 5 a 6.

Oxidy manganu jsou další důležitou skupinou sekundárních minerálů, které se běžně vyskytují v půdách. Většina těchto oxidů je amorfní (Post, 1999; Essington, 2004; Sparks, 2003). Oxidy manganu jsou mnohem účinnější při adsorbování některých kovů, zejména olova, ve srovnání s oxidy železa, hlavně kvůli jejich velkým specifickým povrchům a nízkému  $pH_{ZPC}$ , což je hodnota, která ovlivňuje povrchový náboj pevných materiálů v půdním prostředí na základě hodnoty pH a pro oxidy manganu je často negativní. To podporuje záchyt kationtů kovů (Stumm, Morgan, 1996; Feng et al., 2007; Michálková et al., 2016a). Nicméně oxidy železa se v půdě vyskytují hojněji než oxidy manganu. Existuje pouze několik málo studií, které se týkají oxidů manganu jako stabilizačních činidel. Některé z nich popisují oxidy manganu jako možná stabilizující činidla pro kadmium, olovo a zinek v kontaminovaných půdách, dokonce i v těch s nízkým pH (Hettiarachchi et al., 2000; Hettiarachchi, Pierzynski, 2002; Michálková et al., 2016b). Oxidy manganu ale nejsou příliš vhodné pro stabilizaci chromu, a to kvůli jejich silným oxidačním vlastnostem (Kumpiene et al., 2008).

Mezi nejdůležitější oxidy hliníku vyskytující se v půdách a potenciálně použitelné pro metody sanace půdy jsou například gibbsit, boehmit, diaspor aj. Gibbsit patří mezi nejběžnější hliníkový hydroxid vyskytující se obzvlášť ve velmi zvětralých a kyselých půdách. V běžných půdních podmínkách má jeho povrch kladný náboj, který přitahuje anionty. Jiné sekundární oxidy hliníku, jako je boehmit, jsou méně obvyklé (Essington, 2004; Sposito, 2008). I přesto, že jsou oxidy hliníku důležitými materiály pro sorpci kovů, informace o jejich použití jako stabilizační činidla jsou nedostatečné (Sarkar et al., 2007; Hovsepyan, Bonzongo, 2009; Komárek et al., 2013).

### 3.5 Ferihydrit

Ferihydrit je minerál obsahující ve své struktuře železo. V půdě se vyskytuje v podobě hydroxidu a je velmi chemicky aktivní. Struktura ferihydritu je tvořena oktaedrickými a tetraedrickými mřížkami. Železo je z 10 - 20 % koncentrováno v oktaedrické mřížce. Přítomnost železa v tetraedrické mřížce ovlivňuje povrchové vlastnosti tohoto minerálu. Chemicky čistý ferihydrit se v půdě téměř nevyskytuje. Ferihydrit obvykle obsahuje příměsi oxidů a hliníkových kationtů. Hliníkové kationty nahrazují železité a snižují velikost minerálních částic. Ferihydrit obsahující hliník je odolnější vůči redukčnímu rozpouštění než chemicky čistý ferihydrit. Slabě krystalizované nanočástice ferihydritu adsorbují kationty a anionty, čímž snižují jejich pohyblivost v půdě a zároveň poskytují množství železa pro redukci bakterií (Ekstrom et al., 2010; Vodyanitskii, Shoba, 2016).

### 3.6 Goethit

Goethit je žlutý, hnědý až skoro černý minerál. Je kovově lesklý až matný. Jeho štěpnost je zřetelná jen na dobrých krystalech. Jeho tvrdost je 5-5,5, je křehký a dobře se štěpí. Tvoří ho jehlicovité, prizmatické a dlouze tabulkovité krystaly. Je po světě velice rozšířen. Strukturou patří mezi (oxo)hydroxidy železa. Vyskytuje se v dutinách sopečných hornin. Po hematitu je nejčastěji vyskytující se sloučeninou železa v přírodě. Je běžnou složkou lateritických půd (Laveuf, Cornu, 2009; Dutrizac, Soriano, 2018). Precipitace goethitu je účinná metoda pro odstraňování železa z roztoků. Bývá použit jako modelový adsorbent pro zkoumání adsorpce (Lin et al., 2012; Zhao et al., 2011, 2017). Je stabilní téměř u všech typů půdy s vyššími výskyty v chladném a vlhkém klimatickém prostředí (Sposito, 2008). Výzkumem bylo zjištěno, že je výskyt goethitu ovlivněn hodnotou pH prostředí, tzn. jeho zastoupení v prostředí je významnější, pokud je hodnota pH vyšší než 6 (Frankovská, et al., 2010).

### 3.7 Huminové látky

Huminové látky (Tab. č. 1) patří mezi dusíkaté organické sloučeniny s vysokou molekulární hmotností, které jsou hnědě nebo černě zbarvené. Jsou rozpustné v louzích a v roztocích zásaditých solí. Podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností můžeme tyto látky rozdělit na huminy, humusové uhlí a humusové kyseliny

(fulvokyseliny, huminové kyseliny, hmatomelanové kyseliny). Tyto skupiny se odlišují molekulovou hmotností, kyselostí, rozpustností v rozpouštědlech, komplexačními schopnostmi, ale jsou si strukturně podobné. Huminové kyseliny jsou rozpustné v zásadách, ale naopak nejsou rozpustné v kyselinách. Při hodnotě pH 1 se z roztoku sráží. Fulvokyseliny jsou v kyselinách i zásadách rozpustné a při hodnotě pH 1 zůstávají v rozpuštěné formě. V půdách je nalezneme ve formě solí s různými kationty – těmto solím říkáme humáty. Odolnost kyselin vůči rozkladu je střední. Huminy mají tmavou barvu, v porovnání s dalšími složkami humusu v půdě jsou výrazně tmavší. Humusové uhlí je tmavá zuhelnatělá hmota a jedná se o vývojově nejstarší složku organického půdního materiálu. Humusové uhlí je bohaté na uhlík a dusík. Část huminových kyselin, které jsou rozpustné v alkoholu, se nazývají hematomelanové kyseliny (Pivokonský et al., 2010; Šarapatka, 2014).

Tab. č. 1: Rozdělení huminových látek a jejich barvy.

Fulvokyseliny		Huminové kyseliny		Humin
Světle žlutá	Žluto-hnědá	Tmavě hnědá	Šedo-černá	černá

### 3.8 Studium mechanismu adsorpce

Studium mechanismu adsorpce kovů lze provést buď pomocí modelování adsorpčních procesů (adsorpční kinetika, izotermy, hrany), nebo pomocí analýz pevné fáze (spektroskopické a mikroskopické techniky). Vhodné je metody kombinovat, aby byl získán celkový přehled o dané problematice (Hudcová et al., 2017, 2018). Významný vliv na průběh a mechanismus adsorpce má hodnota pH půd a sedimentů (platí i pro vodné prostředí), protože hodnota pH je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících chemii/biochemii systému – například chování kovů a metaloidů, rozpuštění a srážení různých minerálních a organických fází apod. Protože aktivita vodíkového kationtu  $H^+$  je rozhodující pro chemické/biochemické procesy, považuje se za hlavní chemickou proměnnou, a je definována jako záporný logaritmus aktivity iontů  $H^+$  ( $pH = -\log [H^+]$ ) (Komárek et al., 2014).

### 3.8.1 Kinetické experimenty

Prvním krokem při studiu adsorpčního mechanismu jsou kinetické experimenty a jejich následné modelování pomocí vhodných modelů. Výsledkem je získání závislosti adsorbovaného množství na čase. Výsledné parametry z kinetických modelů jsou nezbytným krokem k následnému vytvoření adsorpčních izoterm, jelikož pro jejich sestavení je nutné znát dobu potřebnou ke stanovení adsorpční rovnováhy – bod, ve kterém nedochází k žádné další adsorpci. Kromě adsorbovaného množství umožňují kinetické experimenty stanovit i velikost jednotlivých rychlostních konstant, a tím zhodnotit rychlost adsorpce (Hudcová et al., 2017). Nejčastěji jsou využity modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu, které jsou dále uvedeny.

Kinetika pseudo-prvního řádu je stanovena pomocí rovnice:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Kde  $q_t$  a  $q_e$  (mg/g) představují adsorbované množství v čase  $t$  (min) a v rovnovážném čase a konstanta  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) je koeficient rychlosti pseudo-prvního řádu.

Kinetika pseudo-druhého řádu je dána rovnicí:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t)$$

Kde  $q_t$  a  $q_e$  (mg/g) odpovídají adsorbovanému množství v čase  $t$  (min) a v rovnovážném čase a konstanta  $k_2$  [g/(mg min)] je koeficient rychlosti pseudo-druhého řádu (Gupta, Bhattacharyya, 2011; Simonin, 2016).

### 3.8.2 Rovnovážné experimenty

Adsorpce iontů či molekul bývá nejčastěji znázorněna adsorpčními izotermami. Konstrukce izotermických modelů byla původně navržena pro popis adsorpce plynů na různém povrchu. V současné době jsou velmi využívaným nástrojem pro popis adsorpce organických i anorganických sloučenin na různých pevných materiálech. Adsorpční izotermy se stanovují při konstantní teplotě a popisují její vývoj s měnící se koncentrací adsorbátu (Komárek et al., 2014). Adsorpční izotermy lze následně modelovat pomocí řady modelů, které umožní získání parametrů popisujících základní adsorpční mechanismus. Nejčastěji je pro popis rovnovážných experimentů používán Freundlichův a Langmuirův model adsorpční izotermy.

Nelineární forma Langmuirovy rovnice je dána:

$$q_e = q_{max} K_{LC} c_e / (1 + K_{LC} c_e)$$

Kde  $c_e$  a  $q_e$  odpovídají rovnovážné koncentraci v roztoku (mg/l) a rovnovážnému adsorbovanému množství (mg/g). Parametry  $q_{max}$  a  $K_L$  jsou maximální adsorpční kapacita a Langmuirova konstanta vztažená na afinitu adsorbátu (l/mg).

Nelineární forma Freundlichovi rovnice zní:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

Kde  $c_e$  a  $q_e$  jsou hodnoty rovnovážné koncentrace v roztoku (mg/l) a rovnovážné adsorbované množství (mg/g). Parametry  $K_F$  a  $n$  jsou Freundlichova konstanta [(mg/g)(l/mg)<sup>1/n</sup>] a bezrozměrná konstanta popisující vliv povrchové heterogenity na adsorpční proces. Nevýhodou tohoto modelu je, že nelze zjistit adsorpční maximum (Foo, Hameed, 2010).

### 3.8.3 Další možnosti studia mechanismu

Ke stanovení celkového mechanismu adsorpce kovů (případně i jiných mechanismů) na pevné materiály je nezbytné kombinovat modelový přístup s dalšími metodami, mezi které patří například detailní analýza pevné fáze po procesu adsorpce. Mezi vhodné techniky patří různé typy spektroskopických (rentgenová difraktometrie, infračervená spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie) a mikroskopických (rastrovací a transmisní elektronová mikroskopie) technik. Obecně se rentgenová difraktometrie používá k identifikaci látek, infračervená spektroskopie k popisu funkčních skupin, rentgenová fotoelektronová spektroskopie k popisu povrchu (adsorbovaných látek) a mikroskopické metody k popisu morfologie a chemického složení materiálů (Hudcová et al., 2018). Princip jednotlivých metod je uveden v následujících kapitolách.

#### Rentgenová difraktometrie (XRD)

Rentgenová difraktometrie je rychlá a velmi používaná metoda pro identifikaci krystalických fází ve velkých, často vícefázových, vzorcích. Analyzovaným materiálem může být monokrystal nebo prášek. Vzorky musí být



jemné a dobře homogenizované. Analyzovaný prášek je upevněn na speciálním držáku. Tato metoda je založena na interakci pevných látek s rentgenovým zářením. Vlnová délka tohoto záření je od 0,01 do 4,5 nm. Záření se vyznačuje dualistickým chováním, má korpuskulární i vlnové vlastnosti, stejně jako jiná elektromagnetická záření. Rentgenové záření vzniká během prudkého zabrzdění elektronů. V laboratořích je zdrojem rentgenového záření většinou rentgenka neboli rentgenová lampa, kde jsou elektrony, za pomoci vysokého napětí vzniklé termoemisi z nepřímo žhavené wolframovy katody, urychlovány na anodu. Při dopadu na anodu většina elektronů ztrácí svoji energii – ta je přeměňována na teplo. Z tohoto důvodu je nutné anodu chladit tekoucí vodou. Obvykle se používají kovy jako měď, železo, chrom aj. Jen u malého množství elektronů dochází k přeměně na rentgenové záření. To je tvořeno dvěma složkami – spojitým neboli brzdovým zářením a charakteristickým zářením. Spojité záření vzniká na anodě při zbrzdění elektronů. To vede ke snížení jejich energie a vznikají fotony s různou vlnovou délkou. Charakteristické záření vzniká, pokud elektron, který dopadne na atom, má dostatečně velkou energii, aby vyrazil elektron z vnitřní vrstvy elektronového obalu. Na volné místo potom přeskočí elektron z vyšší hladiny a rozdíl energie se projeví jako rentgenové záření. Při dopadu záření na látku dochází k jeho absorpci. Pokud rentgenové záření dopadá na krystal, dochází k rozptylu záření a jeho následné difrakci. Difrakci můžeme označit jako odraz rentgenového záření na rovinách krystalové mřížky – roviny nazýváme jako krystalografické indexy. Kvalitativní analýza spočívá v porovnání difraktogramů se standartní databází krystalických fází a sloučenin. Pomocí speciálního softwaru lze provést polo-kvantitativní nebo kvantitativní analýzu. Kvantitativní metody založené na XRD mají omezenou procentuální přesnost (Komárek, 2014; Kolektiv autorů, 2012).

### Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie patří mezi spektrální nedestruktivní techniky, které se zabývají zjišťováním chemického složení látek. Infračervená část elektromagnetického záření působí na zkoumaný vzorek a výsledkem měření je absorpční spektrum v závislosti na vlnové délce. Nejvíce využívána je v anorganické a organické chemii, ve výzkumu, v průmyslu, ve farmacii, ve forenzní chemii, v kontrole potravin atd. Podstatou této metody je vzájemné působení infračerveného

záření a zkoumané látky, kdy hmota může pohltit foton (elementární částice zprostředkující elektromagnetickou interakci, značí se většinou řeckým písmenem gama) o určité energii. V molekule je každý atom nebo skupina atomů schopna vibrovat kolem své rovnovážné pozice. Počet opakování těchto vibrací v daném časovém úseku je závislý na síle vazeb částic a na jejich vzájemném uspořádání. Pro měření infračervených spekter se používají infračervené spektrometry, které se rozdělují do 3 skupin: disperzní spektrometry, nedisperzní spektrometry a infračervené spektrometry s Fourierovou transformací. Někdy bývá tato metoda označována jako vibrační spektroskopie. Je to proto, že energie z elektromagnetického záření (1-150 kJ) vyvolává v látce změny vibračních a rotačních energetických stavů molekul. K vibraci molekul dochází při teplotách nad absolutní nulou. Vibrace molekul můžeme dělit na vibrace valenční a deformační. Při valenčních vibracích se mění hlavně délka vazby mezi atomy. Při deformačních vibracích se mění hlavně úhly mezi vazbami. Při normální vibraci vibrují všechny atomy a molekuly při stejném vlnočtu. Těžiště molekuly se v tomto případě nemění (Novotná et al. 2011; Kolektiv autorů, 2012).

### Elektronová mikroskopie rastrovací (SEM) a transmisní (TEM)

Mikroskop je přístroj, který používáme pro pozorování úkazů (struktura materiálu nebo různých buněk), které nejsou pouhým okem viditelné. Lidské oko je schopno vidět detail předmětu pouze tehdy, je-li zorný úhel (číselné vyjádření zorného pole) větší než 1'. Mikroskopy rozdělujeme na elektronové a optické. Rozdíl elektronového mikroskopu oproti klasickému je v tom, že u elektronových mikroskopů je využíván svazek elektronů fokusovaný pomocí magnetů, kdežto u klasického mikroskopu se využívá světlo fokusované pomocí čoček. Elektronové mikroskopy se dělí na dva druhy: transmisní elektronový mikroskop (TEM) a rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM). Elektronová mikroskopie se využívá například v lékařství při studiu bakterií a virů, dále při vývoji čipů a polovodičových materiálů.

U transmisního elektronového mikroskopu se viditelný obraz vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prošly daným vzorkem nebo ve vzorku difraktovaly. Kovová katoda je zdrojem proudu elektronů. Tento proud

prochází přes tzv. elektronovou čočku. Čočka je tvořena elektrickým polem zvláštního kondenzátoru, nebo magnetickým polem cívkou. Tato čočka směřuje elektrony na pozorovaný objekt, který musí být velmi tenký, aby nepohlcoval elektrony. Proud elektronů pak prochází objektivem a tvoří elektronový obraz. Část obrazu se pomocí projektivu znovu zvětší a konečný obraz promítá buď na stínítko pokryté luminoforem, nebo se zachytí na fotografické desce či filmu. Všechny části elektronového mikroskopu musí být umístěny ve vzduchotěsné válcové nádobě s vakuem, aby nebyl proud elektronů zeslaben. Rastrovací elektronový mikroskop funguje tak, že na objekt dopadá tenký svazek elektronů, který postupně dopadá na všechna jeho místa. Odražený paprsek se mění na viditelný obraz. Existují 4 skupiny elektronů, které opouštějí povrch zkoumaného vzorku: zpětně odražené elektrony, augerovy elektrony, primární a sekundární elektrony. Objekt může být tlustý 2-3 cm, dlouhý 15 cm a musí být dobře pokoven.

Největší výhodou elektronové mikroskopie je, že dochází k velmi velkému zvětšení (v řádech až 1 000 000). Výhodou elektronových mikroskopů také je, že pohyb svazku elektronů je možné řídit přes počítač a je schopen podat informaci o topografii vzorku i materiálovém složení. Nevýhodou transmisního mikroskopu je, že objekt musí být velmi tenký a musí být umístěn ve vakuovém válci, takže není možné pozorovat živé organismy. Obecně nevýhodné je využití velkého prostoru a vysoká pořizovací cena (Nebesářová, 2001).

#### Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Základem této techniky je proces fotoelektronové a sekundární elektronové emise. K měření se používají spektrometry, které mají dvě části: primární zdroj a analyzátor elektronů. Je nutné pracovat v podmínkách s nízkým tlakem neboli v podmínkách ultra-vysokého vakuu. Je to důležité pro udržení čistých povrchů konkrétních vzorků a vyloučení vlivu adsorpce plynů po dobu měření. Tato metoda je poměrně cenově náročná (KEVF, 2004).

## 4. Experimentální část

### 4.1 Metodika

Před každým experimentem byly připraveny roztoky s využitím příslušné chemikálie (dusičnan zinečnatý;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o požadované koncentraci, která se lišila v závislosti na typu experimentu a demineralizované vody. Jednotlivé roztoky byly připraveny v požadovém elektrolytu, kterým byl 0,01 M dusičnan sodný ( $\text{NaNO}_3$ ). Na základě vypočteného množství zinku a dusičnanu sodného pomocí rovnice:  $m = c \cdot V \cdot M$ , kde  $m$  odpovídá hmotnosti navážky rozpuštěné látky (g),  $c$  je rovno koncentraci rozpuštěné látky (mol/l),  $M$  je rovno molární hmotnosti rozpuštěné látky (g/mol) a  $V$  je rovno objemu roztoku (l), bylo na analytických vahách naváženo příslušné množství obou látek. Pomocí trychtýře a stříčky, která rovněž obsahovala požadový elektrolyt o koncentraci 0,01 M, byly pevné látky důkladně převedeny do odměrné baňky (eliminace zbytkového materiálu na lodičce). Baňka byla doplněna pomocí 0,01 M elektrolytu po risku a roztok byl promíchán. Dále bylo nutné před každým experimentem nakalibrovat pH sondy pomocí roztoků pufrů o různých hodnotách pH. Na analytických vahách byl následně navážen sorpční materiál, kterým byl v případě této bakalářské práce ferihydrit, goethit a huminové látky. Tyto materiály jsou standardně využívány v Laboratoři environmentální geochemie na FŽP k sorpčním a jiným experimentům. Navážky byly voleny tak, aby byl ve všech adsorpčních experimentech dosažen poměr pevné/kapalné fáze byl 2 g/l. Po celou dobu bylo pH upravováno pomocí kyseliny dusičné  $\text{HNO}_3$  o koncentracích 0,1 M, 0,01 M a hydroxidu sodného  $\text{NaOH}$  v koncentracích taktéž 0,1 M a 0,01 M.

První částí experimentu byla kinetika sorpce, kdy byl do připraveného roztoku o koncentraci zinku  $\approx 7 \text{ mg/l}$  (0,1 mM) přidán příslušný sorbent a vzniklá směs byla míchána na magnetickém míchadle o rychlosti 550 rpm, aby byl všechný pevný podíl ve vznosu. V daných časových intervalech (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 a 180 min) byly odebírány vzorky pomocí automatické pipety o objemu 10 ml. Ty byly následně převedeny do stříkačky s filtrem o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Následně byly odebrané vzorky přefiltrovány do zkumavek. Aby mohl být stanoven obsah kovů v roztoku, byly odebrané vzorky měřeny pomocí optické emisní spektrometrie

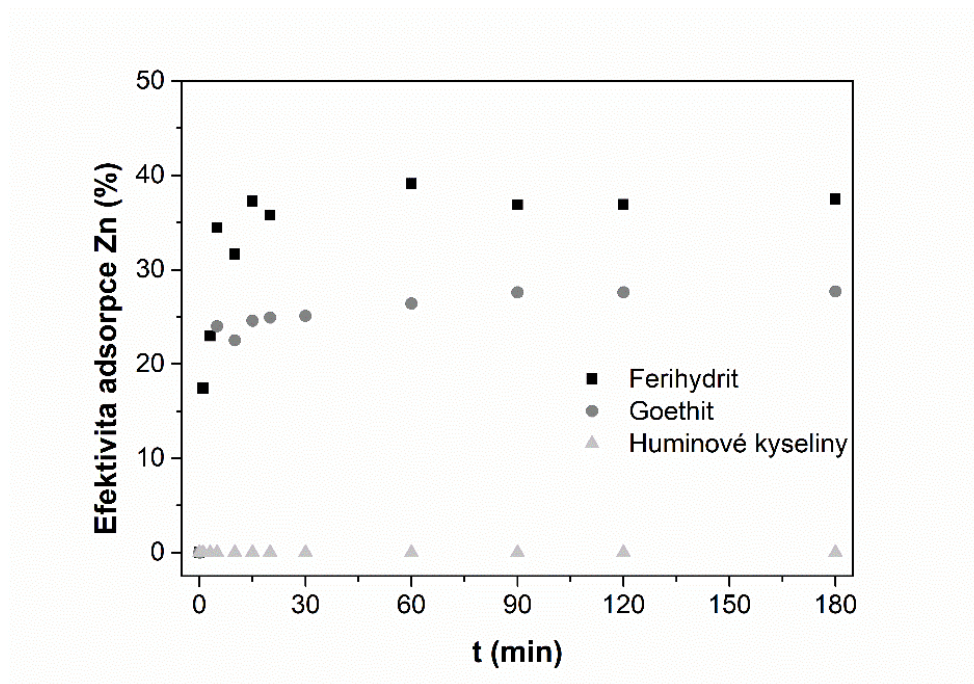
s indukčně vázaným plazmatem, který je součástí vybavení Laboratoře environmentální geochemie na FŽP (ICP–OES; Agilent Technologies 720 Series). Adsorbované množství kovu bylo vypočteno jako rozdíl koncentrací zinku v roztoku před experimentem (pozadí) a po experimentu. Výsledná data byla modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu v programu Origin 9.0. Vzorce těchto modelů jsou uvedeny v předchozí kapitole (kapitola 3.8.1 Kinetické experimenty) včetně vysvětlení jednotlivých konstant a parametrů.

Následně byly provedeny rovnovážné adsorpční experimenty, kdy byly opět přidány navážené materiály do připravených roztoků, avšak v tomto případě byly koncentrace jednotlivých roztoků v rozmezí 1-142 mg/l. Tato směs byla intenzivně míchána pomocí orbitálního míchadla (250 rpm) po dobu 3 hodin při konstantní hodnotě pH. Tato doba byla určena z výsledků kinetických experimentů. Odběry i výpočet adsorbovaného množství probíhaly stejným způsobem jako u kinetických experimentů. Výsledná data byla modelována pomocí nelineární formy Freundlichova a Langmuirova modelu v programu Origin 9.0. Tyto rovnice jsou rovněž uvedeny v předchozí kapitole (kapitola 3.8.2 Rovnovážné experimenty) včetně vysvětlení jednotlivých konstant a parametrů.

## **4.2 Výsledky**

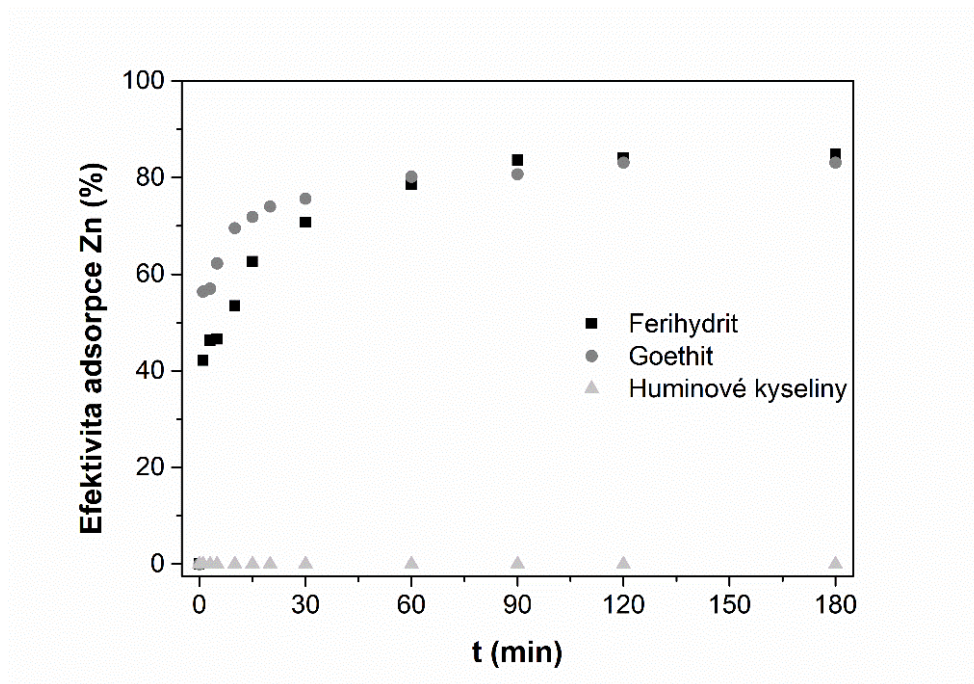
### Efektivita adsorpce

Pro zhodnocení základního průběhu kinetických experimentů byla vynesena závislost adsorbovaného množství zinku (%) na čase, tzv., efektivita adsorpce. Výsledky pro ferihydrít a goethit při pH 5,5 jsou uvedeny na Obr. č. 1. Při pH 5,5 došlo k ustálení rovnováhy u ferihydrítu a goethitu přibližně po 60 minutách, kdy u ferihydrítu dosahovala efektivita adsorpce přibližně 40%. Na druhou stranu, u goethitu byla efektivita podstatně nižší, a to okolo 25%. U huminových kyselin nebyla patrná žádná adsorpce zinku, tzn. po celou dobu experimentu dosahovala efektivita 0%.



Obr. č. 1: Efektivita adsorpce zinku na ferihydrit, goethit a huminové látky při pH 5,5.

Výsledky efektivity adsorpce zinku při pH 6,5 na ferihydrit a goethit jsou uvedeny na Obr. č. 2. V porovnání s efektivitou při pH 5,5 byla efektivita při pH 6,5 podstatně vyšší. Na druhou stranu, k ustálení rovnováhy došlo u ferihydritu přibližně až po 90 minutách. U goethitu došlo k ustálení rovnováhy ve srovnatelném čase jako při pH 5,5, a to přibližně po 60 minutách. U ferihydritu dosahovala efektivita adsorpce nejvýše přibližně 80%. Na rozdíl od významných rozdílů mezi jednotlivými adsorbenty při pH 5,5, byla u goethitu adsorpční efektivita při hodnotě pH 6,5 jen nepatrně nižší, také okolo 80%. U huminových kyselin nebyla opět zjištěna žádná reakce.



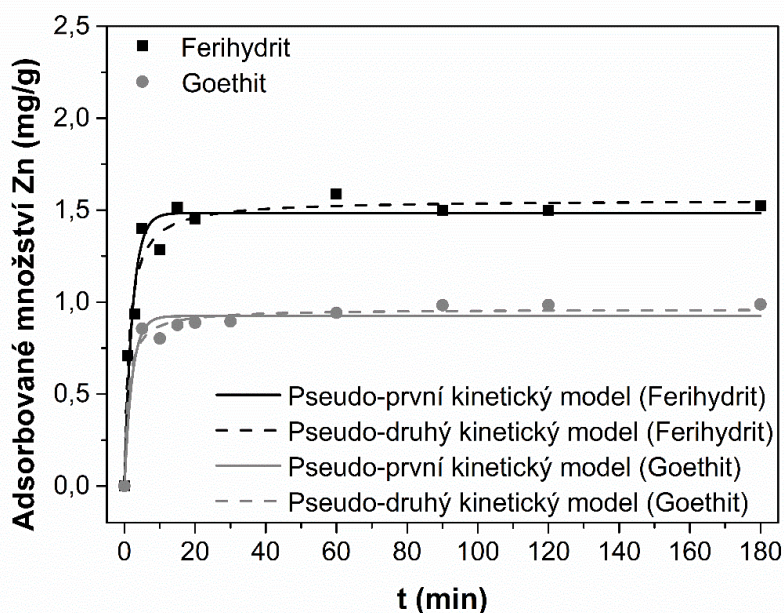
Obr. č. 2: Efektivita adsorpce zinku na ferihydrit, goethit a huminové látky při pH 6,5.

Na základě získaných výsledků bylo provedeno porovnání výsledků efektivity adsorpce zinku při pH 5,5 a 6,5. Z výše uvedených výsledků bylo zjištěno, že při pH 5,5 je efektivita adsorpce zinku podstatně nižší, než při pH 6,5. Nejvyšší efektivitu při pH 5,5 dosahoval ferihydrit, jehož efektivita byla ještě významně (skoro dvojnásobně) vylepšena při pH 6,5. Naopak u goethitu byla při pH 5,5 dosažena skoro dvojnásobně nižší efektivita, než u ferihydritu při stejné hodnotě pH, avšak při pH 6,5 došlo k významnému zvýšení efektivity goethitu a rozdíl oproti ferihydritu byl jen nepatrný. Huminové látky neprokazovaly žádnou efektivitu ani v jednom případě.

#### Výsledky modelování kinetiky adsorpce

Výsledky kinetických experimentů zinku na ferihydrit a goethit (huminové látky byly vynechány z důvodů nulové adsorpce) při obou hodnotách pH byly dále posouzeny na základě modelování průběhu kinetiky adsorpce. Výsledky kinetiky adsorpce při pH 5,5 jsou uvedeny na Obr. č. 3 a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. č. 2. Z níže uvedených výsledků je patrné, že při pH 5,5 byl jak u ferihydritu, tak i u goethitu, více odpovídajícím modelem (s ohledem na experimentální data získaná v rámci této bakalářské práce) pseudo-druhý kinetický

řád. Nejvyšší hodnota korelačního koeficientu byla zjištěna u pseudo-druhého řádu u goethitu, tzn. experimentální data nejlépe odpovídala danému modelu. Rychlostní konstanty obou modelů dosahovaly v případě ferihydritu přibližně stejných hodnot. U goethitu byla naopak rychlostní konstanta při tomto pH u pseudo-prvního řádu významně nižší, než u pseudo-druhého řádu. Pokud bychom porovnávali rychlostní konstanty obou materiálů mezi sebou při stejném pH, zjistili bychom, že u pseudo-prvního řádu byla rychlostní konstanta nepatrně větší u goethitu než u ferihydritu. V případě pseudo-druhého řádu tomu bylo stejně. U ferihydritu i goethitu bylo zjištěno vyšší adsorbované množství získané modelem pseudo-druhého řádu. Pokud porovnáme adsorbovaná množství u obou materiálů zjistíme, že goethit má tyto hodnoty podstatně nižší než ferihydrít, což již bylo zmíněno efektivity adsorpce.



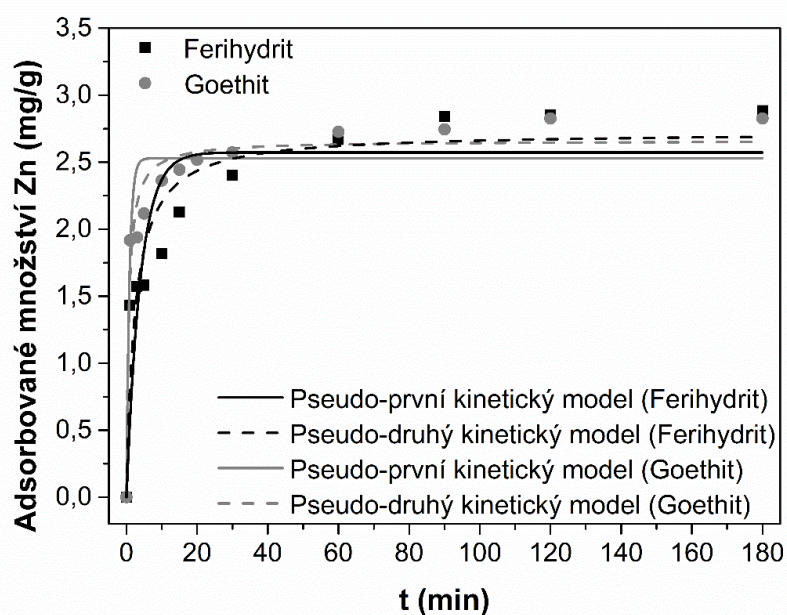
Obr. č. 3: Kinetika adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu.



Tab. č. 2: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu na popis experimentálních dat adsorpce zinku na ferihydrit a goethit při pH 5,5.

pH 5,5	parametry	Ferihydrit	Goethit
Pseudo-první řád	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	1,520	0,990
	$q_e$ (mg/g)	1,484	0,924
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,448	0,462
	$R^2$	0,949	0,959
Pseudo-druhý řád	$q_e$ (mg/g)	1,556	0,962
	$k_2$ [g/(mg min)]	0,492	0,987
	$R^2$	0,966	0,980

Výsledky kinetiky adsorpce zinku na ferihydrit a goethit při pH 6,5 jsou uvedeny na Obr. č. 4 a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. č. 3. Při vyšším pH 6,5 byl k experimentálním datům rovněž přesnější pseudo-druhý řád. U ferihydritu byl korelační koeficient nižší než u goethitu. Na druhou stranu byly hodnoty korelačních koeficientů ve všech případech nižší než při pH 5,5. Rychlostní konstanta v případě pseudo-prvního řádu byla u ferihydritu i goethitu vyšší než u pseudo-druhého řádu. S ohledem na korelační koeficienty by však měly konstanty pro pseudo-druhý řád více odpovídat experimentálním datům. Adsorbované množství získané z modelů bylo u ferihydritu i goethitu v případě pseudo-prvního řádu nižší než u pseudo-druhého řádu. Pokud bychom porovnávali materiály mezi sebou při pH 6,5, zjistili bychom, že u pseudo-prvního řádu měl ferihydrit nižší rychlostní konstantu, ale vyšší absorbované množství v porovnání s goethitem. U pseudo-druhého řádu byla také rychlostní konstanta ferihydritu nižší než goethitu, ale adsorbované množství u ferihydritu bylo nepatrně vyšší.



Obr. č. 4: Kinetika adsorpce zinku na ferihydrit a goethit při pH 6,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu.

Tab. č. 3: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu na popis experimentálních dat adsorpce zinku na ferihydrit a goethit při pH 6,5.

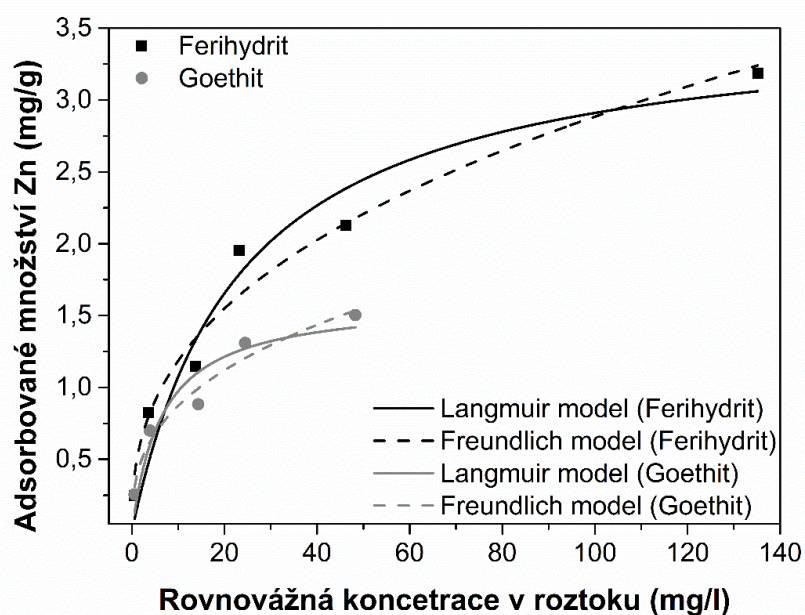
pH 6,5	parametry	Ferihydrit	Goethit
Pseudo-první řád	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	2,880	2,830
	$q_e$ (mg/g)	2,572	2,528
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,254	1,184
	$R^2$	0,767	0,875
Pseudo-druhý řád	$q_e$ (mg/g)	2,723	2,659
	$k_2$ [g/(mg min)]	0,156	0,582
	$R^2$	0,884	0,946

Získané výsledky z modelování kinetiky adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 5,5 a 6,5 byly mezi sebou porovnány, a bylo zjištěno, že ve všech případech více odpovídal pseudo-druhý kinetický řád. Nejvyšší korelační koeficient byl dosažen u goethitu při pH 5,5 u pseudo-druhého řádu. Naopak nejnižší hodnoty tohoto koeficientu vykazoval ferihydrít při pH 6,5 u pseudo-prvního řádu.

Nejvyššího adsorbovaného množství zinku bylo dosaženo při pH 6,5 u ferihydrítu. Naopak nejnižší adsorbované množství vykazoval goethit při pH 5,5. Z grafů je patrné, že oba materiály lépe adsorbovaly zinek při pH 6,5, což odpovídá výsledkům efektivit adsorpce. Nicméně experimentální body při této hodnotě pH se více odchýlily od kinetických modelů, než tomu bylo při pH 5,5. Při pH 6,5 byla hodnota adsorbovaného množství u zjištěných experimentálních bodů pro ferihydrít a goethit vyšší než výsledné hodnoty z kinetických modelů.

#### Výsledky modelování rovnovážných adsorpčních dat (adsorpční izotermy)

Výsledky rovnovážných experimentů zinku při pH 5,5 s využitím ferihydrítu a goethitu jsou uvedeny na Obr. č. 5 a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. č. 4. Z těchto výsledků je patrné, že u ferihydrítu i goethitu byl pro popis experimentálních dat přesnější Freundlichův model adsorpční izotermy. Z Langmuirova modelu je zřejmé, že maximální adsorbované množství u ferihydrítu bylo při tomto pH znatelně vyšší než u goethitu. Parametr  $n$  z Freundlichova modelu byl u obou materiálů v rozmezí 1-10, což znamená, že se jedná o pozitivní adsorpci.



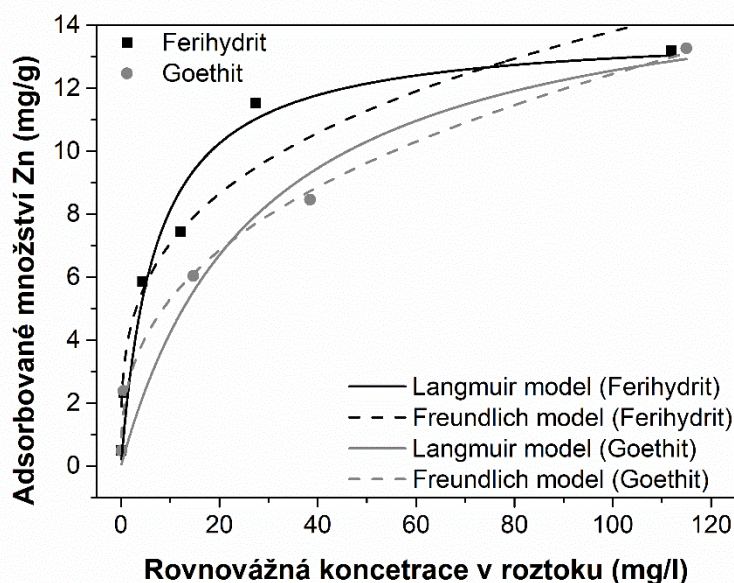
Obr. č. 5: Adsorpční izotermy zinku pro ferihydrit a goethit při pH 5,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. č. 4: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce zinku na ferihydrit a goethit při pH 5,5.

pH 5,5	parametry	Ferihydrit	Goethit
Langmuirův model	$q_{\max(\text{exp})}$ (mg/g)	3,190	1,500
	$q_{\max}$ (mg/g)	3,590	1,609
	$K_L$ (l/mg)	0,043	0,154
	$R^2$	0,936	0,884
Freundlichův model	n (-)	2,592	2,786
	$K_F$ [(mg/g)(l/mg) <sup>1/n</sup> ]	0,488	0,382
	$R^2$	0,963	0,954

Výsledky rovnovážných experimentů při pH 6,5 s využitím ferihydritu a goethitu jsou uvedeny na obr. 5 a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. 5. Z grafu uvedeného níže lze vidět, že na základě korelačního koeficientu, byl v případě ferihydritu přesnější Langmuirův model, naopak v případě goethitu Freundlichův

model. Maximální adsorbované množství, zjištěné z Langmuirova modelu, bylo vyšší u goethitu než u ferihydritu. Parametr  $n$  z Freundlichova modelu byl u ferihydritu vyšší než u goethitu, ale v obou případech se pohyboval v rozmezí 1-10, takže se opět jednalo o pozitivní adsorpci.



Obr. č. 6: Adsorpční izotermy zinku pro ferihydrít a goethit při pH 6,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. č. 5: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 6,5.

pH 6,5	parametry	Ferihydrít	Goethit
Langmuirův model	$q_{\max(\text{exp})}$ (mg/g)	13,180	13,270
	$q_{\max}$ (mg/g)	13,864	16,078
	$K_L$ (l/mg)	0,142	0,036
	$R^2$	0,961	0,925
Freundlichův model	$n$ (-)	3,438	2,692
	$K_F$ [(mg/g)(l/mg) $^{1/n}$ ]	3,618	2,250
	$R^2$	0,918	0,991

Porovnáním výsledků rovnovážných experimentů při pH 5,5 a 6,5 na ferihydrít a goethit je zřejmé, že ve všech případech více experimentálními daty odpovídal Freundlichův model, kromě ferihydrítu při pH 6,5 – v tomto případě byl přesnější Langmuirův model. Nejvyšší maximální adsorbované množství bylo z Langmuirova modelu zjištěno u goethitu při pH 6,5, naopak nejnižší také u goethitu při pH 5,5.

### 4.3 Diskuse

Z výsledků bakalářské práce byla zjištěna dobrá efektivita adsorpce vybraných (oxo)hydroxidů železa (ferihydrítu a goethitu) pro zinek ve vodném roztoku. Tyto materiály se běžně vyskytují v půdách, kde hrají klíčovou roli při chemické stabilizaci kovů (Komárek et al., 2013, Kumpiene et al., 2006). Podobný adsorpční experiment zinku na ferihydrít, jako byl proveden v této bakalářské práci, ve své práci popisuje Rout et al. (2012), kdy byla adsorpce provedena pro hodnoty pH od 2,0 do 5,5. Kinetická data byla modelována pomocí pseudo-druhého řádu. Ze získaných parametrů pseudo-druhého řádu bylo zjištěno adsorbované množství zinku (při použití nelineárního modelu) 50 mg/g, což je podstatně více než u experimentu v této bakalářské práci. Korelační koeficient byl v uvedené literatuře 0,99, což se příliš neliší od výsledku v této bakalářské práci. Pseudo-druhý řád byl rovněž zvolen jako vhodnější model pro popis adsorpce zinku na jiné oxidy/hydroxidy na bázi železa (Xiao et al., 2015). Adsorbované množství zjištěné pomocí Langmuirova modelu popisující rovnovážnou adsorpci zinku na ferihydrít bylo 500 mg/g, což je podstatně více než u experimentu v této bakalářské práci. Navíc Langmuirova konstanta související s afinitou zinku vůči ferihydrítu byla v literatuře 0,08 l/g a korelační koeficient byl 0,98, dosahovaly tedy vyšších hodnot než výsledky pro ferihydrít získaných v této bakalářské práci při pH 5,5, kdy bylo navíc nepatrně lepší proložení pomocí Freundlichova modelu, který spíše odpovídá heterogennímu rozložení adsorbovaného zinku na povrchu ferihydrítu, než tvorbě monovrstvy (zinek adsorbován v jedné vrstvě), jak je uvedeno v definici jednotlivých modelů (Foo, Hameed, 2010). V případě Freundlichova modelu je k popisu adsorpce používán empirický parametr  $n$ , který v uvedené literatuře dosahoval hodnoty 1,49. V případě, že se tento parametr pohybuje v rozmezí hodnot 1-10, tak se jedná o pozitivní adsorpci (Hudcová et al., 2017), což bylo rovněž v souladu s hodnotami získanými pro

ferihydrit v této bakalářské práci. Výsledky z literatury ukazují, že při počátečních hodnotách pH 2 a 3 byla adsorpce nižší než při hodnotách pH 4 a výše (Rout et al., 2012). Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky této bakalářské práce, které taktéž ukázaly, že se zvyšujícím se pH docházelo ke zvýšení adsorpce zinku na ferihydrit.

V práci Mohapatra et al. (2009) byl proveden experiment se vzorkem goethitu modifikovaným obsahem hořčíku. Adsorpce zinku byla měřena při pH v rozmezí od 2,0 do 5,25 při teplotě 34,85 °C. Všechna data naměřená při kinetickém experimentu odpovídala pseudo-druhému řádu (korelační koeficient 0,99) a ukázala, že se adsorpce zinku na vzorek goethitu zvýšila s nárůstem pH z 2 na 4. Při dalším nárůstu pH na 5,25 byl v literatuře pozorován pouze malý rozdíl. Opět bylo prokázáno, že se zvyšujícím se pH adsorpce rostla, a stejně jako v našem experimentu, kinetická data pro goethit více odpovídala modelu pseudo-druhého řádu. Při pH 5,25 byl pozorován rychlý nárůst adsorbovaného množství v prvních 30 minutách adsorpčního experimentu, který byl následován velmi pozvolným nárůstem do doby 60 minut, což odpovídá i výsledkům v bakalářské práci pro sorpci zinku na goethit při pH 5,5. Izotermické údaje v literatuře ukázaly, že jsou pro popis experimentálních dat vhodné modely Langmuirovy i Freundlichovy izotermy. Stejně jako v případě výsledků této bakalářské práce (pro pH 5,5 i 6,5), bylo zjištěno, že pro popis adsorpce zinku na goethit je vhodnější Freundlichův model (korelační koeficient v literatuře uveden jako 0,99). Pomocí Langmuirova modelu bylo však v literatuře stanoveno maximální adsorbované množství zinku, které bylo 86,25 mg/g při pH 5,25, naopak v této bakalářské práci při srovnatelné hodnotě pH 5,5 dosahovala tato hodnota výrazně nižších hodnot. Z výsledků Langmuirova modelu v uvedené literatuře (při pH 5,25) je patrné, že korelační koeficient (0,91) byl nepatrně vyšší, než u výsledků v této bakalářské práci (při pH 5,5). Langmuirova konstanta související s afinitou zinku vůči goethitu byla 0,003 l/g, kdy tento parametr v bakalářské práci dosahoval vyšších hodnot. Parametr  $n$  z Freundlichova modelu, vztahující se k intenzitě sorpce, byl 1,42, což stejně jako v případě ferihydritu odpovídalo pozitivní adsorpci a bylo v souladu s experimentálními daty v bakalářské práci (Mohapatra et al., 2009).

V práci Bekényiové et al. (2015a) byla zkoumána adsorpce zinku na goethit pomocí kinetického experimentu. Adsorpce zinku byla rychlá po dobu prvních 60 minut, ale rovnováha nebyla dosažena ani po 240 minutách. Pomalá adsorpce může být způsobena rychlou adsorpcí na vnějším povrchu na začátku experimentu. Byl

rovněž studován vliv pH na adsorpci zinku na goethit v rozmezí pH od 3 do 7, kdy byl jako v předchozích případech sledován nárůst adsorbovaného množství vlivem rostoucí hodnoty pH. Dále byl proveden rovnovážný adsorpční experiment, který byl modelován pomocí Langmuirova modelu. K experimentu byl v literatuře použit přírodní a syntetický goethit, kdy adsorpce zinku na syntetický goethit byla účinnější. Hodnota maximálního adsorbovaného množství pro syntetický goethit byla 1,85 mg/g a Langmuirova konstanta související s afinitou zinku vůči goethitu byla 0,628 l/g (Bekényiová et al., 2015a). V další práci kolektivu autorů Bekényiová et al. (2015b) byla popisována rovněž schopnost adsorpce zinku pomocí přírodního a syntetického vzorku goethitu. Aplikací Langmuirova modelu na experimentální data bylo rovněž zjištěno, že syntetický goethit vykazoval vyšší adsorpční kapacitu zinku než přírodní goethit. Maximální adsorpční kapacita syntetického goethitu byla v tomto případě 1,72 mg/g, Langmuirova konstanta související s afinitou zinku vůči goethitu byla 0,628 l/mg a korelační koeficient byl 0,994 (Bekényiová et al., 2015b). V této práci bylo u goethitu modelováním adsorpce pomocí Langmuirova modelu zjištěno nižší maximální adsorbované množství u pH 5,5, ale naopak vyšší při pH 6,5, v porovnání s experimentem uvedeným v literatuře. Bohužel Bekényiová et al. (2015a,b) neuvádějí přesnou hodnotu pH při adsorpčních experimentech. Na druhou stranu nebyly rozdíly v adsorbovaném množství tak odlišné, jako v případě porovnání výsledků této bakalářské práce s výsledky Mohapatra et al. (2009) a Rout et al. (2012).

Naachtegaal a Sparks (2004) zjistili, že adsorpční izotermy zinku prováděné při konstantním pH 7 a pokojové teplotě v suspenzi kaolinitu, goethitu a kaolinitu pokrytého goethitem (10 hm%), neměly typický Langmuirův tvar s výjimkou kaolinitu pokrytého goethitem (zinek zde vykazoval vyšší afinitu k povrchu), proto nebylo možné data proložit standardními modely. Tyto výsledky mohou znamenat, že materiál skládající se z různých typů materiálů může mít lepší adsorpční vlastnosti než jednotlivé samostatné materiály (Nachtegaal, Sparks, 2004).



## 5. Závěr

V současné době je kontaminace půdy a dalších složek životního prostředí velký globální problém, což bylo i náplní rešeršní části této bakalářské práce. Kontaminaci způsobují zvýšené obsahy rizikových látek. Tyto látky se v prostředí běžně vyskytují, nicméně při vyšších koncentracích se stávají toxickými pro živé organismy. Z převážné části je to způsobeno činností člověka. K odstranění kontaminantů z půd se používají různé sanační technologie například bioremediace, venting, promývání či praní zemin nebo je využíván proces přirozeného snižování kontaminace a mnoho dalších. Jako vhodná metoda se jeví adsorpce na pevné materiály, které se běžně vyskytují v půdním prostředí (například (oxo)hydroxidy železa). V experimentální části bakalářské práce byly proto provedeny adsorpční experimenty, které zjišťovaly efektivitu adsorpce zinku na půdní komponenty, kterými byly ferihydrít a goethit. V první části byla provedena kinetika adsorpce a v druhé části byly provedeny rovnovážné adsorpční experimenty. Výsledky ukázaly, že adsorpce zinku na ferihydrít a goethit roste s rostoucí hodnotou pH. Data z kinetických experimentů více odpovídala modelu pseudo-druhého řádu a rovnovážná data Freundlichovu modelu (kromě adsorpce zinku na ferihydrít při pH 6,5). Studium adsorpce kovů na vybrané půdní komponenty je důležité téma pro pochopení problematiky kontaminace zemin a následně dalších složek životního prostředí. Přítomnost půdních komponent, které jsou schopny efektivně imobilizovat přítomné kontaminanty, může hrát významnou roli pro snížení kontaminace na dané lokalitě.

## 6. Seznam použitých zdrojů a literatury

- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121 - 142.
- Arnika, © 2014: Toxické látky – rtuť. Arnika. Praha (online) [2018.04.16], dostupné z <<http://arnika.org/rtut>>.
- Bekényiová, A., Štyriaková, I., Danková, Z., 2015a: Sorption of copper and zinc by goethite and hematite. *Archives for Technical Sciences* 12(1), 59 – 66.
- Bekényiová, A., Štyriaková, I., Danková, Z., 2015b: Comparison of Biotic and Abiotic Sorption of Cu (II) and Zn (II) by Goethite. *Procedia Earth and Planetary Science* 15, 827 – 832.
- Bina, J., Keilová, H., 1976: Malá encyklopedie chemie. SNTL. Praha.
- Bulánek, R., 2014: Povrchové jevy na pevných látkách. Univerzita Pardubice. Pardubice.
- CENIA, © 2012: Rtuť a sloučeniny. MŽP – Integrovaný registr znečišťování. Praha (online) [2018.04.17], dostupné z <<https://www.irz.cz/node/88>>.
- CENIA, © 2013: Půda. Vítejte na Zemi. Multimediální ročenka životního prostředí. ESF (online) [2018.03.16], dostupné z <<http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=uvod&site=puda>>.
- Dutrizac, J. E., Soriano, C., 2018: Behaviour of the rare earths during goethite ( $\alpha$ -FeOOH) precipitation from sulphate-based solutions. *Hydrometallurgy* 176, 87 – 96.
- Ekstrom, E. B., Learman, D. R., Madden, A. S., Hansel, C. M., 2010: Contrasting effects of Al substitution on microbial reduction of Fe (III) (hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 7086 – 7099.
- Essington, M.E., 2004: Soil and Water Chemistry, an Integrative Approach. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Feng, X.H., Zhai, L.M., Tan, W.F., Liu, F., He, J.Z., 2007: Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 147, 366 - 373.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2010: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, E., Greif, V., Šottník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010: Atlas sanačných metod environmentálních zářaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra. Bratislava.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1993: Chemie prvků, svazek II., INFORMATORIUM, Praha.

Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., 2011: Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 162, 39-58.

Havel, M., Gažáková, L., Válek, P., © 2014: Olovo. Arnika. Praha (online) [2018.04.16], dostupné z <<http://arnika.org/olovo>>.

Havel, M., Vebr, V., Petrlík, J., Válek, P., © 2014: Zinek. Arnika. Praha (online) [2018.04.16], dostupné z <<http://arnika.org/zinek>>.

Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., 2002: In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality* 31, 564 - 572.

Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2000: In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology* 34, 4614 - 4619.

Hochleitner, R., 2015: Minerály. Universum, Praha.

Horáková, D., 2006: Bioremediace. Masarykova Univerzita. Brno.

Hovsepyan, A., Bonzongo, J.C.J., 2009: Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: implications for soil remediation. *Journal of Hazardous Materials* 164, 73 - 80.

Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Cíhalová, S., Komárek, M., 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168, 539 – 548.

Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Cíhalová, S., Komárek, M., 2018: Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production* 171, 944 – 953.

KEVF, © 2004: XPS (online) [2018.04.22], dostupné z <<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/xps.html>>.

Kleger, L., Válek, P., © 2014: Měď. Arnika. Praha (online) [2018.04.16], dostupné z <<http://arnika.org/med>>.

Kolektiv autorů Katedry Obecné a anorganické chemie, 2012: Metody charakterizace materiálů. Univerzita Pardubice. Pardubice.

Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides. *Environmental Pollution* 172, 9 – 22.

Komárek, M., Chrastný, V., Vítková, M., Trakal, L., 2014: Practical Environmental Geochemistry, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.

Kozák, J., Němeček, J., Matula, S., Valla, M., Borůvka, L., 2004: Pedologie, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.

Kubal, M., Burkhard, J., Březina, M., 2002: Dekontaminační technologie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha (online) [2018.04.19] dostupné z <http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/index.html>.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review. Waste Management 28, 215 - 225.

Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2006: Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. Environmental Pollution 144, 62 - 69.

Laveuf, C., Cornu, S., 2009: A review of the potentiality of rare earth elements to trace pedogenic processes. Geodema 154,1 - 12.

Lin, K., Ding, J., Wang, H., Huang, X., Gan, J., 2012: Goethite-mediated transformation of bisphenol A. Chemosphere 89, 789 - 795.

Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K., 2006: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. Chemické listy 100, 424 - 432.

Marques, A.P.G.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L., 2009: Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 39, 622 - 654.

Mench, M., Bussiére, S., Boisson, J., Castaign, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assunção, A., Manceau, A., 2003: Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. Plant and Soil 249, 187 - 202.

Mench, M., Vangronsveld, J., Beckx, C., Ruttens, A., 2006a: Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. Environmental Pollution 144, 51 - 61.

Mench, M., Vangronsveld, J., Lepp, N., Ruttens, A., Bleeker, P., Gebelen, W., 2006b: Use of soil amendments to attenuate trace element exposure: sustainability, side effects, and failures. In: Hamon, R., McLaughlin, M., Lombi, E. (Eds.), Natural Attenuation of Trace Element Availability in Soils. CRC Taylor & Francis, Boca Raton, USA, pp. 197 - 228.

Mench, M., Bert, V., Schwitzguébel, J.P., Lepp, N., Schröder, P., Gawronski, S., Vangronsveld, J., 2010: Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST Action 859. Journal of Soils and Sediments 10, 1039 - 1070.

Michálková, Z., Komárek, M., Veselská, V., Čihalová, S., 2016a: Selected Fe and Mn (nano)oxides as perspective amendments for the stabilization of As in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 10841 – 10854.

Michálková, Z., Komárek, M., Vítková, M., Řečínská, M., Ettler, V., 2016b: Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese oxide and its surface-modified form in contaminated soils. *Applied Geochemistry* 75, 125 – 136.

Ministerstvo zemědělství ČR, © 2009-2018: Kontaminace půd (online) [cit.2018.04.06], dostupné z <<http://eagri.cz/public/web/mze/puda/ochrana-pudy-a-krajiny/degradace-pud/kontaminace-pudy/>>.

Mohapatra, M., Rout, K., Anand, S., 2009: Synthesis of Mg (II) doped goethite and its cation sorption behaviour. *Journal of Hazardous Materials* 171, 417 – 423.

Naachtegaal, M., Sparks, D.L., 2004: Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 13 – 23.

Nebesářová, J., © 2001: Elektronová mikroskopie pro biology. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. České Budějovice (online) [2018.04.22], dostupné z <<http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/index.html>>.

Novotná, R., Šilha, T., Trávníček, Z., 2011: Spektrální metody studia chemických látek. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc.

Petrлік, J., Válek, P., © 2014: Kadmium. Arnika. Praha (online) [2018.03.26], dostupné z <<http://arnika.org/kadmium>>.

Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V., 2010: Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104, 1015 – 1022.

Post, J.E., 1999: Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 96, 3447 - 3454.

Remy, H., 1972: Anorganická chemie II. díl. SNTL. Praha.

Richter, R., 2004: Těžké kovy v půdě: Olovo. Ústav agrochemie a výživy rostlin. Mendelova univerzita v Brně (online) [2018.04.16], dostupné z <[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_tk.htm#Olovo](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm#Olovo)>.

Richter, R., 2007: Zinek v půdě. Ústav agrochemie a výživy rostlin. Mendelova univerzita v Brně (online) [2018.04.16], dostupné z <[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_zn.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_zn.htm)>.

Richter, R., 2007: Měď v půdě. Ústav agrochemie a výživy rostlin. Mendelova univerzita v Brně (online) [2018.03.26], dostupné z <[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_cu.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_cu.htm)>.

Rout, K., Mohapatra, M., Anand, S., 2012: 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Dalton Transactions* 41, 3302.

Sarkar, D., Makris, K.C., Vandanapu, V., Datta, R., 2007: Arsenic immobilization in soils amended with drinking-water treatment residuals. *Environmental Pollution* 146, 414 - 419.

Scheytt, T., Mersmann, P., Leidig, M., Pekdeger, A., Heberer, T., 2004: Transport of pharmaceutically active compounds in saturated laboratory columns. *Ground Water* 42, 767 - 773.

Schwertmann, U., Latham, M., 1986: Properties of iron oxides in some new caledonian oxisols. *Geoderma* 39, 105 - 123.

Schwertmann, U., 1988: Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 267 - 308.

Simonin, J. P., 2016: On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300, 254-563.

Sparks, D.L., 2003: *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, USA.

Sposito, G., 2008: *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, UK.

Stumm, W., Morgan, J., 1996: *Aquatic Chemistry*, third ed. John Wiley, New York, USA.

Šantrůčková, H., 2014: *Základy ekologie půdy*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice.

Šarapatka, B., 1996: *Pedologie*. Univerzita Palackého, Olomouc.

Šarapatka, B., 2014: *Pedologie a ochrana půdy*. Univerzita Palackého. Olomouc.

Vangronsveld, J., Van Assche, F., Clijsters, H., 1995: Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution* 87, 51 - 59.

Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., Thewys, T., Vassilev, A., Meers, E., Nehnevajova, E., van der Lelie, D., Mench, M., 2009: Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environmental Science and Pollution Research* 16, 765 - 794.

Vávra, V., Štelcl, J., Losos, Z., 2012: *Atlas minerálů*. Masarykova univerzita. Brno (online) [2018.04.20], dostupné z <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/hematit.html>.

Vodyanitskii, Yu. N., Shoba, S. A., 2016: Ferrihydrite in Soils. *Mineralogy and Micromorphology of Soils* 7, 862 – 873.

Xiao, Y., Sun, M., Zhang, L., Gao, X., Su, J., Zhu, H., 2015. The co-adsorption of Cu (II) and Zn (II) with adsorption sites surface-lattice reforming on calcined layered double hydroxides. *Royal society of chemistry advances* 5, 28369-28378.

Yu, C., Bi, E., 2015: Roles of functional groups of naproxen in its sorption to kaolinite. *Chemosphere* 138, 335 - 339.

Zhang, W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323 - 332.

Zhao, Y., Geng, J., Wang, X., Gu, X., Gao, S., 2011: Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science* 61, 247 - 251.

Zhao, Y., Liu, F., Qin, X., 2017: Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere* 180, 373 – 378.

..

## 7. Seznam obrázků a tabulek

Obr. č. 1: Efektivita adsorpce zinku na ferihydrít, goethit a huminové látky při pH 5,5. .....	30
Obr. č. 2: Efektivita adsorpce zinku na ferihydrít, goethit a huminové látky při pH 6,5. .....	31
Obr. č. 3: Kinetika adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu.....	32
Obr. č. 4: Kinetika adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 6,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu.....	34
Obr. č. 5: Adsorpční izotermy zinku pro ferihydrít a goethit při pH 5,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.....	36
Obr. č. 6: Adsorpční izotermy zinku pro ferihydrít a goethit při pH 6,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.....	37
Tab. č. 1: Rozdělení huminových látek a jejich barvy.....	22
Tab. č. 2: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu na popis experimentálních dat adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 5,5.....	33
Tab. č. 3: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu na popis experimentálních dat adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 6,5.....	34
Tab. č. 4: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 5,5.....	36
Tab. č. 5: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce zinku na ferihydrít a goethit při pH 6,5.....	37