

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA GEOENVIROMENTÁLNÍCH VĚD



SORPCE ANTIMONU NA PODVOJNÉ VRSTEVNATÉ HYDROXIDY
SORPTION OF ANTIMONY ON LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová

Autor práce: Aneta Pouzarová

2018

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci Sorpce antimonu na podvojně vrstevnaté hydroxidy jsem vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce pod vedením Ing. Barbory Hudcové

V Praze dne 25.4.2018

.....

Aneta Pouzarová

Poděkování

Ráda bych poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Barboře Hudcové, za pomoc, cenné rady a připomínky, trpělivost a ochotu, které mi pomohly při zpracování této práce.

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Aneta Pouzarová

Územní technická a správní služba

Název práce

Sorpce antimonu na podvojně vrstevnaté hydroxidy

Název anglicky

Sorption of antimony on layered double hydroxides

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na remediaci půd a vod znečištěných kovy a metaloidy a provedení kinetických a rovnovážných experimentů Sb s využitím podvojných vrstevnatých hydroxidů. První část literární rešerše bude zaměřena na výskyt kovů a metaloidů v životním prostředí včetně metod jejich odstraňování. Následně bude pozornost zaměřena na odstraňování kovů a metaloidů pomocí adsorpce, kdy budou popsány základní mechanismy a vhodné materiály. Rovněž budou uvedeny základní vlastnosti Sb a rizika spjatá s výskytem Sb v životním prostředí. Významná část práce bude věnována podvojným vrstevnatým hydroxidům, a to z hlediska jejich struktury, vlastností, využití i mechanismu zachytu kovů a metaloidů. Experimentální část práce bude zaměřena na kinetické a rovnovážné adsorpční experimenty Sb při různých hodnotách pH na podvojně vrstevnaté hydroxidy. 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) Kovy v životním prostředí – jejich mobilita a možnosti remediace, 2) Adsorpce – mechanismy, 3) Podvojně vrstevnaté hydroxidy – struktura, vlastnosti, výskyt, příprava, využití a sorpce kovů a metaloidů na tyto materiály. Experimentální část práce bude věnována kinetickým a rovnovážným adsorpčním experimentům Sb při různých hodnotách pH na podvojně vrstevnaté hydroxidy. Tato část práce bude rozdělena na několik podkapitol: 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

remediace, antimon, adsorpce, podvojně vrstevnaté hydroxidy

Doporučené zdroje informací

- Ardau, C., Frau, F., Lattanzi, P., 2016. Antimony Removal from Aqueous Solutions by the Use of Zn-Al Sulphate Layered Double Hydroxide. *Water, Air, & Soil Pollution* 227, 344.
- Goh, K. H., Lim, T. T., Dong, Z., 2010. Removal of arsenate from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide: sorption characteristics, prospects, and challenges. *Water Science & Technology* 61 (6), 1411-1417.
- Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Mičušík, M., Omastova, M., Heister, K., Man, P., Fraissard, J., Zaitsev, V., 2017. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloid and Interface Science* 245, 62-80.
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y., 2013. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433, 122-131.
- Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., Qiu, Y., 2015. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal* 276, 365-375.

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 23. 04. 2018

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle práce	11
3. Literární rešerše	12
3.1. Kovy a metaloidy v životním prostředí.....	12
3.1.1. Olovo a Zinek.....	12
3.1.2. Arsen a Antimon	14
3.2. Mobilita kovů a metaloidů v životním prostředí.....	15
3.2.1. Metody odstraňování kovů a metaloidů ze životního prostředí.....	16
3.3. Antimon.....	19
3.3.1. Vlastnosti	19
3.3.2. Výskyt	19
3.3.3. Zdroje	20
3.3.4. Rizika pro životní prostředí.....	20
3.4. Adsorpce.....	21
3.4.1. Chemická a fyzikální adsorpce	24
3.4.2. Kinetika adsorpce.....	24
3.4.3. Adsorpční izotermy	24
3.4.4. Adsorpční materiály	28
3.5. Podvojně vrstevnaté hydroxidy	30
3.5.1. Vlastnosti	30
3.5.2. Syntéza podvojných vrstevnatých hydroxidů	31
3.5.3. Sorpce kovů a metaloidů na podvojně vrstevnaté hydroxidy	33
4. Experimentální část.....	35
4.1. Metodika.....	35
4.1.1. Příprava roztoků a použité materiály	35
4.1.2. Kinetické experimenty	35

4.1.3.	Rovnovážné experimenty (izotermy).....	36
4.1.4.	Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)	37
4.2.	Výsledky.....	37
4.2.1.	Kinetické experimenty	37
4.2.2.	Rovnovážné experimenty (izotermy).....	38
4.2.3.	Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)	39
4.3.	Diskuze	40
5.	Závěr	44
6.	Seznam použitých zdrojů a literatury	45
7.	Seznam obrázků.....	49

Abstrakt

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium sorpce antimonu na podvojně vrstevnaté hydroxidy. První část práce byla zaměřena na literární rešerši, která se zabývala výskytem, mobilitou a rizikem výskytu kovů a metaloidů (včetně antimonu) v životním prostředí. Byly zde popsány některé metody jejich odstraňování, se zaměřením na adsorpci a využití podvojných vrstevnatých hydroxidů. V experimentální části bakalářské práce byly popsány a provedeny kinetické a rovnovážné adsorpční experimenty antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid při hodnotách pH 5,5 a bez úpravy pH (přirozené pH) včetně adsorpčních hran při různých hodnotách pH od 4,5 do 11,5. Výsledná efektivita kinetických experimentů při pH 5,5 byla 98 %, naopak bez úpravy pH dosáhla pouze 2,7 %. Rovnovážná adsorpční data při pH 5,5 nejvíce odpovídala Langmuirovu modelu (adsorbované množství 65,9 mg/g). Výsledky adsorpčních hran ukázaly, že adsorpce probíhala nejefektivněji při nižších hodnotách pH (4,5-5,5), kdy byla efektivita vyšší než 98 %. U vyšších hodnot pH (6,5-11,5) probíhala adsorpce stále, ale efektivita klesla na hranici 20 %. Z výsledných adsorpčních hran při různých koncentracích elektrolytu byl patrný vliv chemické adsorpce. Experimentální výsledky dokázaly významný vliv pH na průběh adsorpce a na celkové množství adsorbovaného antimonu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy.

Klíčová slova: remediace, antimon, adsorpce, podvojně vrstevnaté hydroxidy

Abstract

The main aim of this bachelor thesis was the study of sorption of antimony for double layered hydroxides. The first part of the thesis was focused on literary research dealing with occurrence, mobility and risk of occurrence of metals and metalloids (including antimony) in the environment. There have been described some methods of their removal, focusing on adsorption and use of double layered hydroxides. In the experimental part of the bachelor thesis, kinetic and equilibrium adsorption experiments of antimony on Mg-Fe double layered hydroxide at pH values 5.5 and without pH adjustment were described and performed, including adsorption edges at different pH values of 4.5 to 11, 5. The resulting efficacy of kinetic experiments at pH 5.5 was 98 %; on the other hand, no pH adjustment achieved only 2.7 %. Equilibrium adsorption data at pH 5.5 most closely matched the Langmuir model (adsorbed amount 65.9 mg / g). Adsorption edge results showed that adsorption was most effective at lower pH values (4.5-5.5) when the efficiency was higher than 98 %. At higher pH values (6.5-11.5), adsorption continued, but the effectiveness dropped to 20 %. From the resulting adsorption edges at different electrolyte concentrations, the effect of chemical adsorption was evident. Experimental results demonstrated a significant influence of pH on adsorption and on the total amount of adsorbed antimony on Mg-Fe double-layered hydroxides.

Keywords: remediation, antimony, adsorption, layered double hydroxide

1. Úvod

Antimon je prvek, který náleží do skupiny rizikových kovů a metaloidů. Je mírně toxický pro vodní prostředí a s ohledem na jeho toxicitu je o něj v současné době zvýšený enviromentální zájem. Hlavní legislativní nástroj Evropského společenství, který upravuje vypouštění antimonu a jeho sloučenin do vodního prostředí je Směrnice Rady 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí. Česká republika, jako členský stát, má implementovanu tuto směrnici v nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, které stanovuje imisní standardy pro obsah antimonu v povrchových vodách a požaduje nezvyšování jeho obsahu v sedimentech a plaveninách. (Ministerstvo životního prostředí © 2004) Jako prioritní znečišťující látku ho uvádí Agentura pro ochranu životního prostředí USA. Světová zdravotnická organizace uvádí od roku 2011 jeho směrnou hodnotu 20 µg/l pro pitnou vodu. Většina kontaminace antimonem pochází z těžebních a průmyslových emisních zdrojů, jako jsou tavící činnosti, spalování odpadu a ztracená munice. V roce 2014 byla odhadovaná světová těžba antimonu 160 000 t (převážně v Číně). V roce 2016 se produkce těžby antimonu v Číně zvýšila na 100 000 kt, což je mnohonásobně větší produkce, která je potencionálním zdrojem kontaminace životního prostředí antimonem. Existuje mnoho vyvinutých metod pro odstraňování antimonu z důlních a průmyslových odpadních vod nebo z pitných vod. Jsou efektivní a nabízejí řadu výhod. Nicméně mnoho vědců zkoumá nové potencionální materiály, které by se daly pro tento účel, dekontaminace vod znečištěných antimonem, použít. Mezi tyto látky patří podvojně vrstevnaté hydroxidy, které díky své vrstevnaté struktuře umožňují výměnu aniontů v roztoku. V současné době se zkoumají hlavně různé typy syntetizovaných vrstevnatých hydroxidů a jejich adsorpční efektivita pro antimon. Některé studie popisují podvojně vrstevnaté hydroxidy s velmi vysokou účinností při odstraňování antimonu (Ardau et al., 2016; Kameda et al., 2012). Ve srovnání s jinými adsorpčními technikami uvedenými v literatuře se ukazuje, že účinnost podvojných vrstevnatých hydroxidů je kvantitativně srovnatelná s nejučinnějšími testovanými adsorpčními materiály, což dokládá, že podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou potencionálně vhodným materiálem k dekontaminaci vod znečištěných antimonem. (Ardau et al., 2016)

2. Cíle práce

Hlavním cílem práce je zpracování literární rešerše zaměřené na remediaci půd a vod znečištěných kovy a metaloidy a provedení kinetických a rovnovážných experimentů antimonu s využitím podvojných vrstevnatých hydroxidů. První část literární rešerše je zaměřena na výskyt kovů a metaloidů v životním prostředí včetně metod jejich odstraňování. Následně je pozornost zaměřena na odstraňování kovů a metaloidů pomocí adsorpce, kdy jsou popsány základní mechanismy a vhodné materiály. Rovněž jsou uvedeny základní vlastnosti antimonu a rizika spjatá s výskytem antimonu v životním prostředí. Významná část práce je věnována podvojným vrstevnatým hydroxidům, a to z hlediska jejich struktury, vlastností, využití i mechanismu záchytu kovů a metaloidů. Experimentální část práce je zaměřena na kinetické a rovnovážné adsorpční experimenty antimonu při různých hodnotách pH na podvojně vrstevnaté hydroxidy. Získané výsledky jsou popsány, vysvětleny a shrnuty formou diskuze.

3. Literární rešerše

3.1. Kovy a metaloidy v životním prostředí

Písemná historie kovů a metaloidů včetně rizikových či toxických forem (často nepřesně nazývány obecným názvem těžké kovy) se dá sledovat i pomocí analýzy života člověka na této planetě. Tyto kovy a metaloidy jsou již po mnoho let spjaty s lidskou civilizací. O používání olova jsou záznamy již z doby kolem 2000 let př.n.l., zároveň existují zmínky o hojném používání olova v době antiky. Ebersův papyrus, jeden z nejstarších lékařských záznamů, pocházející z doby 1500 let př.n.l., který byl objeven v roce 1862 v Thébách Georgem Ebersem, pojednává o mnoha škodlivých působení „těžkých“ kovů na lidský organismus. Například některé ze sloučenin antimonu, olova a mědi nazývá přímo jedy. Oproti těmto zmínkám byla řada kovů a metaloidů objevena až o mnoho let později. Mezi tyto kovy patří například kadmium, které objevil Friedrich Stromeyer v roce 1817 jako nečistotu v uhličitanu zinečnatém. (Kafka et Punčochářová, 2002)

Znečištění kovy a metaloidy je rozšířeným problémem životního prostředí, který může představovat vážné ohrožení lidského zdraví a ekosystému. Rizikové kovy a metaloidy jsou hlášeny jako prioritní znečišťující látky kvůli jejich toxicitě a mobilitě v přírodních vodních a půdních ekosystémech. Ionty těžkých kovů a metaloidů jsou stabilní a trvalé kontaminující látky v životním prostředí, protože nemohou být znehodnoceny nebo zničeny. Vyčištění kontaminované půdy a vody od rizikových kovů a metaloidů je závažným tématem, kterým se velice často zabývají vědci, především z oboru přírodních věd a technologií. (Liang et al., 2013)

3.1.1. Olovo a Zinek

Olovo a Zinek patří do skupiny neželezných kovů s nízkou teplotou tání, která je pod 500°C. Olovo je kov s hustotou 11,3 g/cm³ a jeho teplota tání je 327°C. Kvůli jeho kubické plošně centrované krystalové struktuře patří mezi vlastnosti tohoto kovu jeho měkkost a tvárnost. Hlavní nevýhoda je v toxicitě jeho iontů, které při určitých podmínkách uvolňuje. Naopak k výhodám lze přiřadit jeho vysokou odolnost vůči korozi v atmosféře a proti agresivním chemikáliím. (Vojtěch, 2006) V přírodě lze najít celkem běžně olovo navázané v minerálech galenitu (PbS) nebo cerussitu (PbCO₃). Z minerálů se získává pomocí vyšší teploty. Pokud je nalezeno v rudách, tak nejčastěji

společně se stříbrem. Lze ho také najít v kovalentních organických sloučeninách, kde se chová jako čtyřvazný prvek. Velice často tvoří olovo slitiny nebo sloučeniny s mnoha kovy nebo metaloidy. Vzhledem k dobré dostupnosti rud olova a snadnému zisku stříbra z nich, datuje se jeho objev do velmi rané doby. V době stříbrné bylo již známo a jeho použití dokládá i archeologický objev olověných kuliček z období 3000 až 2000 př.n.l. v Malé Asii. Díky snadné slévatelnosti olova s jinými prvky bylo využíváno i ze starověkého Egypta. Bylo používáno k slitinám olova a mědi, ale také k padělání zlatých předmětů. Padělání dokládá svitek Leyden X, na kterém je tato činnost popsána. Ve středověké Evropě mělo olovo mnoho využití – od výroby skleněných vitráží, mučení nepřátel roztaveným olovem po odlévání nábojů do zbraní. Objevem knihtisku byla vytvořena slitina olova a antimonu, která měla dobré vlastnosti, díky kterým bylo možno vytvořit přesné odlitky matic. S rostoucí poptávkou po olovu byly objeveny i jeho negativní účinky na člověka. Ve dvacátých letech 20. století našlo olovo další využití ve spalovacích benzínových motorech, které způsobilo mnoho problémů, jak pro lidské zdraví, tak i jako ekologická zátěž pro životní prostředí. Ve výrobnách olovnatého benzínu bylo zaznamenáno mnoho smrtelných otrav, právě kvůli olovu. Spaliny z motoru vypouštěné do atmosféry obsahující aerosoly olova se působením dešťové a povrchové vody dostaly do životního prostředí, včetně půdy. Olovo se velmi snadno přenáší vzdušnými proudy i na velké vzdálenosti, dokonce se může dostat až do arktických oblastí. Ve velké míře došlo ke kontaminaci půd kolem silnic, rostlin rostoucí na těchto půdách a olovo zároveň začalo ohrožovat živočichy a zdraví člověka. V důsledku této kontaminace byla upravena výroba benzínu na benzín bezolovnatý. Od roku 1997 objem olova v atmosféře klesá v důsledku upravené výroby a zároveň zavádění čistících stanic v tepelných elektrárnách. (Navrátil et Rohovec, 2006) Vliv olova na člověka je spíše negativní. Ionty olova jsou pro člověka karcinogenní. Přibližně 90 % olova, které se dostane do organismu, se usadí v kostech, kde negativně působí na krvetvorbu. Při nedostatečném množství vápníku v těle se olovo z kostí dostává do jiných orgánů, které poškozují. Nejčastěji jimi bývají játra, ledviny a orgány reprodukčního systému. Olovo působí na nervový systém, a především u dětí bývá původcem mentální retardace. Pro těhotné ženy představuje velké riziko potratu nebo poškození nervového systému plodu, protože dokáže prostoupit ochrannou bariérou placenty. (Kafka et Punčochářová, 2002)

Zinek je kov mající hustotu $7,13 \text{ g/cm}^3$ a teplotu tání 420°C . Krystalová mřížka zinku je hexagonální. Zinek má vysokou odolnost vůči atmosférické korozi díky vytvoření pasivní ochranné vrstvy zásaditých uhličitanů na jeho povrchu. (Vojtěch, 2006) V přírodě najdeme zinek ve sloučeninách ve většině hornin a minerálů. Mezi hlavní rudu zinku patří sfalerit (sulfid zinečnatý). Zinek se dostává do životního prostředí hlavně antropogenními činnostmi, mezi které patří důlní činnost, čištění zinku, olova a kadmia. V neposlední řadě se zinek uvolňuje při výrobě oceli nebo při spalování uhlí. Ve vodě se nejčastěji vyskytuje kvůli vypouštění zinku a ostatních kovů z továren nebo odpadních vod z domácností. Dalším původcem jsou dešťové srážky, které vyplavují zinek z půdy. (Kenšová et al., 2014) Zinek je esenciálním prvek, tím pádem je pro člověka, zvířata i rostliny v nízké koncentraci nezbytný. Pro organismy žijící ve vodě (ryby a zooplankton) je naopak zinek více toxický než pro člověka. V organismech je zinek součástí několika enzymů, které ho potřebují ke správné funkci. Negativní vliv na metabolismus zinku mají některé látky dostávající se do organismu, například penicilin. Nedostatek zinku způsobuje neuropsychické abnormality, dermatitidy a vážné poškození imunitního systému. U dětí, především u chlapců, může zapříčinit poruchu dospívání. Naopak nadměra zinku v organismu způsobuje velké zdravotní problémy. Sloučeniny zinku mohou při požití vyvolat žaludeční potíže, zvracení, průjem nebo také kvůli svým leptavým účinkům poškodit některou sliznici. (Kafka et Punčochářová, 2002)

3.1.2. Arsen a Antimon

Arsen je polokovový prvek, tzv. metaloid. Do ovzduší se dostává především antropogenní činností. Do půdy a do vody se poté dostává spadem nebo vymýváním deštěm. V takovémto prostředí může setrvat i velmi dlouho, protože je schopen se velice dobře udržet v sedimentech. Z těchto důvodů je označován za nebezpečnou látku nejen pro člověka, ale i pro řadu organismů. Arsen je hlavní součástí mnoha minerálů, které se vyskytují po celém světě. U ložisek výskytu těchto minerálů dochází ke zvýšené kontaminaci okolního prostředí a větší koncentraci arsenu v prostředí. Kovový arsen a sulfid arsenitý není pro člověka jedovatý, nicméně všechny další formy tohoto metaloidu jsou pro člověka toxické. Arsen, který je součástí organických látek, je pro člověka méně toxický než ten, který je součástí anorganických sloučenin. Do lidského těla se arsen nejčastěji dostává ze 70 % potravou, 29 % pitnou vodou a 1% vzduchem. Avšak arsen přijatý potravou je méně toxický, protože bývá ve spojení

s organickou látkou. Ze zdravotního hlediska je arsen karcinogenní látkou. Je původcem závažných onemocnění, jako je rakovina plic a kůže, a zvyšuje riziko výskytu nádorů ledvin, jater a močového měchýře. Dále může poškodit buňky nervového systému jater, ledvin, žaludku, střeva a pokožky. Nebezpečný je i pro těhotné ženy, protože může poškodit plod. Nejčastějšími projevy působení arsenu bývá vypadávání vlasů a nehtů, úbytek váhy a anemie. (Integrovaný registr znečištění © 2006)

Antimon je stříbrolesklý polokov, který se vyskytuje v měděných, stříbrných a olověných rudách. V minulosti se podceňoval jeho dopad na životní prostředí, nicméně v současnosti došlo ke zvýšení jeho výskytu ve složkách životního prostředí, které způsobily emise z průmyslové výroby. Antimon se používá při výrobě skla, akumulátorů, plastických hmot, je používán při výrobě polovodičů, infračervených detektorů a diod. Dále se používá při protipožární úpravě materiálů, bývá součástí barev, je příměsí brzdových destiček v automobilovém průmyslu a v neposlední řadě je složkou léčiv na tropické nemoci. Ve vodném prostředí se tento prvek vyskytuje následkem zvětrávání půdy a prostřednictvím odpadních vod z těžby a průmyslu. (Chomisteková et al., 2016) V zemské kůře se nachází v rudě antimonit, což je sloučenina antimonu se sírou. Z výroby se do životního prostředí dostává pomocí prachových částic, na které je navázán. Ze vzduchu se poté transportuje do půdy a vody, kde se uchycuje především na částice s hliníkem a železem. Do těla se antimon může dostat například vdechnutím nebo pozřením kontaminovaného jídla nebo nápoje. U člověka, který přichází do kontaktu s antimonem, se mohou projevit žaludeční obtíže, jako je zvracení. Dochází k poškození plic, srdce a u těhotných žen k potratům nebo předčasnému porodu. Při vdechování antimonu může dojít také k poškození sliznic očí a dýchacích cest, při požití je ohrožena trávicí soustava a cévní systém. Podle IARC (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny) se oxid antimonitý řadí mezi možné karcinogenní látky pro člověka. (Válek, 2014)

3.2. Mobilita kovů a metaloidů v životním prostředí

Pohyb kovů a metaloidů v půdě je výsledkem procesů mezi kovy/metaloidy a půdními komponenty, které zahrnují biologické, fyzikální a chemické procesy. Potencionální cesty kontaminace dalších složek životního prostředí mohou být následující:

- Příjem kontaminantů rostlinami, kontaminace potravinového řetězce, toxické účinky kontaminantů na rostliny
- Inhalace půdy, vdechnutí prachu v domácnostech hlavně v případě dětí
- Vymývání kontaminantů a jejich přenos do podzemních vod, eroze půdy a postup látek do povrchových vod
- Zvětráváním a výpary do atmosféry

Mezi hlavní chemické a mineralogické charakteristické vlastnosti půd, které ovlivňují pohybovost (mobilitu) prvků a jejich transport, patří pH, redox potenciál, kationtová výměna, kvantita a kvalita organické hmoty, oxidů a jílovitých minerálů, stupeň provzdušnění půdy a mikrobiální aktivita. Mezi nejvýznamnější faktory patří redox potenciál a hodnota pH. Biodostupnost rizikových prvků závisí na vazbě prvků na minerální částice. Minerální povrchy v kontaktu s vodním prostředím mají bod nulového náboje (pH_{pzc}), který představuje hodnotu pH, při kterém je povrch elektricky neutrální. Bod nulového náboje povrchů silikátů a oxidů je v intervalu od 2–3 (SiO_2) do 12 (MgO). Při hodnotách pH nižších než pH_{pzc} , je povrch kladně nabitý v důsledku přebytku protonů na povrchu, naopak při hodnotách pH vyšších, než je hodnota pH_{pzc} , je na negativním povrchu přebytek OH^- skupin. Závislost sorpce prvků na pH spočívá v tom, jestli je prvek přítomný jako kationt nebo aniont. Sorpce kationtů se bude s narůstajícím pH (zvyšující se záporný náboj na povrchu) zvyšovat. U aniontů je závislost opačná. Vliv na efektivitu sorpce má i charakter vaznosti s minerálním povrchem. Ionty mohou být vázány pomocí elektrostatické adsorpce (fyzisorpce), při které nevznikají mezi minerálem a prvkem chemické vazby, proto je možná zpětná desorpce. V dalších případech může dojít k chemisorpci, při které se váže prvek pomocí silných kovalentních vazeb. Tyto prvky jsou pak těžko desorbovatelné. (Makovníková et al., 2006)

3.2.1. Metody odstraňování kovů a metaloidů ze životního prostředí

Kontaminace půd, která je způsobena rizikovými kovy a metaloidy, které jsou pro rostliny a živočichy toxické, bývá nejčastěji poblíž hutních provozů a chemických závodů. Dekontaminace území v blízkosti těchto a dalších provozů, jako jsou například výrobní laků a barev, akumulátorek, je velice náročná a omezená hlavně z finanční stránky. Podle technické vyspělosti lze podle Jizby (1995) rozdělit tyto metody na konvenční a modernější elektronické procesy. Mezi konvenční metody

řadíme tři postupy. Kontaminovaná zemina se vytěží a odveze na hygienicky chráněnou skládku a na vytěžené místo se naveze vhodnější nekontaminovaný materiál. Tento postup skýtá mnoho limitů, jako je například způsob skládkování kontaminované půdy. Dalším postupem je promývání kontaminované půdy, kdy se toxická zemina vytěží a promývá se speciálními roztoky obsahující chelatovná činidla (na bázi EDTA). Očištěná zemina se poté vrací zpět na místo, odkud byla vytěžena. Kovy a metaloidy z extraktu se posléze odstraňují chemickou cestou. Třetí varianta je spíše dlouhodobá. Na kontaminované půdě se pěstují rostlinné hyperakumulátory, které odčerpávají kovy a metaloidy z půdy. Po sklizni se rostliny usuší a spálí způsobem, že nedochází k uvolňování kovů/metaloidů do atmosféry. Tato metoda je náročná na speciální filtr pro spaliny a taktéž zde velké riziko hraje časový horizont. Mezi elektrokinetické metody se řadí tzv. elektroklimační technika. Tento způsob odstraňování kovů/metaloidů z půdy spočívá v tom, že se využívá účinků zavádění stejnosměrného proudu do půdy. Ve vymezeném území se přímo do půdy vloží soubory elektrod (anod a katod). Díky procházejícímu stejnosměrnému proudu bude v půdě probíhat několik elektrofyzikálních jevů, kterými jsou elektroforéza, elektroosmóza, elektrolyza a difuze. Elektrokinetické pochody určuje základní veličina, kterou je pohyblivost iontu, která závisí na velikosti elektrického pole a rychlosti pohybu iontu. (Jizba, 1995)

Pokud dosahují zkoumané půdy extrémních hodnot znečištění, provádí se vyjmutí půdy z povrchu a sanuje se vhodnou remediační technologií, díky které se půda dekontaminuje. Remediační techniky se dělí do dvou skupin – přímé a nepřímé. Nepřímá remediace se zabývá úpravou půdy vyjmuté, která je prováděna buď na místě, nebo mimo místo znečištění. Naopak přímá remediace se zabývá úpravou půdy nebo podzemní vody, která je kontaminovaná právě na místě znečištění. Při remediaci kovů a metaloidů můžeme použít tři typy remediačních technik, kterými jsou odstranění znečištění, stabilizace znečištění nebo přirozené oslabení znečištění. Zatímco organické prvky, které znečišťují půdu, jsou vázány na půdní póry, anorganické prvky se přichytávají na půdní agregáty. Anorganické látky jsou většinou kovy nebo metaloidy, které nelze zneškodnit pomocí biodegradace. Proto byly vytvořeny speciální techniky, kterými jsou fytoextrakce, fytostabilizace, vyplavování a exakce in situ (na místě), elektrokinetika, zpevňování a vitrifikace in situ. (Dercová et al., 2005)

Bioremediace patří k biologickým způsobům čištění půdy. Biologické systémy se používají k remediaci půdy, sedimentů a vody znečištěných prvky, jako jsou rizikové kovy, metaloidy, radionuklidy, nitráty nebo kyanidy. Hlavními procesy, které se využívají, jsou imobilizace, mobilizace, transformace pomocí bioakumulace, biosorpce, oxidace, redukce, metylace, demethylace nebo fyto-remediace. Elektrochemické metody využívají k odstranění látek z půdy techniky transportu a následného odstranění ionizovaných látek z půdy. Rychlost transportu závisí na elektrické vodivosti půdy, ale i na filtrační schopnosti půdy. Zpevňováním a stabilizací se sníží mobilita kontaminované půdy pomocí fyzikální a chemické vazby a uzavře se do stabilizované matrice (solidifikace), kde je jejich toxicita omezena na minimum. Vitifikace (zasklení) in situ patří k tepelně-stabilizačním technikám, kdy se využívá tepelný efekt elektrického náboje k tavení půdy a odpadů do skelného monolitu, ze kterého se může uvolnit jen velmi malé množství znečišťujících látek. (Dercová et al., 2005)

K moderním dekontaminačním technikám patří především fyto-remediace. Tento termín označuje skupinu technik, které se používají k sanaci půdy. Fyto-remediace používá rostliny k odstranění anorganických, ale i organických látek z půdy. Rostliny jsou schopny fixovat, kumulovat a rozkládat nebezpečné látky, bez závažnějšího poškození jejich metabolismu, a odstraňovat je ze životního prostředí. Kromě nízké ceny a šetrnosti k životnímu prostředí (minimální poškození okolí, snížení hladiny prашného znečištění) je vhodná pro různé typy znečištění, má nízké nároky na energii (využívá slunečního záření) a je dobře přijímána veřejností. Mezi nevýhody patří dlouhý čas procesu a možnost vstupů kontaminantů do potravního řetězce zvířat živící se rostlinnou potravou. Pro remediaci rizikových kovů a radionuklidů se používá především fytoextrakce a fytostabilizace. Ve fytoextrakci rostliny extrahují znečištění z půdy pomocí svých kořenů a uskladňují tyto látky v zelené biomase. Celý proces je možné opakovat až do požadovaného vyčištění půdy. Biomasa z rostlin se následně zpracuje mikrobiálně – kompostováním, tepelně – spalováním nebo chemicky – extrakcí. Fytostabilizace využívá schopnost rostlin chemicky fixovat nebo stabilizovat znečišťující látky v půdě. Je vhodná především pro těžce vyjmutelné látky z půdy, jako je olovo. Lze ji kombinovat s fytoextrakcí, a tak docílit lepšího a kvalitnějšího vyčištění půdy. (Dercová et al., 2005)

Pro zpracování odpadních vod obsahující toxické kovy a metaloidy bylo vytvořeno mnoho technologií. Mezi které patří srážení, koagulace, reverzní osmóza, výměna iontů a adsorpce. Adsorpce se ukázala, jako jeden z nejlepších návrhů na zpracování kontaminovaných odpadních vod z průmyslu. Její významné výhody jsou nízká cena, dostupnost, ziskovost, jednoduchost provozu a efektivita. (Liang et al., 2013)

3.3. Antimon

3.3.1. Vlastnosti

Antimon je stříbrolesklý, měkký polokov. V zemské kůře se vykytuje velice vzácně (0,02–0,05 ppm). Přírodně tvoří mnoho sloučenin. Nejznámější je sloučenina se sírou nazývaná antimonit (stibnit). Čistý, krystalický antimon je v přírodě vzácný. Šedý (kovový) antimon je středně tvrdý a velmi křehký. Za normálních teplot je na vzduchu stálý, za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu antimonitého Sb_2O_3 . Elektrolýzou chloridu antimonitého vzniká explozivní antimon, který je vzácný. Tato látka je snadno výbušná a nestálá. Když hoří, vznikne kovový antimon. Při prudkém ochlazování par z hoření kovového antimonu vznikne černý antimon, který má stejnou strukturu krystalů jako červený fosfor a černý arsen. Při jeho oxidaci na vzduchu dohází k samovznícení. Žlutý antimon je nejméně stabilní modifikací, vzniká oxidací stibnitů při $-90^\circ C$. Při vyšších teplotách vzniká černý antimon. Svou krystalickou strukturou odpovídá žlutému arsenu a bílému fosforu. (Válek, 2014)

Antimon a jeho sloučeniny jsou považovány Agenturou pro ochranu životního prostředí Spojených států (USEPA) z roku 1979 a Radou Evropské unie z roku 1976 za znečišťující látky s prioritním zájmem. USEPA stanovila v roce 1999 minimální hodnoty antimonu v pitných vodách na $6 \mu g/l$. Od roku 1998 je Radou Evropské unie stanovena v EU minimální hodnota antimonu v pitných vodách na $5 \mu g/l$. (Filella et al., 2002)

3.3.2. Výskyt

V ložiskách nerostů se antimon nachází v sulfidech, halogenidech, oxidech a jako antimonité soli. Vyskytujícími se minerály antimonu jsou antimonit Sb_2S_3 , tetraedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, bournonit $CuPbSbS_3$, boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$ a jamesonit $Pb_4FeSb_6S_{14}$, nebo další, jako jsou kermesit Sb_2S_2O (znám jako červený antimon), valentinit $Sb_3O_6(OH)$, senarmontit Sb_2O_3 a roméit $Ca_2Sb_2O_7$. (Ardau et al., 2016)

Obsah antimonu se v neznečištěných sladkých vodách pohybuje v rozpětí ng/l - µg/l. Výjimku tvoří oblasti, kde se vyskytují rudy antimonu nebo u termálních vod, kde je obsah Sb \geq 1 g/l. V povrchových vrstvách oceánů se vyskytuje antimon velice málo (asi 200 ng/l) a v průběhu cirkulace vody nedochází k jeho hromadění. V neznečištěných půdách a sedimentech se antimon vyskytuje na úrovni µg/g. V atmosféře se pohybuje jeho rozmezí mezi pg/m³ a ng/m³. Většina antimonu vypouštěná do ovzduší končí v půdách, kde se nejčastěji naváže na částice obsahující hliník, železo a mangan. (Vojteková et al., 2014)

3.3.3. Zdroje

Hlavní světové zdroje antimonu se nachází v Bolívii, Číně, Rusku a Jižní Africe. (Ardau et al., 2016) V roce 2016 patřily mezi hlavní světové producenty antimonu Čína (100 000 kt), Rusko (9 000 kt) a Tádžikistán (8 000 kt). Do České republiky se dovezlo 9 766 kg antimonové rudy. (Starý et al., 2017) Ložiska antimonu nejsou v současné době v ČR evidována. V České republice se rudy antimonu těžily v období mezi první a druhou světovou válkou na několika lokalitách. Těmito místy jsou Příbram, Milešov, Krásná Hora nad Vltavou a okolí Mariánských Lázní. (Vávra, 2012) Na Slovensku se nachází devět ložisek antimonu, která patřila mezi významné zdroje v Evropě až do roku 1991, kdy byla těžba pozastavena. Těmito místy jsou Malé Karpaty, Nízké Tatry nebo Spišsko-gemerské Rudohoří. (Vojteková et al., 2014) V současné době se u nás antimon netěží, veškerou potřebu pokrývá dovoz ze zahraničí.

3.3.4. Rizika pro životní prostředí

Antimon je slabě biokumulativní. Ve vodě se nalézá v trojmocné formě Sb(III) nebo jako metylantimonylová sloučenina. Váže se na nerozpuštěné látky, bakteriální aktivitou se uvolňuje do ovzduší a v sedimentech je vázán na extrahovatelné železo a hliník. Antimon, který je navázán na prachové částice, může setrvat v atmosféře několik dní. Po spadu nebo vymytí do půdy se pevně naváže na částice, které obsahují železo, mangan nebo hliník. Vyskytuje-li se ve formě rozpustných chloridů nebo fluoridů, dostává se výborně do vodního prostředí. (Pitter, 2009) V posledních letech několikanásobně stoupla koncentrace antimonu v životním prostředí. Ve vodních systémech je antimon vždy vázán na kyslík. Dominantní formou je hexahydroxoantimonátový iont [Sb(OH)₆]⁻, která se vyskytuje v širokém rozmezí hodnot pH. Pro odstranění antimonu z průmyslových těžebních, průmyslových

odpadních a pitných vod není vyvinuto mnoho metod. Procesy k odstranění antimonu a arsenu jsou velice podobné, díky chemické podobnosti těchto prvků. Těmito procesy jsou například koagulace, vločkování, výměna iontů, elektrochemické metody, fyto-remediace a adsorpce. Mezi možnými způsoby úpravy vody mají adsorpční systémy mnoho výhod. Jsou snáze obslužné, stálé, vhodné pro více typů vod s nízkým až středním obsahem kovů, mají vysokou účinnost a mohou se opětovně využít. (Ardau et al., 2016)

3.4. Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém se uchycují částice kontaminantu na povrch pevné látky (koncentrace znečišťující látky ve vodě klesá). Tyto částice se následně mohou uvolňovat v procesu zvaném desorpce. Adsorpce se týká nejen uchycování rozpuštěných kontaminantů na povrchu pevných látek, ale také jejich pronikání do struktury adsorbentu. V mnoha případech není možné mezi sebou rozlišit tyto procesy. Adsorpce je vysoce závislá na hodnotě pH (např. pro oxidy, hydroxidy nebo organické látky).

V klasické koncepci je adsorpce považována za rychlou ve srovnání s rychlostí toku a je reverzibilní. Nejčastější je koncept lineární adsorpční izotermy K_d , definován jako:

$$K_d = \frac{dS}{dC} \text{ (L/kg)},$$

kde S je množství kontaminantu adsorbovaného na pevné fázi (mg/kg) a C je koncentrace kontaminující látky ve vodě. Hodnota K_d se obecně získává ze vsádkového testu založeného na přidání různé dávky kontaminantu do vsádky s vodou a pevnou fází (adsorbentem). Potom se stanoví rovnovážná koncentrace kontaminantu ve vodě a n/v pevné fázi. Hodnota K_d se vypočítá ze směrnice (sklonu) přímky v grafu $S = f(C)$. Existují i jiné typy adsorbčních izoterm, jako je izoterma Freundlichova a Langmuirova. Hodnota K_d pro organické kontaminanty je také často určována hodnotou rozdělovacího koeficientu oktanol/voda (K_{ow}). Adsorbovaná látka je zpomalena ve srovnání s neadsorbovanou, která se pohybuje advekci (advekce = transport kontaminantu spolu s půdním vzduchem/podzemní vodou). Míra zpomalení se udává jako zpoždovací koeficient R , spojený s K_d rovnicí dle vztahu:

$$R = \frac{v_w}{v_c} = 1 + \left(\frac{\rho_b}{n}\right) K_d,$$

kde v_c a v_w jsou rychlosti transportu kontaminantů a rychlost průtoku vody, respektive, ρ_b je objemová hustota (sypaná hustota; bulk density) pevných látek a n je pórovitost. Termín (ρ_b/n) pro objemovou hustotu v kg/dm^3 udává kg pevné fáze ve styku s 1 litrem vody. Když jsou objemová hustota a K_d ve stejných jednotkách, hodnota R je bezrozměrná.

Kationtová výměnná kapacita (CEC) charakterizuje adsorbční kapacitu pro kationty a týká se látek, které jsou schopné jejich výměny (např. jíly). Stanoví se nasycením výměnných míst kationtem (obecně NH_4^+) a poté stanovením jeho koncentrace po vyloučení z místa výměny jiným kationtem (např. Na^+ v koncentrovaném roztoku NaCl). Hodnoty kationtové výměnné kapacity jsou udávány v $\text{meq}/100$ g půdy pro specifické pH (obecně 7,0). Obecně vysoké hodnoty CEC mezi jílovitými minerály má montmorillonit, naopak kaolinit vykazuje hodnoty nejnižší. Nízké hodnoty CEC má písek, obecně menší než $1 \text{ meq}/100$ g nebo méně, avšak i tato hodnota je nezanedbatelná. Organická hmota v pevné fázi (SOM – pevná organická hmota) hraje důležitou roli při adsorpci organických kontaminantů, ale je také důležitým adsorbentem pro anorganické kontaminující látky. To se týká deprotonace karboxylové skupiny $-\text{COOH}$ a fenolové skupiny $-\text{OH}$ v důsledku změn pH, kdy dochází ke vzniku záporného povrchového náboje. Půdní humus může mít CEC až $200 \text{ meq}/100$ g a může adsorbovat významnou frakci kovů, jako je např. chrom. Appelo a Postma (1999) vytvořili rovnici pro výpočet CEC na základě jak obsahu jílu, tak obsahu organické hmoty:

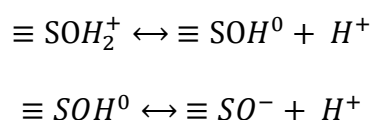
$$CEC[\text{meq}/100\text{g}] = 0,7 \times (\% \text{ jílu}) + 3,5(\%C)$$

Iontová výměna obecně zahrnuje náhradu jednoho adsorbovaného druhu na povrchu pevné fáze jiným, který je přítomný v roztoku. Kationtová výměna je obecně mnohem důležitější než výměna aniontů. Ionty s vyšším nábojem jsou přednostně adsorbovány, ale výměna iontů závisí také na koncentraci. Adsorbční afinita se snižuje v sekvenci $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Když jsou oba náboje a koncentrace dvou iontů podobné, potom je pro adsorpci preferován iont s nižší hydratovaným poloměrem. Hydratovaný poloměr je nižší u iontů s vyšším poloměrem iontů, protože v jejich případě je poměr náboj/poloměr iontů nižší.

Ve vodě se často vyskytují koloidy (částice o velikosti $< 1 \mu\text{m}$). Pro popis těchto systémů se používají modely elektronové dvojvrstvy např. Sternův model (ionty jsou

koncentrovány ve Sternově vrstvě přiléhající k pevné fázi) nebo Gouyův-Chapmanův model (koncentrace iontů klesá směrem od povrchu pevné fáze). Sternová vrstva s těsně přidrženými ionty (v případě záporně nabitého povrchu se jedná o kationty) je blízko k povrchu koloidů a Gouyova vrstva s pohyblivými ionty (kationty stále převládají) je dále od povrchu (nachází se mezi Sternovou vrstvou a objemovým roztokem se stejnou koncentrací kationtů a aniontů). Stabilita koloidů závisí na tloušťce Gouyvy vrstvy, která závisí na iontové síle roztoku. Když vzrůstá iontová síla, dochází ke stlačení vrstvy a vločkování koloidů (například při míchání říční vody a mořské vody v ústí řek).

V případě hydroxidů železa a manganu je adsorpce silně závislá na pH. Když se pH zvyšuje, dochází k deprotonaci povrchu dle následujících rovnic:



Ve výše uvedených rovnicích značka \equiv označuje adsorpční místa na pevné fázi a S označuje prvek v pevné fázi (např. železo). Když se průměrný náboj na povrchu adsorbentu rovná nule, počet pozitivních a záporných nábojů je stejný (pH nulového náboje; pH_{ZPC}). Při změně pH roztoku dochází také ke změně elektrostatické složky adsorpce v souvislosti s adsorpcí/desorpcí H^+ . Tato složka adsorpce je vyjádřena coulombickým (Boltzmannovým) termínem K_{coul} :

$$K_{\text{coul}} = \exp \frac{-\Delta Z F \psi}{RT}$$

kde ΔZ je změna povrchového náboje, F je Faradayova konstanta, Ψ je povrchový potenciál, R je univerzální plynová konstanta, a T je teplota. Objemová (bulk) adsorpční konstanta je produktem vnitřní (chemické) a coulombické konstanty:

$$K_{\text{bulk}} = K_{\text{int}} \times K_{\text{coul}}$$

Při pH_{ZPC} je počet kladně a záporně nabitých míst stejný, objemový povrchový náboj se rovná nule, takže $K_{\text{bulk}} = K_{\text{int}}$. Když se pH zvětšuje, záporně nabitá místa začínají převažovat, více kationtů se adsorbuje a anionty jsou desorbovány. Toto chování se nazývá adsorpční hrana. (Bartovská et Šišková, 2005; Šráček et Zeman, 2004)

3.4.1. Chemická a fyzikální adsorpce

Při adsorpci kontaminantů na pevné částice rozlišujeme chemickou (tzv. chemisorpci) a fyzikální (tzv. fyzisorpci) adsorpci. Při chemické adsorpci dochází k vytváření chemické vazby mezi adsorbovatelnými molekulami a adsorbentem. Na aktivních centrech se vytvoří jedna vrstva adsorbovaných molekul. Tato adsorpce bývá pomalejší než fyzikální, ale s rostoucí teplotou roste její rychlost. Chemická adsorpce se v mnoha publikacích označuje jako nevratný proces s vysokým interakčním potenciálem a vysokou intenzitou vzájemného působení molekul. Nevratná je proto, že desorpce adsorbátu má za následek uvolňování jiné látky, než se původně adsorbovala, a tím pádem může adsorpční centrum zůstat chemicky změněno. Při fyzikální adsorpci jsou molekuly vázány slabými mezimolekulárními van der Waalsovými silami. Síly, které způsobují tuto adsorpci jsou stejné, jako síly, které způsobují kondenzaci par a existenci kondenzovaného stavu látek. Průběh adsorpce je charakterizován adsorpční rovnováhou, která určuje maximální množství látky, kterou lze za určitých podmínek adsorbovat a rychlostí adsorpce, která určí rychlost probíhaného děje. (Ciahotný, 2005)(Bulánek, 2014)

3.4.2. Kinetika adsorpce

Pokud se jedná o fyzikální adsorpci je průběh reakce velice rychlý. U chemické adsorpce, jinak také aktivované adsorpce, je rychlost vyjádřena kinetickými vztahy. Rychlost chemisorpce je exponenciálně závislá na teplotě a stoupá s rostoucí teplotou. Pro adsorpci na porézních materiálech musíme brát v potaz více dějů, které zde probíhají. Jsou to difuze na vnějším povrchu adsorbentu (vnější difuze), difuze póry k vlastnímu povrchu (vnitřní difuze) a vlastní adsorpce. Nejpomalejší děj řídí rychlost probíhajícího procesu. U fyzikální adsorpce, která probíhá na porézních materiálech, to bývá nejčastěji difuze póry adsorbentu. U chemisorpce je tím nejpomalejším většinou aktivovaná adsorpce. (Bartovská et Šišková, 2005)

3.4.3. Adsorpční izotermy

První adsorpční izotermy byly J.M. van Bemmelenem změřeny před více než 130 lety. Od té doby proběhlo mnoho pokusů zaměřených na získání experimentálních dat z různých kombinací adsorbent – adsorbát. Základem dnešní klasifikace izoterm IUPAC, byla klasifikace BDDT z roku 1940, kterou vytvořil tým vědců vedený S. Brunauerem a E. Tellerem. Tato klasifikace obsahovala pět typových skupin izoterm, které jsou označeny římskými číslicemi I–V. Roku 1985 zavedl do klasifikačního

systemu prof. K.S.W. Sing šestý typ izoterem (IV) (obrázek 1). Tento systém IUPAC platí dodnes. Izotermy je možné získat jak při adsorpci plynné fáze na fázi pevnou, tak při adsorpci fáze kapalné (Bulánek, 2014).

Pro izotermy typu I. je charakteristický konkávní průběh v rozsahu nízkých relativních tlaků (případně koncentrací v roztoku při adsorpci kapalné fáze). Tento průběh je typický pro mikroporézní materiály s relativně malou plochou vnějšího povrchu, jakými jsou aktivní uhlí, zeolity nebo některé porézní oxidy. Adsorbované množství od počátku velice rychle stoupá a dosahuje plata pro vysoké tlaky (vysoké koncentrace v roztoku). Výše zmíněné materiály jsou látky porézní s častým výskytem mikropórů (póry o velikosti menší než 2 nm). Se zmenšováním mikropórů vzrůstá adsorpční energie a k plnění mikropórů dochází při nižších tlacích (koncentracích v roztoku). Vznik plata ukazuje konečný rozsah velikosti mikropórů, pokud je horizontální, ukazuje velmi nízkou vnější plochu vzorku. Množství adsorptivu, které je adsorbent schopen pojmout, je dáno objemem přístupných mikropórů než pouze velikostí plochy vnitřního povrchu. Tento tvar je typický pro chemisorpční izotermy, a proto je označován jako Langmuirovský typ izoterem.

Izoterma typu II. je konkávní k ose tlaku, následně ve středním oboru tlaků lineární a u vysokých tlaků je tvar křivky konvexní (případně se místo tlaků jedná o koncentrace v roztoku). Tento typ je typický pro neporézní a makroporézní adsorbenty, poukazuje na neomezenou multivrstvou adsorpci. Souřadnice bodu B umožňuje odhad množství plynu (kapaliny) potřebné pro pokrytí vzorku monovrstvou. Tato izoterma je charakteristická pro jemně rozdělené (práškové, příp. nanočásticové) neporézní vzorky.

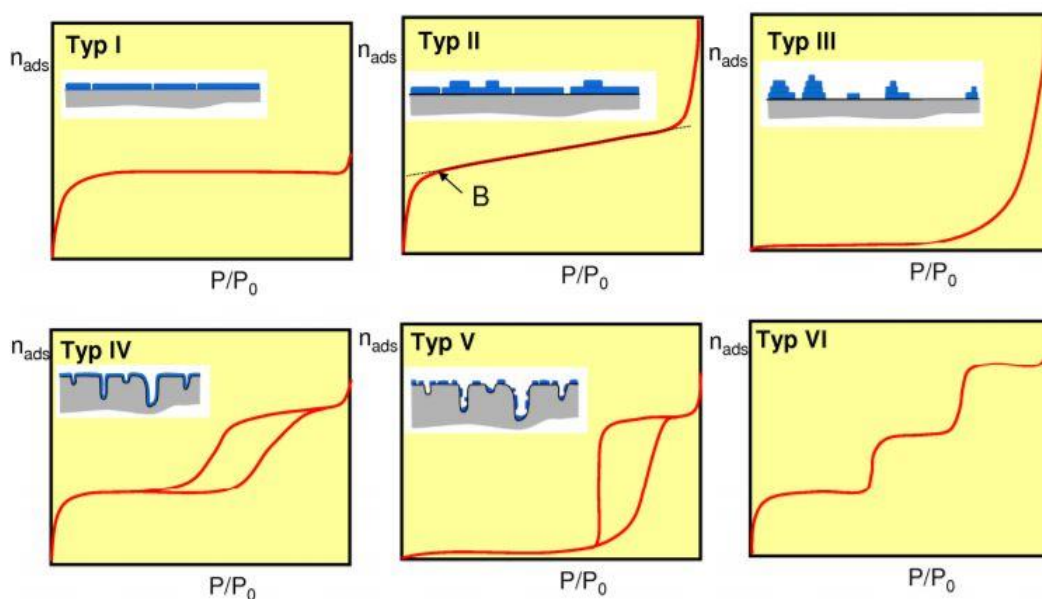
Izoterma typu III. je v celém rozsahu tlaků (koncentrací v roztoku) konvexní a nevykazuje zřetelně bod B. To ukazuje na slabou interakci mezi adsorbentem a adsorbátem. Tento typ nepatří mezi běžně se vyskytující. Možným příkladem je adsorpce dusíku na polyetylen nebo dalších organických polymerech.

Izoterma typu IV. Počátek této izotermy je stejný, jako u typu II, ale odlišuje se průběhem u vyšších tlaků (koncentrací v roztoku). Vykazuje hysterezi (hysterezní smyčku; rozdíl mezi adsorpční a desorpční křivkou), která souvisí s plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměru pórů (probíhá zde kapilární kondenzace v mezopórech) a s vyprazdňováním pórů při nižších tlacích, než při kterých dochází k

jejich zaplňování. Tento typ izotermy je také charakteristický pro jemně rozdělené (práškové, příp. nanočásticové) neporézní vzorky, s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru.

Izoterma typu V. je konvexní a vykazuje plato při vysokých tlacích (koncentracích v roztoku). To ukazuje na zaplnění strukturních pórů. Stejně jako u typu III. ukazuje tento typ izotermy na slabou interakci mezi adsorbentem a adsorbátem. Hystereze je spojená s plněním a vyprazdňováním pórů. Tento typ není běžný, ale může se vyskytovat u některých adsorpčních systémů, jako je např. adsorpce dusíku v porézních polymerních materiálech nebo adsorpce vody na hydrofobním povrchu.

Izoterma typu VI. (nazývaná jako schodovitá izoterma) související s vrstvo-vrstvovou adsorpcí na jednotných površích je velmi vzácným typem izotermy. Strmost jednotlivých schodů je závislá jak na typu systému, tak na teplotě adsorpce. Látkové množství adsorptivu, které je potřebné k vytvoření monovrstvy, je reprezentováno výškou schodu. Mezi typické adsorpční systémy tohoto typu patří adsorpce argonu nebo kryptonu na grafitickém uhlíku či adsorpce metanu na povrchu MgO.



Obrázek 1 Typy adsorpčních izoterem dle klasifikace podle IUPAC z roku 1985 (Bulánek, 2014)

Tvar izotermy poskytuje předběžné informace o mechanismu adsorpce a povaze adsorbentu. Základní teorie (níže) dále popisují mechanismus adsorpce. Odvozené matematické rovnice, které popisují experimentálně změřená data, umožňují získ

parametrů (další vlastností), ze kterých lze čerpat při popisu adsorpce. Adsorpčních izoterem (matematických rovnic popisujících závislost specifického povrchového přebytku na tlaku, případně na koncentraci v roztoku, pokud se jedná o adsorpci z kapané fáze) bylo odvozeno velké množství (např. Langmuirova izoterma, Freundlichova izoterma, B.E.T. izoterma aj.).

Langmuirova adsorpční izoterma představuje základní rovnici povrchové chemie a používá se na popis chemisorpce. Mezi předpoklady, které omezují platnost této teorie, patří předpoklad, že se jednotlivé adsorbované molekuly vzájemně neovlivňují (jsou na sobě zcela nezávislé) a dochází k tvorbě monovrstvy (jedno adsorpční centrum = jedna molekula). Obecný tvar Langmuirovy izotermy lze vyjádřit jako:

$$n_{ads} = \sum_{i=1}^j n_{ads}^i = \sum_{i=1}^j n_{ads,m}^i \frac{b^i(T) p}{1 + b^i(T) p}$$

- n_{ads} specifický povrchový přebytek
- n_{ads}^i specifický povrchový přebytek na i-tém typu center
- $n_{ads,m}^i$ maximální specifický povrchový přebytek na i-tém typu center
- $b^i(T)$ adsorpční koeficient charakterizující i-tý typ adsorpčního centra
- p tlak (případně koncentrace v roztoku)

Freundlichova izoterma předpokládá adsorpci ve více vrstvách. Jedná se o historicky první typ izotermy. V logaritmickém tvaru představuje přímkovou závislost.

$$n_{ads} = k_{fr} p^{\frac{1}{n_{fr}}}$$

- k_{fr} s n_{fr} konstanty Freundlichovy adsorpční izotermy (n_{fr} je obvykle větší než 1)

Brunauer-Emmett-Tellerova adsorpční izoterma (B.E.T.) rozšiřuje Langmuirovu kinetickou teorii adsorpce o popis mechanismu vícevrstvé adsorpce, která vede zisku tvaru odpovídající izotermám typu II. Pro adsorpci v první vrstvě platí stejné podmínky jako u Langmuirovy teorie. Tyto adsorbované molekuly následně fungují jako adsorpční centra pro další molekuly (Bulánek, 2014). Izoterma B.E.T. má v linearizované podobě tento tvar:

$$\frac{p}{n_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_{ads,m}C} + \frac{C - 1}{n_{ads,m}C} \frac{p}{p_0}$$

C konstanta související s adsorpčním teplem

(vyšší hodnota C = strmější počátek izotermy)

p_0 standartní tlak nebo tlak nasycených par

3.4.4. Adsorpční materiály

Mezi uhlíkaté adsorpční materiály používané k adsorpci patří aktivní uhlí, aktivní koks a uhlíkatá molekulová síta. Tyto materiály mají stejný vzhled, ale liší se svými fyzikálními vlastnostmi, jako je například velikost vnitřního povrchu nebo adsorpční schopnost. Aktivní uhlí tvoří z více jak 90 % uhlík. Je to hydrofobní materiál a používá se především pro záchyt nepolárních látek – čištění plynů. Vnitřní povrch aktivního uhlí dosahuje více než 400 m²/g. Vyrábí se v několika formách – prášková, kusová, extrudovaná nebo impregnovaná. Pro čištění plynů se používá především kusové nebo formované aktivní uhlí. Aktivní koks je materiál, který má méně rozvinutý adsorpční povrch než aktivní uhlí. Nejčastěji se vyrábí z hnědého (práškový aktivní koks) a černého uhlí (kusový aktivní koks). Používá se nejčastěji při čištění odpadních vod a k odstraňování plynných škodlivých látek ze spalin a dalších odpadních plynů. Uhlíkatá molekulová síta nemají pevnou krystalografickou strukturu, ale jejich porézní systém je podobný aktivnímu uhlí. Tento materiál má vysokou pevnost a mezi další výhody patří, že nesorbují vodu. Proto se používá k sorpci plynů s vysokým obsahem vody. (Jílková et al., 2014)

Silikagel je pórovitá, granulovitá forma SiO₂, která je vyráběna synteticky z křemičitanu sodného. Obsahuje více než 95 % oxidu křemičitého. Díky svým vynikajícím hydrofilním vlastnostem se používá k sušení plynů. (Jílková et al., 2014)

Zeolity jsou přírodní nebo umělé porézní hydratované krystalické hlinitokřemičitanu, které mají mnoho reálných a potenciálních aplikací souvisejících s adsorpcí/separací, katalýzou a iontovou výměnou. Primární stavební jednotkou těchto materiálů je tetraedron krystalické látky na bázi hydratovaných hlinitokřemičitanů. Vnitřní struktura je tvořena kanálky a dutinami (póry) konstantních rozměrů, v nichž jsou vázány molekuly H₂O a výměnné kationty. Specifické vlastnosti jsou dány jejich

výjimečnou krystalickou trojrozměrnou strukturou. Díky tomu mají velký specifický povrch a adsorpční kapacitu. Mají vysokou výměnnou kapacitu a selektivitu, schopnost reverzibilní hydratace a dehydratace a jsou odolné vůči agresivním médiím. (Tatlier et al., 2018)

Silikátové materiály nacházejí v posledních desetiletích mnoho uplatnění. Toto uplatnění je dáno vynikajícími chemickými a fyzikálními vlastnostmi, kterými jsou například mechanická odolnost, velký specifický povrch, vysoká porozita a dobře organizované póry. Lze jednoduše upravovat velikost jejich pórů, aby vyhovovaly různě velkým molekulám. Adsorpční vlastnosti závisí na koncentraci hydroxyskupin, resp. silanolových skupin ($\equiv\text{Si-OH}$). Při dostatečné koncentraci silanolových skupin má povrch materiálu hydrofilní charakter. (Luštická et al., 2013)

Magnetické biochary jsou ideálními adsorbenty díky jejich chemické a fyzikální stabilitě, hojně dostupným a levným surovinám a všestrannému využití. Proces magnetizace může změnit povrchové a porézní struktury biocharů, takže se vytvářejí další adsorpční místa, což zlepšuje jejich adsorpční kapacitu. Rychlé a účinné oddělení magnetických adsorbentů od vodného roztoku zřetelně zkracuje dobu trvání celého procesu dekontaminace, takže se snižují náklady na jejich použití. Magnetické biochary jsou syntetizovány jako adsorbenty pro odstraňování různých znečišťujících látek, včetně rizikových kovů, hydrofobních organických sloučenin, syntetických barviv, antibiotik a živin. (Zhao et Lang, 2018)

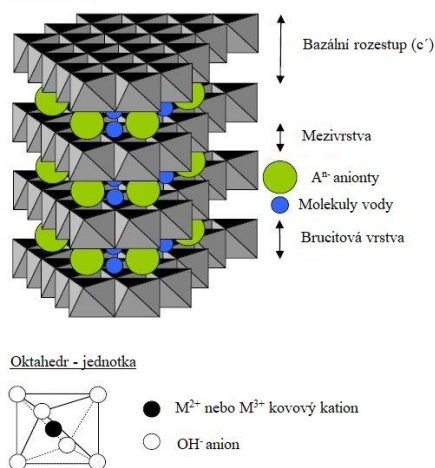
Nízkonákladové vedlejší produkty z oblasti zemědělství, domácnosti a průmyslu jsou považován za udržitelné řešení pro čištění odpadních vod. Umožňují odstranění znečišťujících látek ze splaškových vod a současně přispívají k minimalizaci, obnově a opětovnému využití odpadu. Nízkonákladové sorbenty jsou rozděleny do pěti skupin – zemědělský a komunální odpad, průmyslové vedlejší produkty, kal, mořské materiály, materiály obsahující půdu a rudy a nové nízkonákladové adsorbenty. Tyto adsorbenty mají výbornou afinitu ke znečišťujícím látkám, jako jsou barviva, rizikové kovy a metaloidy, sloučeniny biorekalcitrantu (organický kontaminant) a dusíkaté a fosfátové sloučeniny. (De Gisi et al., 2016)

3.5. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy

3.5.1. Vlastnosti

Podvojn  vrstevnat  hydroxidy (layered double hydroxides; LDH) jsou t idou iontových lamelárních sloučenin složených z kladn  nabitých brucitových vrstev s mezivrstvami, kter  obsahují aniony (kompenzující kladn  náboj vrstev) a molekuly vody. V uplynulých letech se mnoho studií zam řilo na aplikaci podvojných vrstevnatých hydroxidů k sanaci životního prostředí. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy jsou p irozen  se vyskytující minerály, kter  lze relativn  jednoduše a ekonomicky v hodn  syntetizovat. Znam  jsou také jako hydrotalcitové sloučeniny nebo aniontov  jíly a představují velkou skupinu p rodn ch materiálů. Jmenovit  jsou to minerály hydrotalcit (Mg-Al LDH), pyroaurit (Mg-Fe LDH) a takovit (Ni-Al LDH). V posledních letech získaly zájem díky své zvl stn  struktuře a jedine n m vlastnostem. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy mohou být reprezentovány obecn m vzorcem $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, kde M^{2+} a M^{3+} jsou dvojmocn  a trojmocn  kovov  kationty, hodnota x je rovna molárnímu poměru $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, zatímco A je n -mocn  aniont. Zdrojem pro vytvoření krystalochemick  struktury podvojných vrstevnatých hydroxidů je hydroxid hoře nat  (brucit). Hydroxid hoře nat  m  ve své struktuře kationty Mg^{2+} , kter  jsou oktaedricky koordinovány šesti aniony OH^- , tzn. jedná se o $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$, což umožňuje tvorbu systému nekonečných vrstev vázaných vodíkovou vazbou. N kter  dvojmocn  kationty (M^{2+}) jsou ve struktuře podvojných vrstevnatých hydroxidů izomorn  nahrazeny kationty trojmocnými (M^{3+}). Díky tomu se p vodn  elektroneutrální hydroxidov  vrstva zm n  na vrstvu s pozitivním nábojem. Tento pozitivn  náboj se vykompenzuje v mezivrstevě pomocí aniontů (A^{n-}). V mezivrstevě se rovná nacházejí molekuly vody. Tato struktura je uvedena na obrázku 2. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy mají relativn  slab  vazby mezi vrstvami a v důsledku toho vykazují vynikající schopnost zachycovat organick  a anorganick  aniony. Nejzajímavějšími vlastnostmi podvojných vrstevnatých hydroxidů jsou velké plochy povrchu a vysok  schopnost výměny aniontů. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy byly studovány pro jejich potencion ln  pou it  v  irok m spektru oblastí, jako je katal za, fotochemie, elektrochemie, polymerizace, magnetizace, biomedic nsk  v dy a enviromentální aplikace. Podvojn  vrstevnat  hydroxidy se pou evaj  jako aditiva zadržující teplo v plastových filmech, zpomalovače hoření, stabilizační činidla pro polymery a prekurzory magnetických materiálů. Byly také použity jako nov  membr nov  materiály k odd len  pyrenu

z roztoku obsahující aromatický polycyklický uhlovdík. Podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou schopny odstraňovat anorganické kontaminující látky, jako jsou oxyanionty (arsenitan, arseničnan, chroman, fosforečnan, seleničitan, selenan a další), monoatomické anionty (boritan, dusičnan), ale i kontaminující látky ve formě kationtů (např. zinek, olovo, měď a další) z vodných roztoků. (Goh et al., 2008; Liang et al., 2013)



Obrázek 2 Schématické zobrazení struktury podvojně vrstevnatého hydroxidu (Goh et al., 2008)

3.5.2. Syntéza podvojných vrstevnatých hydroxidů

Podvojně vrstevnaté hydroxidy se v laboratoři velice snadno syntetizují, ale ne vždy jako čisté minerály. Nejčastější a nejjednodušší používanou metodou je koprecipitace. Při této metodě se jako prekursorů používají vodné roztoky M^{2+} a M^{3+} obsahující aniont, který má být začleněn do podvojně vrstevnatého hydroxidu – nejčastěji používanými prvky jsou hořčík (dvojmocný kationt) a hliník (trojmocný kationt). Aby bylo zajištěno současné srážení dvou kationtů, je nezbytné provést syntézu za podmínek přesycení. Obecně existují dva typy podmínek přesycení – koprecipitace při nízkém přesycení a koprecipitace při vysokém přesycení. Koprecipitace při nízkém přesycení se provádí pomalým přidáváním směsných roztoků dvojmocných a trojmocných solí kovů, ve zvoleném poměru, do reaktoru obsahujícího vodný roztok požadovaného mezivrstevnatého aniontu. Následně je do reaktoru za stálé rychlosti přidáván alkalický roztok do požadovaného pH. Ve výsledku dojde ke srážení dvou kovových solí. V koprecipitaci při vysokém přesycení je naopak k alkalickému roztoku přidáván smíšený roztok soli obsahující požadovaný aniont. Koprecipitace při

vysokém přesycení vede k výrobě méně krystalických materiálů kvůli vzniku velkého počtu krystalizačních jader. Po procesu srážení při vysokém přesycení často následuje proces tepelného zapracování, aby byl navýšen výtěžek a krystalinita materiálu. Následuje proces stárnutí (několik hodin až dnů). Aby se zajistila čistota syntetizovaných podvojných vrstevnatých hydroxidů, je potřeba použít dekarbonizované (demineralizované) ultra čisté vody a aplikovat intenzivní míchání v kombinaci s provzdušňováním (dusíkem) v procesu syntézy. Způsob syntézy, která zahrnuje samostatné kroky nukleace a stárnutí byl navržen podle Zhao et al. (2002). Klíčovým rysem této metody je velmi rychlý míchací a nukleační proces v koloidním mlýnu, po kterém následuje samostatný proces stárnutí. Ve srovnání s konvenčním koprecipitačním procesem vede tato metoda k mírně vyššímu stupni krystalinity materiálů, tvorbě menších krystalitů s vyšším poměrem stran a užší distribuci (rozdělení) velikosti krystalů vzhledem k extrémním silám, kterým je nukleační směs vystavena v koloidním mlýnu.

Řada studií uvádí syntézu podvojných vrstevnatých hydroxidů z močoviny pomocí hydrolyzy. Tyto materiály mohou být také vyrobeny pomocí iontové výměny, která je využitelná, pokud v daném případě není možnost koprecipitace (kovové ionty nejsou stabilní v alkalickém prostředí). Mezi další běžné postupy patří rehydratace/rekonstrukce pomocí strukturního „paměťového“ efektu, kdy jsou vzorky nejdříve termicky upraveny a následně rehydratovány. Za inovativní syntézu lze považovat aerogelovou metodu, která produkuje podvojně vrstevnaté hydroxidy se zvýšenou chemickou aktivitou. Klíčovými rysy této metody jsou homogenizace kovových prekurzorů ve směsi metanol/toluen, řízená hydrolyza, gelování, hydrotermální zpracování, a nakonec superkritické sušení rozpouštědla. Výsledné podvojně vrstevnaté hydroxidy vykazují velké plochy povrchu a malé velikosti částic. Byla také popsána nová metoda zahrnující rychlou precipitaci s následnou řízenou hydrotermální úpravou za různých podmínek, která produkovala stabilní suspenze homogenních nanočástic podvojných vrstevnatých hydroxidů. (Goh et al., 2008)

Byla rovněž navržena nová strategie pro přípravu podvojných vrstevnatých hydroxidů, která by měla umožnit jejich syntézu ve větším měřítku. Návrh syntézy zahrnuje krok solgelové chemie, protože tento způsob výroby má řadu výhod. Předpokladem je, že výsledný podvojný vrstevnatý hydroxid umožní záchyt aniontů (např. arseničnanu) ve vzniklém prostoru mezi vrstvami. Pomocí této metody by měl být vyvinut nový vysoce

efektivní iontoměnič, a to Mg-Al-CO₃ LDH. Solgelový způsob výroby by měl umožnit překonat velmi rozdílné hodnoty pH pro hydrolyzu kationtů využívaných k syntéze LDH (například hořečnatých a hlinitých kationtů). Výhodou je, že solgelová metoda využívá netoxické vstupní látky (bez alkoxidů, organických rozpouštědel). Za účelem překonání rozdílných podmínek hydrolyzy jednotlivých kationtů byla jako měkký neutralizátor použita čerstvě syntetizovaná sloučenina jednoho z kovů, která způsobila hydrolyzu druhého kovu. Hydrogel byl vyroben za použití dvoustupňového postupu. Nejprve byl syntetizován Mg(HCO₃)₂, který byl pak použit jako měkký neutralizátor při hydrolyze AlCl₃, což vedlo k vytvoření požadovaného hydrogelu. Hydrogel se následně nechal 24 hodin vysušit a stal se z něj xerogel. Jak hydrogel tak xerogel jsou vynikajícími iontoměniči. Takto inovativně připravený Mg-Al-CO₃ LDH měl vynikající vlastnosti při odstraňování aniontů z roztoku a syntéza se ukázala jako nákladově efektivní metoda výroby LDH, která je šetrná k životnímu prostředí. Tato metoda představuje budoucnost při výrobě podvojných vrstevnatých hydroxidů, která umožní syntézu LDH ve větším měřítku. (Chubar et al., 2017)

3.5.3. Sorpce kovů a metaloidů na podvojně vrstevnaté hydroxidy

První zmínky o výzkumu sorpce kovových kationtů na podvojně vrstevnaté hydroxidy pochází z roku 1992, kdy Fujii et al. (1992) připravili podvojně vrstevnaté hydroxidy Mg-Al s různými anionty v mezivrstvách, které byly aplikovány pro sorpci olova, mědi a zinku. V současné době jsou vybranými kationty především ionty rizikových („těžkých“) kovů (olovo, kadmium, rtuť, měď), ionty přechodných kovů (zinek) a ionty radiochemických kovů (kobalt, nikl, stroncium). Podvojný vrstevnatý hydroxid Mg-Fe-CO₃ LDH byl také využit na separaci a obnovu kovů vzácných zemin (lanthan, neodym) z baterií. (Liang et al., 2013) Obecně je však množství studií zabývajících se sorpcí kovů na podvojně vrstevnaté hydroxidy omezené, na rozdíl od studií zabývajících se sorpcí aniontů (Goh et al., 2008; Liang et al., 2013). Z hlediska metaloidů však k méně studovaným prvkům patří antimon (Kameda et al., 2012; Kameda et al., 2015; Lu et al., 2015; Ardaou et al., 2016), ačkoliv jeho koncentrace v životním prostředí v posledních letech několikanásobně vzrostla (viz kapitola 3.3.4).

Příkladem využití podvojných vrstevnatých hydroxidů k současnému odstraňování antimonu a arsenu z reálných roztoků je uvedeno ve studii Lu et al. (2015), kde byl modifikovanou metodou koprecipitace syntetizován Zn-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid, a byly zkoumány jeho sorpční vlastnosti. Bylo zjištěno že adsorbent má

vysokou účinnost při odstraňování arsenu a antimonu. Z počáteční koncentrace arsenu a antimonu 2 mg/l byla po experimentu zbytková koncentrace pro arsen nižší než 10 µg/l a pro antimon a 5 µg/l. Tyto hodnoty již splňují nařízení WHO a USEPA pro výskyt arsenu a antimonu v pitné vodě. Tato studie prokázala, že Zn-Fe LDH je potencionálně účinným adsorbentem pro dekontaminaci vod od arsenu a antimonu. (Lu et al., 2015)

4. Experimentální část

4.1. Metodika

4.1.1. Příprava roztoků a použité materiály

Nedříve byly připraveny roztoky na kinetické a rovnovážné experimenty. Pomocí analytických vah byl navážen pevný materiál – hydroxoantimoničan draselný $K[Sb(OH)_6]$, o různých koncentracích dle typu experimentu (specifikováno u jednotlivých experimentů). Roztok byl připraven v elektrolytu KNO_3 o koncentraci 0,01 M. Koncentrace elektrolytu 0,1 M byla použita pouze při experimentu, který se zabýval adsorpčními hranami. Pevný materiál byl převeden pomocí trychtýře a stříčky do odměrné baňky. Celý proces se musí provést velice důkladně, aby nezůstal žádný pevný podíl na lodičce. Stříčka byla naplněna 0,01 M elektrolytem. Stejným postupem byly připraveny roztoky pro adsorpční hrany. Akorát s tím rozdílem, že roztoky antimonu byly připraveny při různých koncentracích elektrolytu (0,1 M a 0,01 M). Před každým experimentem bylo potřeba správně zkalibrovat pH sondy pomocí pufrů s pH 4,00 a 7,00. Po provedení samotných experimentů bylo nutné správným způsobem umýt použité nádoby. Nejdříve bylo nádobí omyto pomocí houbičky a kartáče vodou a Jarem, následně bylo opláchnuté nádobí omyto destilovanou vodou (1.stupeň). Skleněné nádobí bylo ponecháno k osušení na stojanu a plastové bylo vloženo do kyselé lázně.

Jako adsorbent byl využit Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid, který nebyl v rámci této bakalářské práce syntetizován, ale byl použit materiál, který byl syntetizován v rámci jiných projektů realizovaných v Laboratořích environmentální geochemie na FŽP, ČZU v Praze. Hudcová et al. (2017) ve své práci uvádí detailní charakteristiku tohoto materiálu.

4.1.2. Kinetické experimenty

Koncentrace antimonu v tomto experimentu byla 12,6 mg/l. Poměr pevné a kapalné fáze byl 1 g/l. Použitý elektrolyt KNO_3 pro kinetický experiment měl koncentraci 0,01 M. Když byl adsorbent přidán do roztoku, začala se směs intenzivně míchat pomocí magnetického míchadla o rychlosti 550 rpm. Ve stanovených časových intervalech byly prováděny odběry. Celková délka intervalu byla od 1 minuty po 2 hodiny (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 minut). Odběr o objemu 10 ml byl prováděn pomocí automatické pipety. Odebrané vzorky byly pomocí pipety převedeny do stříkačky, na kterou byl před experimentem přidělán filtr o velikosti pórů 0,45 μm . Následně byly

odebrané vzorky přefiltrovány do zkumavky. Byly provedeny dva typy experimentu při různých hodnotách pH. U jednoho roztoku nebylo upravováno pH a u druhého roztoku byla udržována hodnota pH 5,5 pomocí kyseliny HNO₃ o různých koncentracích (1 M, 0,1 M a 0,01 M). Upravené (přefiltrované) odebrané vzorky byly analyzovány pomocí technologie ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series), která stanovila obsah kovů ve vzorku. Metodika vycházela z postupů v publikaci Hudcová et al. (2017). Nakonec byl proveden výpočet pro adsorbované množství pomocí rovnice

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

kde C₀ (mg/l) a C_e (mg/l) jsou počáteční a rovnovážné koncentrace, V (l) je objem a m (g) je hmotnost. (Kang et al., 2013)

4.1.3. Rovnovážné experimenty (izotermy)

Koncentrace antimonu u vzorku při udržovaném pH 5,5 byla 1,08-568 mg/l a koncentrace v roztoku bez úpravy pH 1,09-229 mg/l. Poměr pevné a kapalné fáze byl 1 g/l. Použitý elektrolyt, stejně jako u kinetického experimentu, měl koncentraci 0,01 M. Po přidání adsorbentu do elektrolytu byla směs intenzivně míchána pomocí orbitálního míchadla, které mělo nastavenou rychlost 250 rpm. Míchání probíhalo po dobu 2 hodin. U jednoho typu vzorků bylo, stejně jako u kinetických experimentů, udržováno pH 5,5 pomocí kyseliny HNO₃ o různých koncentracích (1 M, 0,1 M a 0,01 M) a u druhého typu vzorků nebylo pH upravováno. Odběr probíhal stejně jako u kinetického experimentu. Odebrané vzorky byly rovněž analyzovány pomocí technologie ICP-OES. Získaná data byla modelována pomocí nelineární formy Freundlichova a Langmuirova modelu (programu Origin 9.0).

Langmuirova izoterma předpokládá, že adsorpce probíhá na specifickém homogenním místě adsorbentu (viz kapitola 3.4.3). Langmuirův izotermický model použitý pro modelování experimentálních dat zní:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlichova izoterma předpokládá heterogenní povrch s nerovnoměrným rozložením adsorpčního tepla (viz kapitola 3.4.3.). Freundlichův izotermický model použitý pro modelování experimentálních dat zní:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

C_e (mg/l)	rovnovážná koncentrace
Q_m (mg/g)	maximální adsorpční kapacita
Q_e (mg/g)	rovnovážná adsorpční kapacita
K_L (l/mg)	Langmuirova adsorpční konstanta
K_F [(mg/g)(l/mg) ^{1/n}]	Freundlichova adsorpční konstanta
$\frac{1}{n}$	faktor heterogenity

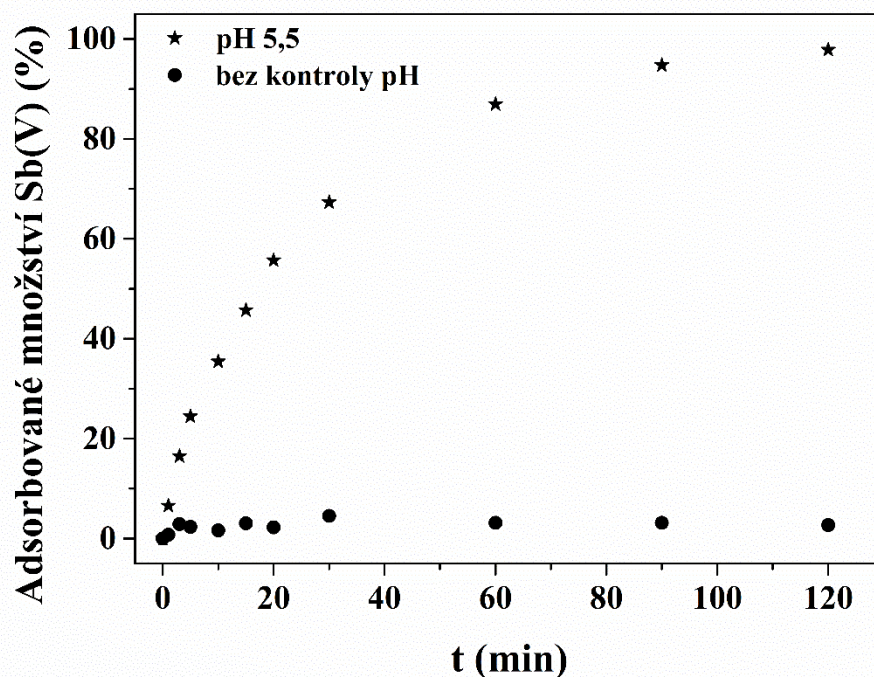
4.1.4. Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)

Pro tento typ experimentu byly použity dva typy elektrolytu KNO₃. Jeden elektrolyt o koncentraci 0,01 M a druhý o koncentraci 0,1 M. Koncentrace antimonu v roztoku byla stejně jako u kinetických experimentů 12,6 mg/l. Po přidání adsorbentu do roztoku byla směs míchána po dobu 24 hodin bez úpravy pH na orbitálním míchadle při rychlosti 250 rpm. Následně byly po dobu 2 hodin při stálém míchání udržovány různé hodnoty pH (od 4,5 do 11,5). Po 2 hodinách proběhl odběr stejně jako u kinetických a rovnovážných experimentů. Odebrané vzorky se rovněž analyzovaly pomocí technologie ICP-OES.

4.2. Výsledky

4.2.1. Kinetické experimenty

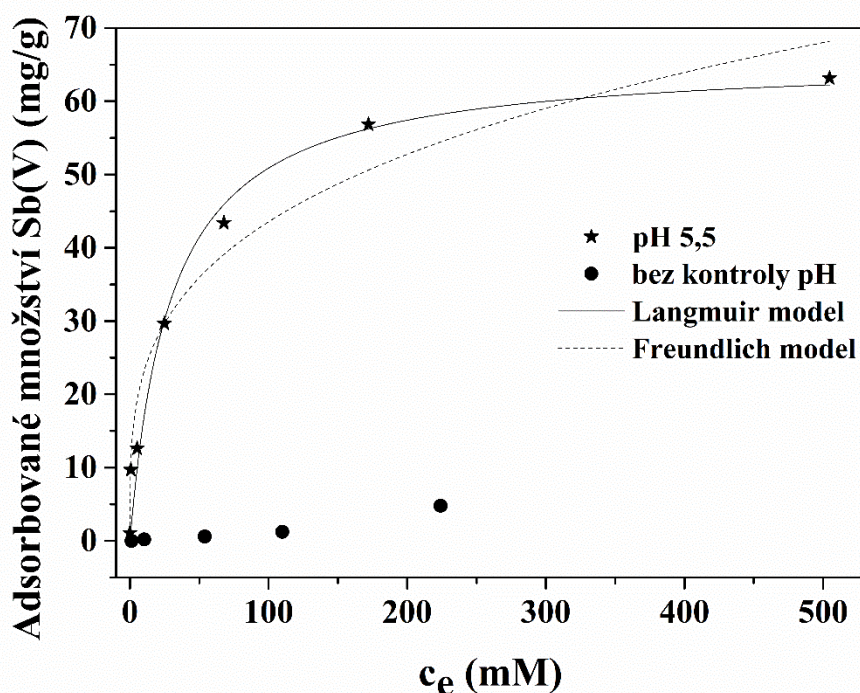
Dle získaných dat z kinetického experimentu a výsledného grafu, který je uveden na obrázku 3, vidíme efektivitu adsorpce antimonu na podvojný vrstevnatý hydroxid v závislosti na čase. Výsledná efektivita u vzorku, ve kterém byla udržována hodnota pH 5,5 v čase 120 minut, byla 98 %. V roztoku, ve kterém nebyla upravována hodnota pH, tedy pH bylo přirozené, byla výsledná efektivita pouze 2,7 %. Konečná hodnota pH u neupravovaného vzorku byla 9,5. Z grafu lze vyčíst, že při úpravě pH byl nárůst adsorbovaného množství pozvolný až do konce experimentu. U vzorku bez úpravy pH byla výsledná hodnota adsorbovaného množství dosažena téměř hned, tedy po 3 minutách od začátku experimentu, a až do konce měření se téměř neměnila. Tento rozdíl v adsorbovaném množství je velice výrazný. Tento experiment ukázal, že celková adsorpční efektivita antimonu je velmi závislá na hodnotě pH.



Obrázek 3 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid

4.2.2. Rovnovážné experimenty (izotermy)

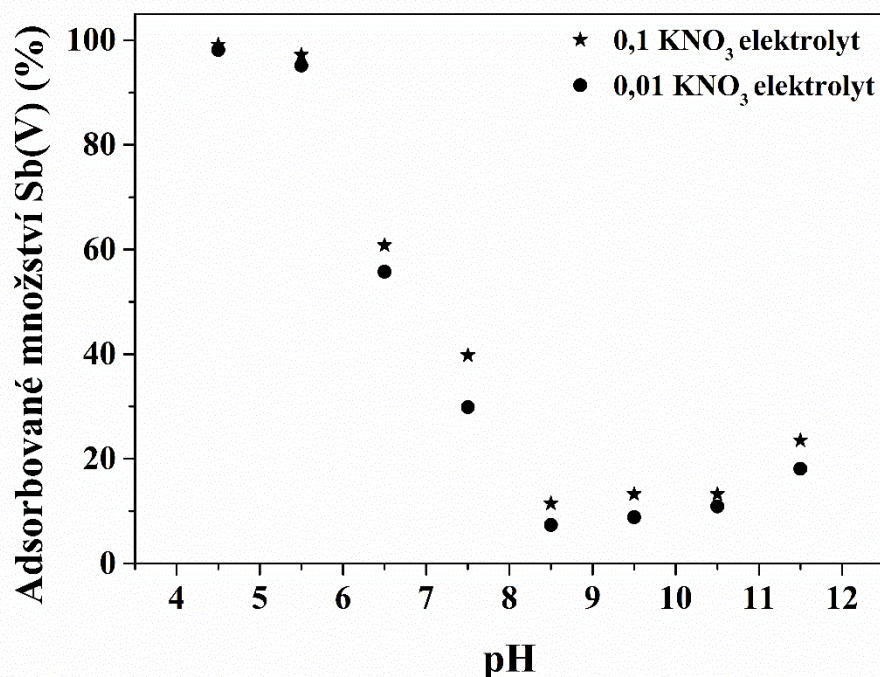
Celkové naadsorbované množství (obrázek 4) u vzorku s úpravou pH činilo na konci experimentu 63,2 mg/g a u vzorku bez kontroly pH 4,8 mg/g. Získané hodnoty při pH 5,5 byly nelineárně modelovány v programu Origin 9.0, kdy byly experimentální body proloženy pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu. Díky tomu byly následně získány parametry těchto modelů popisující průběh adsorpce. Jednotlivé získané parametry z nelineárního modelování jsou následující. U obou modelů vyšel korelační koeficient velmi blízko hodnotě 1, proto lze hodnotit výsledné hodnoty parametrů jako věrohodné (jen s malými odchylkami). Pro Langmuirův model byl korelační koeficient 0,972 a pro Freundlichův model 0,956. U Langmuirova modelu byla Langmuirova adsorpční konstanta 0,034 l/mg. Výsledná hodnota naadsorbovaného množství, pomocí výpočtu na základě modelu, vyšla 65,9 mg/g. Tato hodnota se liší od změřené hodnoty (na základě experimentálních bodů), která je lehce podhodnocena, o 2,7 mg/g, U Freundlichova modelu byla Freundlichova adsorpční konstanta 12,168 [(mg/g)(l/mg)^{1/n}] a konstanta n má hodnotu 3,612, takže je shodná s intervalem pro tuto konstantu, který je 1 až 10.



Obrázek 4 Výsledný modelovaný graf rovnovážného experimentu popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid

4.2.3. Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)

Na výsledném grafu na obrázku 5 lze vidět závislost adsorbovaného množství na hodnotě pH u dvou koncentrací elektrolytu. Výsledné hodnoty naadsorbovaného množství se v obou elektrolytech výrazně neliší, respektive jsou téměř shodné. Nejvyšší množství bylo naadsorbováno u elektrolytu 0,01 M (98 %) a u elektrolytu 0,1 M (99 %) shodně při hodnotě pH 4,5. Nejméně efektivní adsorpce byla pozorována při nižších hodnotách pH, tedy 4,5 a 5,5. U pH 6,5 a 7,5 adsorpce pozvolna klesala až dosáhla nejnižší úrovně při hodnotě pH 8,5, kdy byla efektivita adsorbovaného množství v obou elektrolytech okolo 10 %. Při dalším nárůstu hodnoty pH, tedy pH 9,5 až 11,5, efektivita adsorpce opět pozvolna narůstala. Ale již nebyla tak vysoká, jako u pH 4,5. Její hodnota se pohybovala okolo 20 %.



Obrázek 5 Výsledný graf adsorpčního experimentu při různých hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid

4.3. Diskuze

Výsledky z kinetických experimentů (viz obrázek 3) byly porovnány s experimentem autorů Kameda et al. (2012), kde byl použit podvojný vrstevnatý hydroxid s vrstvou složenou z hořčíku a hliníku, tedy Mg-Al LDH, k sorpci antimonu z vodného roztoku. Na základě zvolených podmínek v kinetickém experimentu lze, z hlediska účinnosti adsorpce, porovnat experiment uvedený v literatuře s experimentem v této bakalářské práci. U experimentu bez úpravy pH byla v literatuře uvedena účinnost téměř 15 % po 120 minutách, tedy účinnost byla vyšší oproti experimentu v této bakalářské práci, kde byla účinnost pouze 2,7 %. Při úpravě pH u vzorku (pH 9), který byl rovněž uveden v této literatuře (Kameda et al., 2012), dosáhla po 120 minutách výsledná účinnost přes 90 %, což je velice podobné, jako u experimentu v této bakalářské práci. V tomto případě však, na rozdíl od experimentu v této bakalářské práci (u vzorku s úpravou pH), byl v prvních 60 minutách patrný strmý nárůst efektivity adsorpce a v dalších 60 minutách narostlo adsorbované množství jen zhruba o 10 %, kdežto u experimentálních dat v této bakalářské práci byl nárůst pozvolný. U vzorku bez úpravy pH nastala maximální účinnost sorpce po 60 minutách, kdežto v této bakalářské práci

to bylo téměř okamžitě, a to po 3 minutách. Dle těchto výsledků lze zhodnotit, že se Mg-Al LDH v uvedené literatuře jeví lepším adsorbentem z hlediska odstraňování antimonu z vodného roztoku. U experimentu, který prováděl Lu et al. (2015), byl použit podvojný vrstevnatý hydroxid s vrstvou složenou ze zinku a železa, tedy Zn-Fe LDH, k sorpci antimonu z reálných kontaminovaných roztoků. U vzorku zkoumaného v této literatuře bylo udržováno pH 7. Délka experimentu byla 1600 minut. Průběh naadsorbovaného množství byl v prvních 500 minutách strmý, poté byl průběh pozvolnější a od 800 minuty došlo k rovnováze naadsorbovaného množství. Z tohoto experimentu lze usoudit, že při vyšším pH probíhá celý děj pomaleji a výsledná efektivita adsorpce nastane až po delším časovém intervalu. Velký vliv patrně hraje i to, že se v tomto případě jednalo o reálnou kontaminovanou vodu, kdy bývá dosažení rovnováhy obecně delší. V experimentu autorů Kameda et al., (2015) byl použit Mg-Al podvojný vrstevnatý hydroxid, stejný jako při jejich experimentu publikovaném v roce 2012 (uvedeno výše v textu), tedy Mg-Al LDH. Tentokrát ale zkoumali efektivitu adsorpce antimonu bez úpravy pH. Délka experimentu byla 120 minut. Rovnováha adsorbovaného množství při nižších koncentracích antimonu nastala po prvních 60 minutách a při dalších 180 minutách se výrazně neměnila, protože již po prvních 60 minutách dosáhla téměř svého maxima. Rozdíl v efektivitě adsorpce je patrný u vyšších koncentrací antimonu, kdy efektivita pozvolna stoupala, až dosáhla maxima po 240 minutách. Rovnovážný čas je tedy ovlivněn i zvolenou počáteční koncentrací antimonu.

Výsledky z rovnovážných experimentů (izotermy) (viz obrázek 4) byly porovnány s experimentem autorů Lu et al. (2015), který porovnával adsorpci antimonu na Mg-Al LDH při pH 7 s použitím více modelů, nejen s Langmuirovým a Freundlichovým. Pokud výslednou křivku v literatuře porovnáme s modelem v této bakalářské práci, již dle tvaru křivky, která vznikne při proložení experimentálních bodů, se graf více podobá Freundlichovu modelu, než křivce Langmuirova modelu (u experimentu v literatuře). Výsledný korelační koeficient pro Freundlichův model u experimentu uvedeného v literatuře je 0,942. Maximální adsorpční kapacita, uvedená u Langmuirova modelu (tento model více odpovídal experimentálním bodům naměřeným v této bakalářské práci), vyšla v literatuře 83,3 mg/g. Což je více než u experimentu v této bakalářské práci, u kterého vyšel korelační koeficient 0,956 a maximální adsorpční kapacita byla 65,9 mg/g. Stejně, jako u experimentu v této

bakalářské práci, vyšel u experimentu, který prováděl Kameda et al. (2015), lépe Langmuirův model. Šlo o adsorpci antimonu na Mg-Al LDH bez úpravy pH. Jednalo se tedy stejně, jako u experimentálních bodů této bakalářské práce, o monovrstevnatou adsorpci. Dore et Frau (2017) zkoumali adsorpční kapacitu antimonu na Mg-Al a Mg-Fe LDH při pH 11 a z experimentálně získaných dat provedli lineární modelování Langmuirovým modelem. Jejich korelační koeficient byl 0,990 a maximální adsorpční kapacita vyšla 552,8 mg/g. Tyto hodnoty jsou mnohonásobně vyšší než u naměřeného experimentu v této bakalářské práci. K dalšímu porovnání byly vybrány články, kde byly zkoumány nízkonákladové odpadové materiály ze zemědělství a další látky a minerály vhodné k odstraňování kontaminantů z vody (De Gisi et al., 2016). Z hlediska adsorpce antimonu se článek věnuje dostupným minerálům a uvádí zjištěné hodnoty adsorbovaného množství, které byly porovnány s hodnotami získanými v této bakalářské práci při pH 5,5 (63,2 mg/g za 120 minut). Mezi tyto minerály patří bentonit (adsorbované množství 0,500 mg/g Sb(III) za 24 hodin při pH 6) (Xi et al., 2011), diatomit (adsorbované množství 35,2 mg/g Sb(III) za 24 hodin při pH 6) (Sari et al., 2010) a goethit (adsorbované množství 18,3 mg/g Sb(V) za 24 hodin při pH 6) (Xi et al., 2013). Bylo tedy zjištěno, že Mg-Fe LDH dosahuje při podobných hodnotách pH vyššího adsorbovaného množství než tyto běžně využívané minerály. Na druhou stranu, při výběru vhodného typu podvojného vrstevnatého hydroxidu je nutné vzít v úvahu, že jednotlivé LDH vykazují odlišně adsorpční schopnosti vůči antimonu, jak již bylo uvedeno výše.

Literatura zabývající se adsorpčními experimenty při různých hodnotách pH (adsorpčními hranami) (viz obrázek 5) je značně omezená, experiment provedený v této bakalářské práci bylo tedy možné porovnat jen s malým množstvím studií. Na základě výsledků Lu et al. (2015), kteří využívali Zn-Fe LDH (materiál již zmíněn výše) lze říci, že průběh adsorpčních hran pro různé LDH je stejný. Obě křivky mají na počátku (nízké pH) vysokou hodnotu (vysoké adsorbované množství) a s rostoucí hodnotou pH mají klesající tendenci. Když porovnáme adsorpční hrany s experimentem, který prováděli Hudcová et al. (2017) se stejným materiálem, kde byl sice adsorbován arsen, avšak jedná se rovněž o metaloid, tudíž by mělo být jejich chování podobné, jsou patrné značné rozdíly. Navíc se tyto prvky často současně vyskytují v reálných kontaminovaných vodách. U adsorpčních hran v této bakalářské práci se jednotlivé hrany (v různých elektrolytech) nachází na podobných místech

(blízko u sebe), což ukazuje vliv chemické adsorpce. Nicméně u Hudcová et al. (2017) se adsorpční hrany v různých elektrolytech nachází dál od sebe (velká vzdálenost bodů), což ukazuje na vliv fyzikální adsorpce. Navíc bylo pozorováno, že antimon je mnohem více náchylný na změny pH než arsen. Bylo tedy prokázáno odlišné chování antimonu a arsenu na stejném materiálu, tedy Mg-Fe podvojného vrstevnatého hydroxidu.

5. Závěr

Výskyt toxických kovů a metaloidů v životním prostředí se stále zvyšuje. Konkrétně těžba antimonu, který se řadí mezi potencionální kontaminanty životního prostředí, stále narůstá, a tím i riziko kontaminace. Existuje mnoho způsobů, jak kovy a metaloidy z prostředí odstraňovat. Některé způsoby mají řadu výhod, ale některé jsou naopak velice nákladné a časově náročné. Mnoho vědců se zabývá možností odstraňování antimonu ze životního prostředí s využitím adsorpce na různé materiály. Mezi aktuálně zkoumané materiály patří právě podvojně vrstevnaté hydroxidy s různě modifikovanými vrstvami kovů. Tato bakalářská práce se zabývala adsorpcí antimonu na podvojný vrstevnatý hydroxid s vrstvou Mg-Fe. Experimentálně zjištěné výsledky adsorpce na tento typ podvojného vrstevnatého hydroxidu ukázaly, že tento typ materiálu lze použít jako efektivní adsorbent antimonu. Výsledné adsorbované množství však významně ovlivňuje hodnota pH. Při nižších hodnotách pH je efektivita adsorpce vyšší než při vysokých hodnotách pH, což bylo potvrzeno adsorpčním experimentem při různých hodnotách pH. Bylo rovněž potvrzeno, že antimon se na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy váže pomocí chemické adsorpce. Tyto materiály se tedy jeví jako slibné adsorbenty antimonu a další studium této problematiky (například detailní popis mechanismů adsorpce) bude do budoucna důležité téma, a to z hlediska zhodnocení vhodnosti těchto materiálů k eliminaci kontaminace vod, která může v budoucnu hrozit vlivem stále se zvyšující poptávky po antimonu.

6. Seznam použitých zdrojů a literatury

Appelo C. A. J., Postma D., 1999: A consistent model for surface complexation on birnessite ($-\text{MnO}_2$) and its application to a column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63. S. 3039-3048.

Ardau C., Frau F., Lattanzi P., 2016: Antimony Removal from Aqueous Solutions by the Use of Zn-Al Sulphate Layered Double Hydroxide. *Water, Air, Soil Pollution* 227. S. 1-15.

Bartovská L., Šišková M., 2005: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 245 S. ISBN 80-7080-579-X.

Bulánek R., 2014: Povrchové jevy na pevných látkách. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014. 118 S. ISBN 978-80-7395-908-1.

Ciahotný K., 2005: Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.

De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., 2016: Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies* 9. S. 10-40.

Dercová K., Makovníková J., Barančíková G., Žuffa J., 2005: Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické listy* 99. S. 682–693.

Dore E., Frau F., 2017: Antimonate uptake by calcined and uncalcined layered double hydroxides: effect of cationic composition and $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ molar ratio. *Environmental Science and Pollution Research*. S. 1-14.

Filella M., Belzile N., Chen Y., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Science Reviews* 57. S. 125–176.

Fujji S., Sugie Y., Kobune M., Touno A., 1992: Uptakes of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on synthetic hydrotalcite in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society of Japan* 1992. S. 1504-1507.

Goh K., Lim T., Dong Z., 2008: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions. *Water Research* 42. S. 1343-1368.

Hudcová B., Veselská V., Filip J., Číhalová 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. S. 539–548.

Chomisteková Z., Culková E., Bellová R., Melicherčíková D., Durdiak J., Beinrohr E., Rievaj M., Tomčík P., 2016: Metódy a postupy stanovenia antimónu ako enviromentálne významného analytu. *Chemické listy* 110. S. 671–677.

Chubar N., Gilmour R., Gerda V., Mičušík M., Omastova M., Heisterd K., Man P., Fraissard J., Zaitsev V., 2017: Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloid and Interface Science* 245. S. 62-80.

Integrovaný registr znečištění Ministerstva životního prostředí ČR, © 2006: Arsen a jeho sloučeniny (jako As). [cit. 2018.03.03], dostupné z <https://www.irz.cz/repository/latky/arsen_a_jeho_slouceniny.pdf>.

Jílková L., Vrbová V., Cíahotný K., 2014: Stanovení vnitřního povrchu adsorbentů vhodných k úpravě bioplynu. *Energie z biomasy XV*. S. 1–8.

Jizba J., 1995: Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy. Envicho s.r.o. (online). [cit.2018.04.05], dostupné z <<http://czbiom.fortunecity.ws/sborniky/sb95vana/jizba.html>>.

Kafka Z., Punčochářová J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96. S. 611–617.

Kameda T., Kamura M., Yoshioka T., 2012: Removal of antimonate ions from an aqueous solution by anion exchange with magnesium–aluminum layered double hydroxide and the formation of a brandholzite-like structure. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 47. S. 1146-1151.

Kameda T., Kondo E., Yoshioka T., 2015: Equilibrium and kinetics studies on As(V) and Sb(V) removal by Fe doped MgAl layered double hydroxides. *Journal of Environmental Management* 151. S. 303-309.

- Kang D., Yu Y., Tong S., Ge M., Zuo J., Cao C., Song W., 2013: Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 228. S. 731-740.
- Kenšová R., Hynek D., Adam V., Kizek R., 2014: Působení zinku na živé organismy. *Journal of Metallomics and Nanotechnologies* 3. S. 29–31.
- Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Wang L., Sun Y., 2013: Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433. S. 122–131.
- Lu H., Zhu Z., Zhang H., Zhu J., Qiu Y., 2015: Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal* 276. S. 365–375.
- Luštická I., Vyskočilová-Leitmannová E., Červený L., 2013: Funkcionalizace mezoporézních silikátových materiálů. *Chemické listy* 107. S. 114-120.
- Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K., 2006: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické Listy* 100. S. 424-432.
- Ministerstvo životního prostředí, © 2004: Program na snížení znečištění povrchových vod nebezpečnými závadnými látkami a zvláště nebezpečnými závadnými látkami – Část G: Programy pro jednotlivé relevantní nebezpečné látky. Antimon a jeho sloučeniny. (online) [cit.2018.04.15], dostupné z <<http://www.registrpovinnosti.com/df2h54/voda/registrlegislativy/Antimon.pdf>>.
- Navrátil T., Rohovec J., 2006: Olovo Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír* 85. [cit. 2018.03.02], dostupné z <<https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2006/cislo-9/olovo.html>>.
- Pitter P., 2009: *Hydrochemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha. S. 568.
- Sari A., Çıtak D., Tuzen M., 2010: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal* 162. S. 521-527.

Starý J., Sitenský I., Mašek D., Hodková T., Vaněček M., Novák J., Kavina P., 2017: Surovinové zdroje České republiky-nerostné suroviny 2017. Ministerstvo životního prostředí ČR. Praha. 382 S.

Šráček O., Zeman J., 2004: Introduction to enviromental hydrochemistry. Masarykova univerzita v Brně, Brno. 106 S. ISBN 80-210-3586-2.

Tatlier M., Munz G., Henninger S., 2018: Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. Microporous and Mesoporous Materials 264. S. 70-75.

Válek P., 2014: Antimon. Arnika, Praha. [cit. 2018.03.03], dostupné z <<http://arnika.org/antimon>>.

Vávra V., 2012: Antimon. Ústav geologických věd Masarykova univerzita, Brno. [cit.2018.03.05], dostupné z <<http://mineraly.sci.muni.cz/prvky/antimon.html>>.

Vojtěch D., 2006: Kovové materiály. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha. 186 S. ISBN 80-7080-600-5.

Vojteková V., Poperníková Z., Abusenaina A., 2014: Antimón v rôznych zložkách životného prostredia. Chemické Listy 108. S. 135-140.

Xi J., He M., Lin Ch., 2011: Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. Microchemical Journal 97. S. 59-91.

Xi J., He M., Wang K., Zhang G., 2013: Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions. Journal of Geochemical Exploration 132. S. 201-208.

Zhao H., Lang, Y., 2018: Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. S. 1-9.

Zhao, Y., Li, F., Zhang, R., Evans, D.G., Duan, X., 2002: Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. Chemistry of Materials 14. S. 4286-4291.

7. Seznam obrázků

Obrázek 1 Typy adsorpčních izoterem dle klasifikace podle IUPAC z roku 1985 (Bulánek, 2014).....	26
Obrázek 2 Schématické zobrazení struktury podvojného vrstevnatého hydroxidu (Goh et al., 2008)	31
Obrázek 3 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid.....	38
Obrázek 4 Výsledný modelovaný graf rovnovážného experimentu popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid	39
Obrázek 5 Výsledný graf adsorpčního experimentu při různých hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci antimonu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid	40