

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



**Odpadní materiály ze zemědělství jako levné  
biosorbenty**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Vedoucí práce: Ing. Hana Šillerová

Autor práce: Lucie Staňková

2014

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Staňková Lucie

Územní technická a správní služba - kombinované Litvínov

Název práce

**Odpadní materiály ze zemědělství jako levné biosorbenty**

Anglický název

**A review of agrowaste residues as a low-cost biosorbents**

### Cíle práce

1. Charakterizovat odpadní materiály ze zemědělství
2. Provést rešerši současného stavu jejich využívání jako biosorbentů
3. Popsat chemické procesy, ke kterým dochází při odstraňování rizikových prvků z vody za pomoci biosorbentů
4. Porovnat účinnost různých biosorbentů
5. Porovnat biosorbenty na základě jejich účinnosti, dostupnosti, konkurenčních aplikací a ceny
6. Navrhnout odpadní materiály ze zemědělství, které mohou být využívány pro odstranění rizikových prvků z vod v ČR

### Metodika

Tato rešerše je založená na vyhledávání a zpracování dat z literárních zdrojů. Minimálně polovina citovaných zdrojů (tj. 15) bude ze zahraničních časopisů a publikací.

### Harmonogram zpracování

Do 30.9.2013 – studium literatury, odevzdání rešerše se zaměřením na charakteristiku odpadních materiálů.

Do 3.1.2014 – odevzdání další části rešerše (zaměření na biosorpce, účinnost sorpce, odstraňování rizikových prvků pomocí odpadních materiálů ze zemědělství, úprava materiálů pro biosorpce, příklady z literatury atd.)

Do 28.2.2014 – odevzdání další části BP (porovnání jednotlivých odpadních materiálů, porovnání s běžně využívanými metodami pro odstr. rizikových prvků z vody, další možné využití odpadů ze zemědělství atd.)

Do 30.3.2014 – kompletace a korekce BP, vytvoření závěru

Do 16.4.2014 – odevzdání bakalářské práce

**Rozsah textové části**

30 stran

**Klíčová slova**

odpady ze zemědělství, lignin, rizikové prvky, adsorpce

**Doporučené zdroje informací**

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., et Adrian, 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469–2479.

Gupta, V. K., Carott, J.M., Ribeiro, J.M. et Suhas, 2009.: Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment —a Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:10, 783-842.

Pitter, P. 2009: *Hydrochemie*. VŠCHT Praha, Praha, 568 s.

Sud, D., Mahajan, G., et Kaur, 2007. A review of agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6017–6027.

Ahluwalia, S.S., Goyal, D., 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from waste water. *Biores. Technol.* 98, 2243–2257.

**Vedoucí práce**

Šillerová Hana, Ing.

Elektronicky schváleno dne 21.1.2014

**doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 22.1.2014

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan fakulty

Prohlášení

Prohlašuji, že bakalářskou práci na téma Odpadní materiály ze zemědělství jako levné biosorbenty, jsem vypracovala samostatně pod vedením Ing. Hany Šillerové a uvedla jsem veškeré literární prameny a zdroje informací, ze kterých jsem čerpala.

V Žatci, dne 4.3.2014

.....  
Staňková Lucie

Poděkování

Ráda bych touto formou poděkovala všem, kteří mi pomohli při zpracování mé bakalářské práce, zejména pak vedoucí práce Ing. Haně Šillerové za příjemnou spolupráci a poskytnutí odborné pomoci.

V Žatci, dne 4.3.2014

.....  
Staňková Lucie

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou využití odpadů ze zemědělství jako levných biosorbentů. V první části jsou charakterizovány biosorbenty ze zemědělství, lesnictví, ale také biosorbenty na bázi organismů a sorbenty syntetické. V současnosti jsou asi nejužívanějšími sorbenty aktivní uhlí (při dočišťování odpadních vod) a různé druhy iontoměničů (v potravinářském průmyslu, úpravách pitných vod, v průmyslových provozech), které jsou sice velmi efektivní, ale také velmi drahé. Využívání přírodních odpadních materiálů (biosorbentů) se proto jeví jako vhodná alternativa. Mezi nejčastěji zkoumané biosorbenty v posledních letech patří řasy, piliny a kůra různých stromů, slupky z obilnin, skořápky ořechů, odpadní biomasa (zbytky zeleniny, ovoce, různé části rostlin). Zkoumána je i tzv. živá biomasa, např. různé plísně, kvasinky či bakterie. V druhé části je definován proces biosorpce. Jsou popsány dílčí fyzikální a chemické procesy, ke kterým dochází při odstraňování rizikových prvků za pomoci biosorbentů. Mechanismy a typy biosorpce, sorpční kinetika, rovnováha, typy sorpčních izoterm, parametry ovlivňující průběh biosorpce a desorpce.

Využívání biosorbentů je levnou a lehce dostupnou alternativou. Jejich největší nevýhodou je nedostatečná účinnost jejich adsorpce, proto se v sanaci zatím komerčně nevyužívají.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Odpady ze zemědělství, lignin, rizikové prvky, adsorpce

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with the usage of an agricultural waste as cheap biosorbents. The first section presents biosorbents from agriculture, forestry, but also living organisms based biosorbents and synthetic biosorbents. Currently, the most widely used biosorbents are activated carbon (secondary wastewater treatment) and different types of ion exchange resins (food industry, drinking water treatment plants, industrial plants) that are highly effective, but also very expensive. The most commonly studied biosorbents in recent years are algae, sawdust and bark, hulls of grains, nut shells, waste biomass (vegetable scraps, fruit, various plant parts) or living biomass such as microorganisms, fungi, yeasts or materials based on chitin and chitosan, etc. In the second part the biosorption process is defined, where the chemical processes are described that occur during removal of hazardous elements with the help of these biosorbents (its mechanism and types, and equilibrium sorption isotherm, kinetics and desorption).

The use of biosorbents is a cheap and easy available alternative for water treatment. Their biggest disadvantage is the lower adsorption efficiency in comparison with the synthetic adsorbents, therefore they are not used for commercial remediation.

## **KEYWORDS**

Wastes from agriculture, lignin, risk elements, adsorption

# OBSAH

1. Úvod	9
2. Cíl	10
3. Biosorbenty	11
3.1 Biosorpce odpadními materiály ze zemědělství	12
3.1.1 Odpad z lesnictví	12
3.1.2 Vliv teploty na strukturu a chemické vlastnosti dřeva	13
3.1.3 Složky dřeva s vysokou adsorpční schopností	14
3.1.3.1 Lignin	14
3.1.3.2 Celulóza	15
3.1.3.3 Hemicelulóza	16
3.2 Odpady ze zemědělství	16
3.3 Biosorbenty z řas, chitinu, hub, kvasinek	18
3.4 Komerčně využívané sorbenty	20
3.4.1 Aktivní uhlí, lignit	20
3.4.2 Ionexy (iontoměniče)	21
3.4.3 Zeolity (přírodní anorganické)	22
3.4.4 Syntetické adsorbenty	22
4. Biosorpce	23
4.1 Mechanismus a typy biosorpce	24
4.2 Adsorpční kinetika	24
4.3 Sorpční rovnováha a sorpční izoterma	25
4.4 Výhody a nevýhody biosorpce	27
4.5 Parametry ovlivňující biosorpci	28
4.6 Přístroje na biosorpci (reaktory)	28
4.7 Desorpce	30
5. Rizikové prvky	31
5.1 Výskyt rizikových prvků v přírodě	31
5.2 Vliv rizikových prvků na živé organizmy	32
6. Porovnání biosorbentů	33
7. Závěr	34
8. Přehled literatury a použitých zdrojů	36



## 1. ÚVOD

Znečištění životního prostředí kovy je výsledkem mnoha lidských aktivit, jako je těžba kovů, jejich zpracování a úprava, chemický průmysl, spalování fosilních paliv, kožedělný, textilní, papírenský či jaderný průmysl. Také koroze potrubí nebo emise z automobilové dopravy nejsou zanedbatelným původcem znečištění. V současnosti má odstraňování iontů rizikových prvků nebo ekonomicky významných kovů z odpadních vod velký význam nejen z hlediska průmyslu, ale také z důvodu ochrany prostředí (Melčáková, 2010).

Konvenční metody (chemické srážení, oxidace či redukce, iontová výměna, filtrace, aj.) nejsou tak šetrné k prostředí jako biosorpce. U těchto metod se často vytváří druhotné problémy, např. odpadní kaly plné kovů, jejichž ukládání či spalování je záležitost nákladná a ne zrovna ekologicky šetrná (Volesky, 1990).

Mezi nejvýznamnější z biotechnologických procesů vhodných k odstraňování rizikových prvků patří biosorpce. Pojem biosorpce je užíván pro procesy, které doprovázejí zachycování iontů rizikových prvků neživou biomasou mikroorganismů či rostlin. Vhodnost určitého biologického materiálu lze charakterizovat stanovením jeho sorpční rovnováhy a kinetiky zachycování iontů. Pokaždé se klade důraz na cenu likvidace odpadu a její možnost masového a univerzálního nasazení při dodržení legislativních limitů stupně čistoty vyčištěné vody. Je známa schopnost koncentrace kovů různých bakterií, kvasinek, hub, řas či rostlin ve vodných roztocích a akumulovat je ve svých pórech. Tyto organismy lze využít jako levnou alternativu již existujících metod pro odstranění rizikových prvků z průmyslových, ale i ostatních odpadních vod. Při srovnání těchto biosorbentů s konvenčními metodami se nabízí kromě minimálních pořizovacích nákladů, výhody jako minimalizace množství chemických nebo biologických kalů, které je třeba skládkovat, ale i vysoká efektivita při detoxikaci vysoce naředěných odpadních vod. Tyto výhody jsou hlavním podnětem pro další studium a rozvoj biosorpčních procesů (Kratochvíl et Volesky, 1998).

## 2. CÍL

Cílem této bakalářské práce je formou literární rešerše charakterizovat biosorbenty na bázi odpadního materiálu ze zemědělské činnosti jako jsou např. pilny, jhličí, lignin, kůra, bakterie, řasy, aj. Dále provést rešerši současného stavu jejich využívání jako biosorbentů a popsat chemické procesy, ke kterým dochází při odstraňování rizikových prvků za pomoci těchto biosorbentů. Tyto biosorbenty jsou v dnešní době studovány mnoha autory, a proto je dalším cílem porovnání účinnosti, dostupnosti konkurenčních aplikací a ceny různých biosorbentů.

### 3. BIOSORBENTY

Biosorbent je obnovitelný sorbent bakteriálního, rostlinného, živočišného nebo plísňového původu. Levné sorbenty se shromažďují přímo z prostředí, ale také jako vedlejší produkty ze zemědělské nebo průmyslové výroby (piliny, pecky z ovoce, slupky z ořechů, atd.). Jako biosorbenty se dají použít materiály, které se nachází v přírodě a je u nich malá, nebo žádná možnost použití. Využití těchto materiálů jako levných adsorbentů je možné pro čištění odpadních vod od rizikových prvků. Tyto materiály jsou obecně považovány za odpad, jehož likvidace je finančně náročná. Mezi sorbenty s vysokými pořizovacími náklady se řadí materiály, které jsou pro účely biosorpce vypěstované (Wu et al., 2011). Tato biomasa nemusí nahradit současné konvenční metody odstraňování rizikových prvků, ale může je velmi účelně doplňovat (Ahluwalia et al., 2005).

Biosorbent se může použít bez jakékoli úpravy nebo ho lze chemicky předupravit. Chemická předúprava sorbentu může jak zvýšit jeho účinnost, tak může lépe vyhovovat procesu dané aplikace. V procesech biosorpce jsou používány pouze ty sorbenty, které mají pro vázání kovů dostatečně vysokou sorpční kapacitu a selektivitu. Doposud byly pro sorpci kovů z prostředí zkoumány a používány různé typy neživé biomasy, tvořené organismy jako jsou např. bakterie, cyanobakterie, vláknité houby, kvasinky, biomasa zemědělských odpadů či produktů, řasy (Vijayaraghavan a Yun, 2008).

#### Dělení sorbentů:

- **Adsorbenty** – sorbují látky z kapalné složky na povrch pevného sorbentu.

Adsorbenty jsou vysoce pórovité materiály s rozvinutým vnitřním povrchem a s příslušnou adsorpční schopností. Vysokou adsorpční schopnost adsorbentů způsobuje porézní povrch. Uplatňují se v tzv. čisticích technologiích. Vedle přirozených zdrojů adsorbentů (např. zeolity, plísně, houby, kvasinky, aj.) se vyrábí adsorbenty uměle, přitom surovinou mohou být materiály různého původu, zpravidla organického charakteru (např. aktivní uhlí). Mezi nejdůležitější vlastnosti a parametry, kterými můžeme charakterizovat adsorbenty, patří sytná hmotnost, zdánlivá a skutečná hustota, specifický povrch, objem adsorpčních pórů, distribuce velikosti pórů (Štěpková et al., 2011).

- **Absorbenty** – sorbují látky z plynné složky do kapaliny.

Jsou selektivní (rozpuští jen oddělovanou složku), málo těkavé, nejsou toxické ani hořlavé, nekoroďují a jsou levné. Absorbce je proces separace plynné látky, která je pohlcena kapalným rozpustidlem.

Absorbce může být chemická, tj. založená na reakci složky, která má být separována, s rozpustidlem (odstranění oxidem uhličitým (CO<sub>2</sub>) reakcí s hydroxidem sodným (NaOH)), nebo fyzikální, kdy je plyn dělen, neboť má jedna složka vyšší

rozpuštěnost než složky ostatní. Absorbenty slouží k dělení nebo čištění plynných směsí, nebo k výrobě roztoků (vscht.cz).

### 3.1 Biosorpce odpadními materiály ze zemědělství

Jsou známy bioodpady zemědělské a lesnické prvovýroby a průmyslového zpracování zemědělských produktů (rašelina, dřevo, borovicová kůra, piliny, vláknitá slupka banánů, sója, tobolky bavlníku, příze, pomerančová kůra a další). Zdroje těchto potenciálních biosorbentů jsou nevyčerpatelné, levné a ekologické. Mohou se snadno likvidovat ve spalovnách.

Na základě studií byly zjištěny významné sorpční schopnosti různých odpadů z lisoven ovoce k adsorpci rtuti (Hg), olova (Pb), cadmia (Cd), mědi (Cu), zinku (Zn) a niklu (Ni) z odpadních vod. Hlavním faktorem ovlivňující sorpční schopnost bylo pH. Další studie uvádí využití palmových zdužnatělých obalů řapíků. Tento sorbent je schopen vázat ionty rizikových prvků selektivně v pořadí Pb>Cd>Cu>Zn>Ni>Cr (Nilanjana et al., 2008).

Zjištěny byly i sorpční schopnosti surových a fosfatovaných rýžových otrub pro Ni, Zn, Cd a Cr. Potvrzeny byly též sorpční schopnosti pšeničných otrub. Při pH 5 byla dosažena max. sorpční kapacita pro Cu. Vyšší koncentrací Cu se projevil negativní efekt na účinnost biosorpce (Nilanjana et al., 2008). Jako vhodný biosorbent pro Cu a Zn se ukázaly pšeničné plevy. Biosorbenty navržené v této studii dokázaly adsorbovat 10,6 mg/g Cu a 6,7 mg/g Zn (Dupont et al., 2005).

Využití slupek ze zpracování vinných hroznů jako biosorbentu olova uvádí Martínez et al. (2006). Při pH 5,5 a teplotě 25 °C bylo dosaženo maximální sorpční kapacity ( $S_{max}$ ; Langmuir) 49,93 mg/g.

#### 3.1.1 Odpad z lesnictví

Cílem lesnického hospodaření je produkce dřevní hmoty. Nejvíce odpadů vzniká při zpracování dřeva. Při těžbě vznikají odřezky větví, piliny, kůry, při zpracování hobliny piliny a štěpka. Většina těchto odpadů je po úpravě spalitelná, funguje jako mulčovací materiál, lze je vylišovat, může se kompostovat, ale spousta těchto materiálů má i adsorpční schopnosti (enviregion.cz).

- **Dřevo**

Dřevo je pevné pletivo stonků vyšších rostlin, které značíme jako dřeviny. Vzniká v rostlinách z meristémových buněk. Dřevo je zahrnováno mezi obnovitelné zdroje energie, jako jeden z druhů biomasy. Je to snadno dostupný přírodní materiál, který lidé široce využívají po celou dobu své historie jako snadno dostupnou surovinu (Kačík et Solár, 1999).

### **Složení dřeva** (Kačík et Solár, 1999):

- Celulóza (40 – 50 %)
- lignin (20 – 30 %)
- hemicelulózy (20 – 30 %)
- doprovodné složky
- další organické látky (1 – 3 %, u tropických dřevin až 15 %): terpeny, pektiny, tuky, vosky, steroly, pryskyřice, třísloviny (pouze u listnáčů)
- anorganické látky (0,1 – 0,5 %, u tropických dřevin až 5 %) – po spálení tvoří popel
- voda v různém množství (stupně vyschnutí dřeva, podle ročního období atd.)

Celulóza a hemicelulózy patří mezi polysacharidy a jsou komplexně označovány jako holocelulóza (Kačík et Solár, 1999).

Vedlejší produkty při zpracování dřeva:

- **Kůra**

Kůra je vedlejší produkt dřevovýroby a je bohatá na třísloviny – taniny. Taniny jsou polyfenolické sloučeniny, které obsahují hydroxylové a karboxylové skupiny vázající se na proteiny a jiné makromolekuly. Nežádoucí barvení vody taniny řeší chemická předúprava kůry. Ostatní produkty obsahující třísloviny mají pravděpodobně stejné sorpční schopnosti, ale kůra je nejlevnější. Borku lze použít jako adsorbent při úniku ropných a ostatních nebezpečných látek. Hlavní využití kůry je zpracování na mulčovací materiál. Kůra se využívá také k čištění průmyslových vod. Z lýka lze získávat vláknitý materiál, který se používá jako vázací a výpletový materiál (lípa). Kůra dubu nebo skořicovníku může být používána v lékárenství a potravinářství (Bayle et al., 1999).

- **Piliny, hobliny, třísky**

Piliny jsou malé kousky dřeva případně jiného materiálu. Vznikají jako druhotný produkt při řezání pilou, při pilování nebo při jiném obrábění. Odpad vznikající při obrábění kovů nazýváme třísky, při hoblování dřeva vznikají hobliny. Hospodářský význam mají zvláště dřevěné piliny, vznikající ve velkém množství jako odpad na pilách a používají se mnoha různými způsoby. Používají se k mulčování na zahradě, podestýlce pro zvířata, jako palivo (buď přímo v pilinových kamnech nebo slisované v dřevěných briketách) nebo jako surovina pro výrobu dřevotřískových desek. Používají se jako přísada do aktivního uhlí (enviregion.cz).

### **3.1.2 Vliv teploty na strukturu a chemické vlastnosti dřeva**

Dřevo je složeno z 49 - 51 % uhlíku, 43 - 44 % kyslíku a 6 - 7 % vodíku, lehce se zapálí a hoří. Tepelná degradace dřeva je souborem chemických reakcí (depolymerizace, dehydratace a jiné) způsobených ohřevem.

Z diferenčních termických analýz (DTA), termogravimetrických analýz (TG), ale i z jiných termických a fyzikálně-chemických analýz použitých na vyhodnocení v průběhu termického rozkladu dřeva vyplývá následující (Reinprecht, 2008):

- Hemicelulózy se rozkládají při teplotách pod 200 °C, s výraznějším exotermickým efektem nad 200 °C.
- Celulóza se výrazně depolymerizuje při teplotách nad 300 °C za vzniku levoglukózanu (1,6 – anhydro- $\beta$ -D-glukopyranózy), který se následně přemění na hořlavé plyny.
- Lignin se výrazněji exotermicky rozkládá až při teplotách nad 300 až 400 °C, resp. i vyšších.

### 3.1.3 Složky dřeva s vysokou adsorpční schopností

#### 3.1.3.1 Lignin

Je důležitá složka dřeva. Lignin zabezpečuje dřevnatění buněčných stěn dřeva. Tvoří se v buněčných stěnách xylémových cév a tracheid. Syntéza ligninu probíhá přímo v buněčné stěně.

Obsah ligninu ve dřevě je asi 25 – 35 % a u jehličnanů je vyšší nežli u listnáčů. Lignin je jedna z nejčastějších organických sloučenin a tvoří čtvrtinu rostlinné biomasy. Také otruby z obilovin obsahují asi 8 % ligninu. Lignin stářím narůstá a zvyšuje tak mechanickou pevnost cév a tracheid a snižuje propustnost vody do dřeva. Lignin má také funkci ochrannou. Mechanicky brání vniku mikroorganismů do dřeva a u některých chemicky snižuje jejich aktivitu (Kačík et Solár., 1999).

Izolace ligninu ze dřeva nebo lignocelulóзовých materiálů se provádí za účelem stanovení obsahu ligninu, nebo pro získání vzorku ligninu ke zkoumání jeho vlastností. (Kačík et al., 1999). Prvořadou podmínkou izolace ligninu pro stanovení jeho obsahu je oddělení ligninu od ostatní složek dřeva a příprava co nejčistší látky v kvantitativním výtažku, přičemž změny kvality mají podružný význam. Pro izolaci ligninu, který je určen ke zkoumání vlastností, je důležité získat vzorek, který se od čistého ligninu liší minimálně a kvantitativní hledisko nemá význam. Vzhledem k rozdílnému množství ligninu u jehličnatých a listnatých dřevin se někdy ke sbírání vzorků ligninu používají jiné metody (Melcer et al., 1977, Kačík a Solár, 1999).

**Stanovit lignin ve dřevě lze** (Kačík et Solár, 1999):

- **Metoda přímá**

Hydrolýza polysacharidického podílu dřeva vodným roztokem minerálních kyselin (část ligninu přechází nenávratně do roztoku a způsobuje zápornou odchylku, nebo se tvoří nerozpustné humifikované látky, které mohou následně kondenzovat

s ligninem).

- **Metoda nepřímá** (moc se nepoužívají):
  - Výpočtem obsahu ligninu z rozdílu mezi navážkou dřeva a množstvím holocelulózy.
  - Adicí chlóru nebo brómu na lignin.
  - Určování čísla Kappa (selektivní oxidace zbytkového ligninu v buničině a stanovení nespotřebovaného oxidačního činidla).

**Izolace ligninu v současné době** (Kačík et Solár, 1999):

- izolace ligninu z jemné frakce dřeva rozpouštědly bez přidaného katalyzátoru
- izolace ligninu z koloidně mletého dřeva
- izolace ligninu z předem bioticky degradovaného dřeva
- izolace ligninu organickými rozpouštědly s přidáním katalyzátoru
- jodistanová metoda
- ligniny získané extrakcí polysacharidů Sweitzerovým činidlem (kuoxámový lignin)

### 3.1.3.2 Celulóza

Celulóza (dříve běžně celuloza) je polysacharid sestávající z beta-glukózy. Jednotlivé glukosové jednotky jsou spojené vazbou  $\beta$  1,4 a tvoří dlouhé, nerozvětvené řetězce, které jsou zcela nerozpustné ve vodě. Celulóza je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn a spolu s ligninem a hemicelulózami se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn a je nejrozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu, ročně jí vzniká až  $1,5 \cdot 10^9$  tun. Mimo to se však vyskytuje i u některých živočichů, konkrétně u pláštěnců (Kačík et Solár, 1999).

Název celulóza se často používá na označení vláknitých produktů získaných delignifikací dřeva, tento název je ale nesprávný. Tyto produkty, vyrobené pro papírnický a chemický průmysl, se nazývají buničina a spolu s celulózou obsahují lignin, hemicelulózu a jiné látky (Blažej et al., 1975, Kačík et Solár, 1999).

Žádná z izolačních metod neseparuje celulózu v čistém stavu, ale pouze více či méně znečištěnou. Vlastnosti buničiny se z praktického hlediska hodnotí podle rozpustnosti v alkáliích různé koncentrace. Z tohoto hlediska rozeznáváme  $\alpha$ -celulóza,  $\beta$ -celulóza a  $\gamma$ -celulóza (Blažej et al., 1975, Kačík et Solár, 1999) (tabulka č. 1).

Tabulka č. 1 Rozdělení celulózy podle rozpustnosti v 17,5% nebo 18% vodného roztoku NaOH

<b>α-celulóza</b>	nerozpustná	polysacharid sestávající z beta-glukózy + malé množství hemicelulózy
<b>β-celulóza</b>	rozpustná, špatně se vyloučí po okyselení	skládá se z β-D-glukopyranózových jednotek, vznikajících odbouráváním celulózy, má nízký polymerační stupeň
<b>γ-celulóza</b>	rozpustná a zůstává v roztoku i po okyselení	Skládá se z hemicelulóz

**Metody izolace, respektive stanovení množství celulózy** (Kačík et Solár, 1999):

- stanovení obsahu celulózy totální hydrolýzou dřeva, holocelulózy nebo α-celulózy a stanovením vzniklých sacharidů
- separace hlavního podílu hemicelulóz a zbytkového ligninu z holocelulózy
- přímá izolace celulózy ze dřeva

### 3.1.3.3 Hemicelulóza

Hemicelulóza tvoří ve dřevě i jiných rostlinách pestrou směs polysacharidů, ze kterých je menší část s nižšími polymerizačními stupni a s rozvětvenou strukturou a rozpustná ve vodě. Všechny polysacharidy jsou však rozpustné ve vodních roztocích hydroxidů (NaOH, KOH). Nejlépe rozpustné hemicelulózy jsou ty nejvíce rozvětvené. Hlavními složkami hemicelulóz je pentóza a hexóza. Hemicelulózy jsou amorfni, rozvětvené a obsahují neutrální (resp. kyselá) boční články. Nejdůležitější polysacharid hemicelulózy listnatých dřevin je xylán, nejdůležitější složkou jehličnatých stromů je glukomanán (Kačík a Solár, 1999)

Hemicelulóza má poměrně komplikovanou strukturu, váže se různými typy vazeb na jiné složky dřeva a je poměrně obtížné ji izolovat. Při izolaci se může hemicelulóza znehodnotit, je často znečištěná jinou příměsí, kterou je nutné odstranit různými čistícími postupy (Blažej et al., 1975, Kačík a Solár, 1999).

## 3.2 Odpady ze zemědělství

Zemědělský odpad je pro svou hojnost a dostupnost, jako biosorbent velmi oblíben. Přestože je porovnání sorpční kapacity těchto sorbentů problematické, většina studií ukázala, že jejich biosorpční schopnosti jsou celkem vysoké (Kratochvíl a Volesky, 1998).

- **Sláma**

Sláma je odpad po zpracování obilí. Její složení je asi 50 % C, 40 % O, 6% H, 0,4% N a zbytek (asi 3,6 %) tvoří popeloviny. Obsah sušiny je asi 86% a 14% je



voda. Využívá se pro výrobu bioplynu, lisuje se do peletek, ve stavebnictví se používá k izolaci tzv. pasivních domů. Je využitelná i jako dostupný sorbent.

Příprava adsorbentu: Po pomletí slámy na určitou velikost se materiál vypral v neionizující vodě a sušil v peci na 100°C po dobu 24 hodin (Erol et al., 2008).

- **Šťáva z hroznového vína**

Na 100 g šťávy připadá 0,2 g bílkovin, 19,0 g sacharidů, tuky: <0,1 g (z toho nenasycené mastné kyseliny <0,1 g), vláknina: 0,1 g, popř. jiné (cholesterol, vitaminy apod.), sodík 3 mg.

Příprava biosorbentu: Šťáva z hroznu byla vysušena v peci na 50°C a rozstívaná na mikročástice, potom byl prášek uložen do polyetylenových nádob a jen takto upraven používán (Farinella et al., 2007).

- **Odpad z hroznů**

Je to celulosový odpadní materiál, pocházející z vinné produkce a je bohatý na polyphenolické sloučeniny.

Příprava biosorbentu: Zesíťováním s kyselinou sírovou byl vyjmut Cr<sup>4+</sup> ze syntetického roztoku (Chand et al., 2008).

- **Slupky z citrusu**

Slupky z citrusů jsou odpadem z ovocnářství a jsou složeny z ligninu, hemicelulózy, celulózy a pektinu.

Příprava biosorbentu: Při pokojové teplotě byly slupky usušeny, rozemlety na požadovanou velikost, dvakrát vyprány v destilované vodě a pak usušeny po dobu sedmi dnů na slunci. Poté byl materiál uložen v exsikátoru pro další použití (Pavan et al., 2008).

- **Vláknina konopí**

Jako adsorbent byla použita krátká a zapletená vlákna, jejichž složení je: tuky a vosky 0,69 %, pektiny 1,39 %, celulóza 78,15 %, lignin 6,06 %, hemicelulózy 10,72 % (Pejic et al., 2008).

- **Rašelina**

Prvkové složení rašeliny je uhlík 50 - 60 %, kyslík 33 - 40 %, vodík 4,5 - 6 %, dusík 0,9 - 3,5 %, síra 0,1 - 2 %. Rašelina vzniká převážně v bažinách, kde se rostliny díky acidickým a anaerobním podmínkám zcela nerozloží. Je to organická hydrofilní koloidní substance, vytvořená vrstvami rostlinné hmoty. Obsahuje těla a části těl vyšších rostlin do různého stupně rozložených rašeliněním, minerální příměs a více než 75 % vody. Rašelina může obsahovat až 20 % bitumenu, 40 % huminových látek, 40 % ligninu a 40 % látek kerogenové příslušnosti. Rašelina se používá v zemědělství, v zahradnictví, v lázeňství a jako filtrační materiál (Němec, 2013).

### 3.3 Biosorbenty z řas, chitinu, hub, kvasinek

- **Mořské řasy a alginát**

Buněčná stěna řas je tvořena celulózou a pektinem. Mořské řasy jsou složeny převážně z biopolymerů, které jsou schopny navázat rizikové prvky, proto je jejich sorpční kapacita vysoká (Yang a Volesky, 1999).

Mořské řasy jsou bohatým zdrojem biomasy pro adsorpci kovů. Biosorpce řasami je ovlivněna teplotou, světlem a metabolickými inhibitory a pH. Velké množství kobaltu, zinku a manganu je akumulováno za pomoci metabolismu uvnitř buňky, ale může být vázáno i na buněčnou stěnu řas. Buněčné stěny váží také velké množství zlata, asi 25mg Au/ g své hmotnosti. Schopnost adsorpce se zvyšuje tepelnou úpravou buněk a pak je možná desorpce vysrážením zlatých iontů. Adsorbce olova z roztoků dosahuje až 300 mg/g hmotnosti suché biomasy, při 25-30°C a koncentraci olova v roztoku 200mg/l (Volesky et al., 2003).

Výborné sorpční vlastnosti má hnědá řasa rodu *Sargassum* pro Hg, kde bylo odstraněno 90 - 95% těchto iontů z průmyslových odpadních vod i při relativně nízkém poměru sorbované látky a biosorbentu (Wilson et al., 1995). Adsorpční kapacita pro olovo je také vysoká, dosahuje hodnot až 270 mg Pb/g suché biomasy *Sargassum* (Ahluwalia et al., 2005). Adsorpční kapacita pro měď je až 92 mg/g při koncentraci mědi 500 mg/l (Padilha et al., 2005).

Hnědé mořské řasy jako jsou *Fucus serratus* a *Laminaria digitata*, překonávaly sorpci kadmia a rtuti jiné biosorbenty (houby, zelené řasy). Přesto, že mají řasy vysokou sorpční kapacitu, mají tendenci bobtnat a rozpadat se (Holan et al., 1993). Různé druhy cyanobakterií mají podobnou stavbu buněčné stěny jako zelené řasy. Vyskytují se velice hojně jako součást vodního květu a jsou považovány za obtížný a škodlivý prvek, který je nutno odstranit. Jejich likvidaci a dalšího použití jako biosorbentu řeší problém, kam se získanou biomasou vodního květu. Alginát je získáván z hnědé řasy a jeho předností je vysoká molekulová hmotnost. Je to biosorbent vyrobený z alginu (Padilha et al., 2005).

- **Chitin a chitosany**

Chitin a chitosan se řadí mezi polysacharidy. Chitin se nachází v exoskeletu členovců, v buněčných stěnách některých hub (plísňů) a po celulóze je druhým nejrozšířenějším biopolymerem. Je nerozpustný ve vodě i v rozpouštědlech (Masri et al., 1974).

Chitosan je polysacharid vyráběný deacetylizací chytinu nebo enzymatickou hydrolýzou. Při dostatečně vysokém stupni deacetylace je rozpustný v zředěných organických i minerálních kyselinách kromě kyseliny sírové), proto má malé uplatnění jako sorbent v kyselém prostředí. Lze ho ovšem zesítil vhodnými činidly (glutaraldehydem, epichlorhydrinem) nebo ethylenglykoldiglycidyl etherem prostřednictvím chemických vazeb mezi methylolovými nebo aminoskupinami nebo kyselinou sírovou či tripolyfosfátem prostřednictvím iontových vazeb mezi protonizovanými aminoskupinami a aniontem činidla. Chitosan je slibným sorbentem pro rizikové prvky ze znečištěných vod (Masri et al., 1974).

- **Houby**

U různých skupin hub se buněčná stěna liší poměrem glukanu, chitinu a chitosanu. Typický příklad plísně *nicillium*, která je odpadním materiálem z výroby penicilínu, se využívá k sorpci mnoha kovů. Má schopnost vázat především olovnaté anionty. Ve směsi olovnatých a zinečnatých iontů však schopnost sorpce olovnatých iontů touto plísní silně klesá a je také velmi závislá na pH prostředí (Niu et al., 1993, Puranik et al., 1999). Z intenzivně zkoumaných mikroorganismů sem patří také plíseň *Rhizopusar rhizus*, která se v průmyslu užívá jako producent enzymů. (Ahluwalia et Goyal, 2005). Odpadová biomasa z farmaceutického fermentačního průmyslu *Rhizopus nigricans* byla použita pro adsorpci olova za různých vnějších podmínek. Ionty kovů vážou chitinové struktury v buněčné stěně, odpovídající pH je stejně jako u *R. arrhizus* okolo hodnoty 5 a v mobilizované biomase je rychlost biosorpce mnohem větší. Biomasa *R. oligosporus* upravena jako prášek měla velmi dobré výsledky v sorpci olova, které bylo v roztoku přítomno v počáteční koncentraci v rozmezí 50 – 200 mg/l. Optimální pH v tomto případě mělo opět hodnotu 5, biomasa byla v roztoku přítomná v koncentraci 0,5 gramu/l a maximální adsorpce dosahovala hodnot až 750 mg Pb na 1 g suché biomasy (Bai et al., 2001). *Cladosporium cladosporoides*, bohaté na melanin, váže třikrát až čtyřikrát více kovů (Cu, Cd, Ni, Pb) než druh *Penicillium digitatum*. Tento rozdíl zřejmě způsobuje právě produkce melaninu (Bai et al., 2001).

- **Bakteriální sorbenty**

Bakterie, které se používají pro procesy biosorpce, mohou být získávány jako odpadní produkt z průmyslu, který se zabývá fermentačními procesy nebo pomocí izolace bakteriálních kmenů, z kontaminované půdy postižené důlní či průmyslovou výrobou. Může se využít i kal z čističky odpadních vod (Melčáková, 2010).

Většina bakterií obsahuje polysacharidový obal, glykokalyx. Polymery v tomto obalu jsou schopny vázat měďnaté, kadmennaté, olovnaté i ostatní ionty. Mezi zajímavé zástupce patří např. bakterie rodu: *Klebsiella erogenes*, *Pseudomonas sputida*, *Arthrobacter viscosus* či *Zoogleara migera*. Např. *Zoogleara migera* může navázat více než 300 mg kadmia nebo mědi, 800 mg uranu nebo 70 mg olova/ gram suché biomasy. Rod *Klebsiella*, obsahující nejvíc polysacharidů, odstraňuje kadmium lépe, než rody *Pseudomonas* a *Arthrobacter* (Patzak et al., 1997). Biomasa *Bacillus* species je základem pro sorpční přípravek Amtbioklaim. Tento sorbet je velmi účinný. Navazuje mnoho kovových iontů, snáší široké rozmezí pH a účinkuje při teplotě 4 - 90°C. Rody *Citrobacter* mohou akumulovat kadmennaté a jiné dvojmocné kovové ionty na povrch ve formě fosforečnanů. Mnoho dalších rodů bakterií je zkoumáno pro svou schopnost akumulace velkého množství kovů z vody. Např. *Escherichia*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Mycobakterum*, *Acinetobacter*, *Azotobacter* nebo *Micrococcus* (Patzak et al., 1997).

- **Kvasinky**

Kvasinky jsou složeny z buněk eukaryotního typu, které mají silné a pružné buněčné stěny, některé kvasinky mají i pouzdro (rody *Rhodotorula*, *Cryptococcus*,

*Pichia*). Pouzdro je složeno z polysacharidů, které obsahují manózu a kyselinu glukuronovou. Ostatní sacharidy jako xylóza, galaktóza a glukóza, se u různých druhů kvasinek vyskytují v odlišných poměrech. Struktura buněčné stěny je pevná, odolná a elastická a liší se od buněčné stěny rostlinných a bakteriálních buněk. Glukan, manan, chitin a protein jsou základními složkami buňky a tvoří jí až z 90 %. Dalšími složkami jsou lipidy, a ve stěně byla prokázána i přítomnost invertázy, fosfatázy, protézy a dalších enzymů (Kopecká, 2009). Chitin se nejvíce nachází v oblasti jizev (terčovité útvary na povrchu buňky v místě oddělení pupenu), tedy je rozložen nerovnoměrně. Složení buněčné stěny ovlivňuje i růstové podmínky. Struktura buněčné stěny je zřejmě trojvrstevná. Její vnitřní vrstvu tvoří glukan, který udržuje tvar buňky. Vnější vrstva je složena hlavně z mananu, který ovlivňuje její propustnost (Goyal et al., 2003).

*Saccharomyces cerevisiae* je nejlépe prozkoumaným druhem jednobuněčných hub, ale jednotlivé kmeny vykazují mezi sebou značné rozdíly v sorpční kapacitě jednotlivých kovů. Srovnáním kmenů *Saccharomyces cerevisiae*, získaných z aerobních (pekařské droždí) a anaerobních kultur (pivovarské kvasnice), se používají kvasinky ve stádiu exponenciálního růstu. Kvasinky kultivované za aerobních podmínek jsou schopné větší sorbce pro kadmium, zinek a měď než kvasinky kultivované anaerobně. Při vazbě uranu je to opačně, to jsou výrazně úspěšnější pivovarské kvasinky. Mrtvá biomasa *S. cerevisiae* odstraňuje až o 40 % více uranu, zinku a olova než živé kultury a probíhá u nich také mnohem rychleji. Na zachycování kovů má také velký vliv způsob kultivace a obsah jednotlivých živin v médiu. Přidání glukózy nebo cysteinu do růstového média vede často k získání kvasinek, které adsorbují větší množství kovů než kvasinky kultivované na standardním médiu (Volesky et al., 1995).

### 3.4 Komerčně využívané sorbenty

#### 3.4.1 Aktivní uhlí, lignit

Posledních dvacet let se na celém světě výroba uhelných sorbentů zvyšuje. Makropóry, hrají významnou roli při transportu adsorbátu k vnitřnímu povrchu mezopórů a mikropórů a přispívají k velikosti povrchu. Měrný povrch je složen z velmi jemných mikropórů. Hnědé uhlí (včetně lignitu) je pro výrobu uhelných sorbentů upřednostňováno i pro některé publikované práce, které ukazují na hnědé uhlí jako na výhodnější prekurzory pro přípravu sorbentů. Využití lignitu jako sorbentu většina publikací uvádí jeho upravenou formu tzv. aktivního uhlí, které je ekonomicky náročnější (Smíšek et Černý, 1964).

Levnější je varianta biologické aktivace uhlí. Sedm týdnů luhování hnědého uhlí mikromycetami druhu *Penicillium glabrum* bylo dosaženo pro  $\text{Cu}^{2+}$  zvýšení adsorpční kapacity, konkrétně z 8,25 mg g<sup>-1</sup> na 8,82 mg g<sup>-1</sup>. Není to tak velké navýšení adsorpční kapacity, proto by bylo vhodné najít jiný mikroorganismus k aktivaci uhlí s přiměřenou dobou jeho působení (Smíšek et Černý, 1964).

Nejstarší známý adsorbent je aktivní uhlí, jehož zdrojovým materiálem je

uhlí, skořápky kokosových ořechů, hnědé uhlí, dřevo a jeden ze dvou způsobů aktivace. Úprava uhlí se provádí karbonizací (tepelná aktivace) a slouží ke zvýšení obsahu uhlíku a ke snížení obsahu heteroatomů (vodíku, dusíku, síry a kyslíku) v meziprojektu, kterým je karbonizát (Smíšek et Černý, 1964):

**Fyzická aktivace:** Proces, kdy vyvíjí předchůdce do aktivního uhlí pomocí plynů. Materiál je vystaven rozmezí teplot do 800° C, což odstraní více uhlíku a tím vytvoří dobře rozvinutou porézní strukturu

**Chemická aktivace:** Tato metoda zahrnuje impregnaci chemickými látkami jako kyselina fosforečná, hydroxid draselný nebo hydroxid dusný, poté následuje zahřátí v plynu (většinou v dusíku) teplotou 800-1200° C.

Pro úpravu vody je k dispozici práškové (PAC) nebo granulované aktivní uhlí (GAC). Aktivní uhlí je velmi účinné a má širokou škálu adsorpčního upotřebení, ale jeho použití je omezeno z ekonomických důvodů. (Pivokoňský et al., 2010).

### 3.4.2 Ionexy (iontoměniče)

Ionexy jsou vysokomolekulární látky s prostorově uspořádaným polymerním skeletem, na kterém jsou vázány funkční skupiny s nábojem vracejícím protiionty. Ionexy v kontaktu s kontaminovanou vodou disociují funkční skupiny a uvolňují jednoduché ionty, které mohou nahradit jiné ionty z roztoku (Pivokoňský, 2010). Jsou to látky na bázi styrenu, polyakrylamidu nebo fenolformaldehydové pryskyřice zesíťované divinilbenzenem.

#### Podle ionogenních skupin lze ionexy dělit na:

- **anexy** – funkční skupina má kladný náboj, protiion je záporný,  
silně bazické – mohou disociovat při jakémkoli pH  
slabě bazické – disociace jen v kyselém a neutrálním pH
- **katexy** – funkční skupina má záporný náboj a protiion je kladný, polyvalentní báze  
silně kyselé – protonizují při všech pH hodnotách  
slabě kyselé – protonizují jen v neutrálním a zásaditém pH
- **amfoterní ionexy** – V praxi používány minimálně. Obsahují funkční skupiny anexu i katexu.

Ionexy nachází využití v potravinářském průmyslu (výroba kuchyňské soli, karlovarské vřidelní soli, demineralizace syrovátky, cukerných roztoků, sojové omáčky, ovocných šťáv a džusů, v radiochemii (jsou chemicky stabilní), v úpravných pitných vod (deionizace, demineralizace, změkčení a dekarbonizace vody). Využití

ionexů v průmyslových provozech přináší řadu výhod, např. vysoká účinnost, efektivita separace, šetrnost k životnímu prostředí. Hlavní nevýhodou jsou vysoké pořizovací náklady (vscht.cz).

### 3.4.3 Zeolity (přírodní anorganické)

Zeolity jsou krystalické látky na bázi hliníkokřemičitanů kovů alkalických zemin a alkalických kovů. Jejich vnitřní strukturu tvoří kanálky a dutiny stejných tvarů i rozměrů, v nichž se akumulují molekuly vody a výměnné kationty. Mají trojrozměrnou strukturu, která má velký povrch a tím i vysokou sorpční kapacitu. Dalšími vlastnostmi zeolitů je vysoká výměnná kapacita a selektivita, termická stabilita, katalytické vlastnosti, schopnost reverzibilní hydratace a dehydratace a jsou odolné vůči agresivním médiím (Pivokoňský, 2010).

Ze zeolitu se vyrábí iontoměničce přírodního původu jako modernit, analcim a klinoptilolit. Ale v současnosti zaznamenáváme velký rozvoj syntetických zeolitů, kterých je připraveno asi 200 rozdílných typů (strukturou). Syntetické zeolity se vyrábí tavením hlinitanů s křemičitany alkalických kovů nebo hydrotermální alterací elektrárenského popílku. Zeolity se používají jako molekulární síta, filtrační média, katalyzátory nebo absorbenty, pro úpravu pitné či užitkové vody, čištění vod odpadních, čištění spalin nebo pro výrobu hnojiv v zemědělství (Pivokoňský, 2010).

### 3.4.4 Syntetické adsorbenty

#### **Sorpční pryskyřice** (Amberlite XAD, Supelite DAX- 8 aj.)

Vyrábí se polymerací nebo kondenzací organických monomerů. Tyto pryskyřice jsou polymerními síťovanými absorbenty s velkou sorpční schopností. Pro adsorpci jsou významné hlavně nepolární (kopolymery(poly)styrenu a divinylbenzenu) a slabě polární (polymery na bázi esterů kys. akrylové) typy. Jejich mezo- či makroporézní struktura tvoří jeden celek (kontinuální fázi) s kontinuálními póry, které sorbují kdekoli na povrchu. Mají relativně velký povrch s aromatickou strukturou. Jsou snadno regenerovatelné (organickými rozpouštědly, nebo roztoky kyselin či zásad) a vysoce chemicky, fyzikálně i teplotně stálé (Pivokoňský, 2010).

Jejich aplikace je širokospektrální, např. Amberlite se používá na sorpci tenzidů, pesticidů, herbicidů, proteinů, steroidů, záchyt naftalenu a antracenu. Použití Supelite DAX-8 je vhodné pro adsorpci huminových kyselin, alkoholů, fulvokyselin a barviv (Pivokoňský, 2010).

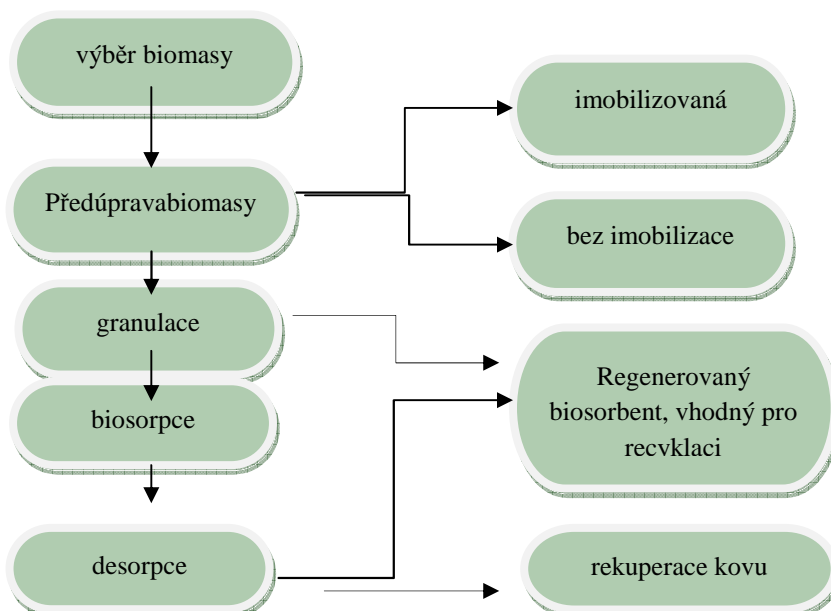
## 4. BIOSORPCE

Termín biosorpce se obvykle používá pro vyjádření vazby kovových iontů na povrch biomasy. Je třeba biosorpci odlišit od procesu bioakumulace. Bioakumulace se obvykle považuje za aktivní proces, vyskytující se především v živých organismech (Vymazal, 1984). Základním rozdílem těchto různých procesů jsou hodnoty aktivačních energií a jejich kinetika. Přítomnost specifických živin u biosorpce není nutná, kdežto u bioakumulace ano. Nyní se vyvíjí úsilí, aby bylo možné využít biosorpci k odstranění rizikových prvků obsažených v průmyslové odpadní vodě. Metody biosorpce jsou nejvíce využívány k čištění kontaminovaných vod s nízkou koncentrací kovů, kdy se nevyplatí využít selektivní adsorbenty (alumina, ionexy, aktivní uhlí, aj.). Oproti konvenčním metodám je biosorpce nejekonomičtější řešení (Volesky, 2007).

**Procesy biosorpce jsou studovány z hlediska (Volesky, 2007):**

- výzkumu sorpčních schopností přirozeně se vyskytující biomasy
- objasnění mechanismů biosorpce rizikových prvků
- komerčního využití biosorpčních schopností přírodního materiálu

Obrázek 1: Schéma Proces biosorpce (upraveno podle Volesky, 2003)



## 4.1 Mechanismus a typy biosorpce

Mechanismem biosorpce může být iontová výměna, fyzikální adsorpce, chemisorpce, komplexace, chelatace či mikroprecipitace. Biosorpce je složitý proces. Z kinetického hlediska obvykle probíhá ve dvou fázích. První fáze vazby kovu sorbentem je rychlá (několik minut) a téměř nezávislá na teplotě. Další fáze je pomalejší a probíhá až do dosažení sorpční rovnováhy (různé typy sorbentů mají různou dobu dosažení sorpční rovnováhy) (Aksu et al., 1997, Volesky, 2003).

### Fyzikální adsorpce

Tento proces probíhá při relativně nízkých teplotách na povrchu tuhých fází a dochází k působení van der Waalsových sil. Tato adsorpce závisí na velikosti síly a objemu pórů adsorbentu, proto se molekuly adsorbátu neváží na určité místo povrchu adsorbentu a molekuly mohou tvořit více vrstev. Dosažení adsorpční rovnováhy bývá rychlé. Fyzikální adsorpce bývá vratná (Kaduková a Virčíková, 2003)

### Chemisorpce

K vytvoření chemické vazby je třeba aktivační energie. Chemisorpce probíhá často pouze na místech povrchu, která mají vyšší energii, na tzv. aktivních adsorpčních centrech (místa povrchu, která se vyznačují zvýšenou afinitou k adsorbátu). Jedná se o povrchovou reakci, při které se buď chemické vazby ruší, nebo vytváří (Kaduková a Virčíková, 2003)

### Iontová výměna

Při iontové výměně se ionty vzniklé disociací elektrolytu v roztoku zachycují na adsorbentu různou měrou. Dochází buď k adsorpci jednoho iontu, takže povrch adsorbentu získává elektrický náboj (tj. prostá iontová adsorpce) nebo souběžně s adsorpcí iontu probíhá další děj, který způsobí, že náboj adsorbentu zůstane nezměněn; tímto způsobem probíhá výměnná adsorpce a hydrolytická adsorpce (Kaduková a Virčíková, 2003).

Při nízkém pH dochází k protonaci povrchu biosorbentu, povrch je kladně nabit a snadněji adsorbuje záporně nabitou částici kovu. Naopak při vysokém pH dojde k deprotonaci, záporně nabitě funkční skupiny odpuzují záporně nabitě částice kovu (Kaduková a Virčíková, 2003).

## 4.2 Adsorpční kinetika

Kinetika adsorpce je vlastně rychlost adsorpce. V případě fyzikální adsorpce je vlastní adsorpce na snadno dostupném povrchu velmi rychlá. Při chemisorpci jde o chemickou reakci, jejíž rychlost se vyjadřuje kinetickými vztahy, obdobnými vztahům pro vratné reakce: např. pro jednoduchou adsorpci. Rychlost chemisorpce je dána rozdílem rychlostí vlastní adsorpce a desorpce, kde (Bartovská et



Šišková,2005):

$$r_B = k_B * (a_B * c_n - c_B/K_B) \quad (1)$$

Kde  $a_B$  je aktivita adsorbující se látky B u povrchu,  $c_B$  povrchová koncentrace již adsorbované látky B,  $c_n$  koncentrace volných aktivních center,  $K_B$  je rovnovážná konstanta adsorpce a  $k_B$  značí rychlostní konstantu adsorpce, která je funkcí teploty (rovnice č. 1).

Rychlost chemisorpce (stejně jako rychlost chemické reakce) exponenciálně závisí na teplotě a stoupá se vzrůstající teplotou. Při nízkých teplotách je velmi malá a chemisorpce téměř neprobíhá. Při adsorpci na porézních adsorbentech musíme uvážit sled dějů, které mají vliv na výslednou rychlost celého pochodu (Bartovská et Šišková, 2005):

**Vnější difúze** – Je ovlivněna teplotou, transport k vnějšímu povrchu adsorbentu Vnější difúze je ovlivněna zejména koncentračním gradientem, tj. rozdílnou koncentrací sorbovaného prvku v roztoku a v blízkosti povrchu biosorbentu.

**Filmová difúze** – transport molekul adsorbátu přes tenký film na povrchu částic adsorbentu.

**Vnitřní difúze** – transport molekuly adsorbátu póry adsorbentu hlouběji do jeho struktury.

#### **Samotná adsorpce molekul rozpouštěné látky na adsorbent.**

V procesu fyzikální adsorpce na porézních adsorbentech bývá řídicím dějem difúze póry adsorbentu, u chemisorpce je většinou nejpomalejším dějem aktivovaná adsorpce. Samotná adsorpce molekul adsorbátu na povrch adsorbentu je poměrně rychlá, celkovou kinetiku adsorpce neovlivní. Tu řídí nejpomalejší krok, kterým je velmi často vnitřní nebo filmová difúze. Rychlost adsorpce adsorbátů na povrch adsorbentu je závislá na následných krocích (Pivokoňský, 2010).

#### **4.3 Sorpční rovnováha a sorpční izoterma**

Mezi pevnou a kapalnou fází v roztoku probíhá proces adsorpce až do dosažení sorpční rovnováhy mezi sorbátem a sorbentem. Sorpční izoterma vyjadřuje závislost množství adsorbované látky na zbytkové koncentraci téže látky v roztoku v rovnovážném stavu. Sorpční izoterma umožňuje kvantitativní ohodnocení sorpčních vlastností sorbentů pro jeden i více kovů v sorpčním procesu. Účinnost vazby kovu na biomasu lze vypočítat experimentální sorpční izotermou. Tato metoda spočívá v kontaminaci známého objemu vody ( $V_i$ ) známou koncentrací

kovu ( $c_i$ ). Potom se k roztoku přidá známá hmotnost biomasy ( $m$ ). Míchání vzorků probíhá na třepačce nebo magnetickém míchadle po dobu, která je nutná k dosažení sorpční rovnováhy. Filtrací nebo centrifugací získáme čistý roztok vzorku bez biomasy, který můžeme analyzovat. Sorpce je značena  $U$  (anglicky uptake). Z dosažených hodnot koncentrace kovu se vypočte schopnost biomasy vázat kov ( $U$ ). Hodnota  $U$  se udává v miligramech adsorbovaného kovu na gram biomasy (Melčáková, 2010).

### Langmuirova izoterma

Předpokládá zachycení pouze jedné částice na jedno adsorpční místo a molekuly se nemohou pohybovat po povrchu a navzájem se ovlivňovat (Pivokoňský, 2010).

$$q = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_{\text{eq}}}{1 + b \cdot C_{\text{eq}}} \quad [2]$$

Kde  $q_{\max}$  maximální sorpční kapacita biosorbentu za daných podmínek,  $q$  množství kovu zachyceného v jednotce biosorbentu [mg/g],  $C_{\text{eq}}$  zbytková koncentrace kovu v roztoku,  $b$  konstanta určující poměr mezi sorpcí a desorpcí (rovnice č. 2).

### Freundlichova izoterma

Předpokládá heterogenní povrch adsorbentu a rozložení adsorpčních míst. Jejich energií je exponenciální a jejich adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují (Pivokoňský, 2010).

$$q = k C^{1/n} \quad [3]$$

kde je  $q$  adsorpce kovu [mg/g],  $k$  je empiricky stanovená konstanta se vztahem k maximální vazebné kapacitě,  $n$  je empiricky stanovená konstanta, vztah k afinitě vazby,  $C$  je koncentrace kovu v roztoku (rovnice č.3).

Freundlichova izoterma, na rozdíl od Langmuirovy izotermy, není lineární ani při nízkých tlacích. Při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství (Bartovská et Šišková, 2005).

### BET izoterma (Brunauer, Emmet, Teller)

Tato izoterma vznikla rozšířením Langmuirovy izotermy na vícevrstevnou adsorpci. Izoterma BET bere v úvahu vrstvení molekul působením mezimolekulárních sil, mezi již akumulovanými molekulami a molekulami v okolní objemové fázi. Aplikuje se i na adsorpci z roztoku a používá se jako standardní

metoda pro stanovení plochy povrchu tuhých adsorbentů (Pivokoňský, 2010). Izoterma BET je vhodná pro vyjádření vícevrstvé fyzikální adsorpce nebo monovrstvé adsorpce plynů na tuhých adsorbentech (Bartovská et Šišková, 2005).

$$q = \frac{B \cdot C_{eq} \cdot Q_{max}}{(C_s - C_{eq}) \cdot [1 + (B - 1) \frac{C_{eq}}{C_s}]}$$

[4]

kde je  $q$  adsorpce kovu [mg/g],  $Q_{max}$  je počet molů rozpuštěné látky adsorbované na jednotku hmotnosti biosorbentu a tvoří kompletní jednovrstevnou strukturu na povrchu,  $B$  je konstanta vztahující se k energii interakce s povrchem,  $C_s$  je saturační konstanta rozpuštěné látky,  $C_{eq}$  je zbytková koncentrace kovu v roztoku (rovnice č. 4).

#### 4.4 Výhody a nevýhody biosorpce

Pro výzkum je nezbytné vyhledávání vhodných biomateriálů se sorpčními vlastnostmi, neboť jsou jen malé znalosti biosorpčních mechanismů a je nutné vyzkoušet více materiálů a prověřit jejich schopnost zachytit kovy. Největší výhodou biosorpce je spotřeba použitelných bioodpadů s čímž samozřejmě souvisí nízká cena tohoto sorbentu. V tabulce č. 2 jsou shrnuty nejčastější metody čištění odpadních vod.

Tabulka č. 2 Konvenční metody čištění odpadních vod (upraveno dle Farooq et al., 2010)

Metoda	Nevýhody	Výhody
<b>Filtrace a srážení chemickými činidly</b>	problematická separace pro vyšší koncentrace > 100 mg/l neefektivní, velké množství kalu	jednoduchá, levná, odstraňuje většinu kovů
<b>Chemická oxidace a redukce</b>	vysoké náklady, pomalá, vyžaduje chemikálie	rychlý proces
<b>Reverzní osmóza</b>	vysoký tlak, předúprava, použití membrán, drahá	čistá odpadní voda, vhodná na recyklaci
<b>Iontová výměna</b>	senzitivní na Ph roztoku, jsou odstraňovány jen některé kovy, drahé IONEXY	Selektivní, vysoce účinný proces
<b>Adsorbce</b>	drahá regenerace se ztrátou kapacity adsorbentu, ne-li jeho destrukcí	tradiční sorbent aktivní uhlí, vysoká účinnost čištění
<b>Vypařování</b>	energeticky náročné, drahé, výsledkem je kal	čistá odpadní voda, vhodná pro recyklaci
<b>Kapalinová extrakce</b>	pro vyšší koncentrace, drahá	získání kovů

Nízkých nákladů lze dosáhnout použitím biosorbentu, kterého je dostatek a lze ho obnovit (mořské řasy, rašelina, atd.), odpadem ze zemědělské výroby nebo odpadem z jiných průmyslových operací (Bailey et al., 1999). Při porovnání různých sorbentů na světových trzích zjistíme, že prodej syntetických ionexových pryskyřic

za cenu 30-50 USD/kg je oproti novým přírodním biosorbentům, se srovnatelnou účinností v ceně 3-5 USD/kg, velmi neekonomické (Volesky et Naja, 2007). Podstatná je také vysoká efektivnost odstraňování kovů z velmi naředěných roztoků přírodním sorbentem a minimální ukládání chemického nebo biologického kalu (Tuzen et al., 2009).

**Výhody biosorbentů** – nemusí se syntetizovat, nízké pořizovací náklady, možná regenerace biomasy, nevznikají toxické kaly

**Nevýhody biosorbentů** – nevyhovující pH roztoků pro biosorbci, při dalším použití se musí provádět desorpce, malý potenciál na zlepšení vlastností

#### 4.5 Parametry ovlivňující biosorpci

**Hodnota Ph** – hodnota pH roztoku působí na rozpouštění a chování kovů v roztoku a na aktivitu funkčních skupin biomasy. Povrch biomateriálu je protonovaný nebo deprotonovaný v závislosti na pH prostředí (Kaduková et Virčíková, 2003).

**Teplota** – při fyzikální adsorpci by měla účinnost procesu růst s klesající teplotou, protože se jedná o exotermický děj. Při chemisorpci by měla účinnost procesu růst s narůstající teplotou (Kaduková et Virčíková, 2003).

**Způsob přípravy biosorbentu** – velikost částic či chemická předúprava pro zvětšení aktivního povrchu

**Složení roztoku** – přítomnost jiných iontů, stabilita a rozpustnost kovů množství

**Poměr kapalné a pevné fáze, způsob kontaktu kapalné a pevné fáze** (vsádkové statické či kolonové průtočné sorpční uspořádání) apod.

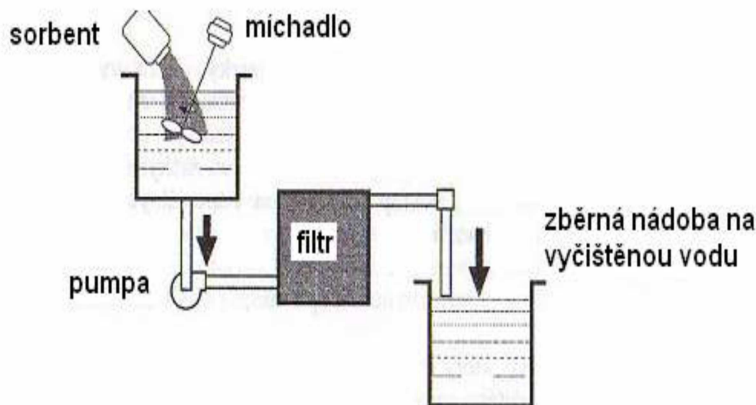
#### 4.6 Přístroje na biosorpci (reaktory)

##### **Diskontinuální vsázkový reaktor** („batch“ reaktor)

V „batch“ reaktoru se granulát nebo práškový biosorbent stále míchá, což je potřeba kvůli homogenizaci směsi (schéma diskontinuálního reaktoru na obrázku č. 12). Biosorbent se musí udržovat v suspenzi s roztokem. Důležité je zvolit vhodnou rychlost míchání. Nevhodně zvolenou rychlostí může dojít k poničení částic biosorbentu. Po první fázi odstraňující kovy z roztoku následuje fáze druhá, při které dochází k oddělení pevné a kapalné látky. Oddělení pevné a kapalné látky se nejčastěji provádí usazováním, flotací, filtrací a centrifugací. Oddělením kapalné fáze se získá vyčištěná voda, oddělením pevné fáze biosorbent, který se ještě

většinou odvodňuje filtrací nebo lisováním. Kov se může z povrchu biosorbentu desorbovat – a biosorbent se může spalovat nebo skládkovat (Kaduková et Virčíková, 2003).

Obrázek č. 1: Schéma diskontinuálního reaktoru (Kaduková and Virčíková, 2003)

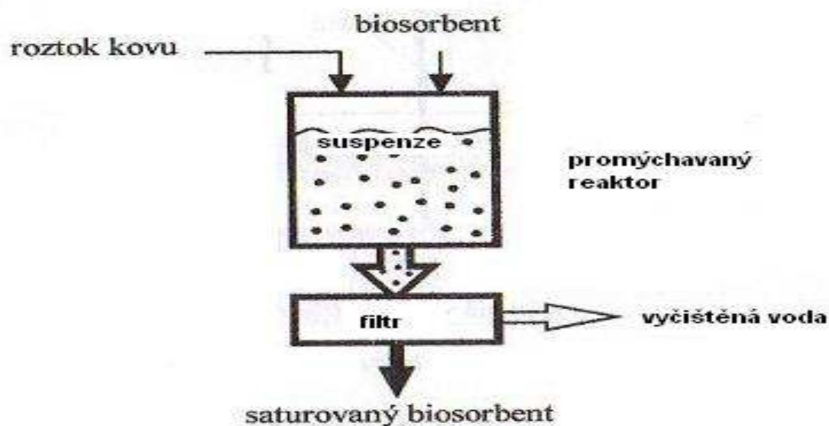


### Kontinuální reaktor

V kontinuálních reaktorech probíhá většina biosorpčních procesů. Reakční nádoba je podobná nádobě „batch“ reaktoru, ale plní se kontinuálně roztokem kovu (schéma kontinuálního reaktoru na obrázku č. 13). Biosorbent se může do roztoku dávkovat dvěma způsoby:

- kontinuálně přidat čerstvý biosorbent a na odtoku ho kontinuálně odebrat
- dávka roztoku kovu se míchá s dávkou biosorbentu určitou dobu. Roztok se nechá přetékat reaktorem do doby, dokud není biosorbent kovem zcela nasycen. Poté se suspenze vybere a oddělí se obě fáze jako v „batch“ reaktoru (Kaduková et Virčíková, 2003).

Obrázek č. 2 : Schéma kontinuálního reaktoru ( Kaduková et Virčíková, 2003)



#### **4.7 Desorpce**

Desorpce je důležitá část regenerace již nasyceného biosorpčního materiálu. Regenerace biosorpčního materiálu je podstatná pro možnost opětovného získání kovu z kapaliny, ale je také důležitá z důvodu ovlivnění ceny celého procesu. Kovy nasycený biosorbent lze regenerovat pouhým promytím (např. kyselinou). Tím získáme malý objem roztoku s vysokou koncentrací kovů (Volesky, 2007). Desorpce se v praxi u biosorbentů neprovádí, protože to výrazně zvyšuje náklady, což je v rozporu s hlavní výhodou biosorbentů – jejich nízkou cenou.

## 5. RIZIKOVÉ PRVKY

Asi 80 prvků z periodické soustavy jsou kovy. Rizikové prvky jsou kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g/cm<sup>3</sup>. Kovy, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní organismy, se značí jako kovy toxické (Kafka et Punčochářová, 2002). Duffus (2002) se ve své vědecké práci odkazuje na to, že při studiu různých literárních podkladů nenašel žádný vztah mezi hustotou, ani žádnou jinou fyzikálně chemickou vlastností, které byly použity k definování rizikových prvků. Upozorňuje, že pro posouzení potencionální toxicity kovů a jejich sloučenin je pochopení jejich biologické dostupnosti. Biologická dostupnost závisí na biologických parametrech a na fyzikálně-chemických vlastnostech kovových prvků, jejich iontů i sloučenin. Ty závisí na atomové struktuře kovových prvků popsaných v periodické soustavě prvků.

Lidstvo využívá kovy asi po celou dobu svého bytí. Záznamy o použití olova z doby okolo 2000 let př. n. l. dokazují, že ve starém Egyptě se např. arsen přidával jako aditivum do barev. Ovšem množství kovů bylo objeveno mnohem později. Např. kadmium bylo poprvé získáno ze zinkové rudy až roku 1817 (Kafka et Punčochářová, 2002).

Největší environmentální problémy v současnosti způsobují toxické kovy, drahé kovy, strategické kovy a radionukleidy.

tabulka 3. Problematické kovy (Volesky, 2007)

Problematické kovy	
Toxické kovy	Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni, Zn
Strategické kovy	Ge, In, Ir, Mn
Drahé kovy	Au, Pt, Rb
Radionukleidy	Ce, Ra, Sr, Th, U, ...

Odhad množství kovů, které každým rokem zatěžují biosféru Země, je asi 5 milionů tun. Pravděpodobně čtyřicet kovů z periodické soustavy prvků toxicky působí na zvířata, rostliny a mikroorganismy. Kovy, na rozdíl od ostatních jedovatých látek, nejsou biodegradabilní. Kumulace kovů v živých tkáních přispívá ke zvyšování jejich koncentrace v potravním řetězci (Sandau et al., 1996).

### 5.1 Výskyt kovů v přírodě

Přirozeně se kovy vyskytují hlavně v horninách a minerálech, ale v menším množství jsou součástí těl rostlin i živočichů. Díky činnosti člověka se koncentrace kovů v životním prostředí zvyšuje. Nejvíce rizikových prvků se dostává do prostředí spalováním fosilních paliv, průmyslovou a zemědělskou činností (průmyslovými hnojivy, pesticidy, barvivy, odpady, těžbou a zpracováním rud), ale také automobilovou dopravou (Kafka et Punčochářová, 2002).

## 5.2 Vliv těžkých kovů na živé organizmy

Mnoho živých organismů má schopnost kumulovat rizikové prvky ve svém těle. Některé kovy organismus potřebuje, neboť jsou důležité pro správnou funkci metabolických procesů. Tyto kovy jsou přijímány v potravě a nazývají se esenciální. Přesto se jich nesmí přijímat zvýšené množství, neboť může dojít k akutní nebo chronické toxikóze. Kovy, které organismus nepotřebuje, se nazývají neesenciální. Pokud je tělo dlouhodobě vystaveno působení neesenciálních kovů v nízké koncentraci, organismus může snášet tuto kumulaci bez jakýchkoliv projevů, až do doby, kdy se nahromadí kritické množství kovu. Pokud do těla vnikne náhle vysoká koncentrace rizikového prvku, dojde k akutní otravě organismu, která může skončit i smrtí. Vždy závisí na koncentraci kovu a jeho časovému působení v organismu (Kafka et Punčochářová, 2002).

Rizikové prvky se váží na karboxylové skupiny, amidy a thiohydryly bílkovin, mění jejich strukturu, funkci a působí jako enzymatické jedy (Al, As, Cd, Cr, Hg, Pb). Dále tyto prvky např. katalyzují reakce, při nichž vznikají volné radikály (porušují strukturu buněčných membrán, ničí mitochondrie, denaturují proteiny, při nedostatku antioxidantů mění červené krvinky tvar, ale mohou se i zcela rozpadnout), nahrazují esenciální minerály ve tkáních (Pb nahrazuje Ca v kostech, Cd nahrazuje Zn v enzymech, Ni nahrazuje Mg, As nahrazuje fosfor. Tento faktor způsobuje osteoporózu, zubní kazy, vypadávání vlasů, pevnost cév, aj.) a především závažně narušují jednotlivé složky imunitního systému a způsobují alergické a autoimunitní reakce (porucha krvevrotby, degenerace mozkových buněk, migréna, rakovina, kožní potíže, aj.) (Konrádová, 2013).



## 6. POROVNÁNÍ SORPČNÍCH KAPACIT PRO RŮZNÉ SORBENTY

Pro porovnání sorpčních kapacit různých biosorbentů jsem zhotovila jednoduchou tabulku (tabulka č. 4) a tam vypsala zjištěné údaje.

Tabulka č. 4 (upraveno podle Bailey et al., 1999, Melčáková, 2010)

Biosorbenty ze zemědělské výroby	Kov	Kapacita mg/g	Zdroj
Ječná zrna	Pb, Cd	35,5/ 17,3	Low et al.(2000)
Zelené slupky mandlí	Co	45,5	Ahmadpour et al.(2009)
Borovicové šišky	Cd	7,5	Al-Asheh et Duvnjak (1997)
Borovicové jehličí	Cd	7,1	Al-Asheh et Duvnjak (1997)
Borovicová kůra	Cd	9,2	Al-Asheh et Duvnjak (1997)
Piliny	Pb, Cr(VI)	12,6/ 16,05	Shukia et Pai (2005)
Juta	Pb	17,2	Shukia et Pai (2005)
Rašelina	Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Pb	5,058/ 76/ 43,9/ 16,2/ 230	Tummavuori et Aho, 1980, Kertman et al., 1993
Mořská řasa- suš. prášek	Cr(VI)	225	Zouboulis et al. (2004)
Lískový ořech-skořápky s aktivovaným uhlíkem	Cr(VI)	170	Zouboulis et al. (2004)
Kokosové skořápky s aktivovaným uhlíkem	Cr(VI)	107.1	Zouboulis et al. (2004)
Dřevo s aktivovaným uhlíkem	Cr(VI)	87,6	Zouboulis et al. (2004)
Plíseň	Cr(VI)	43,1	Zouboulis et al. (2004)
Lignin	Pb, Hg	1587/ 150	Masri et al., 1974
Jíly	Cd, Cr(VI), Pb	16,5/ 57/ 58	Cadena et al., 1990, Pradas et al., 1994
Zeolity	Cr(VI), Pb	0,65/ 155,4	Leppert, 1990, Santiago et al., 1992
Modifikovaná vlna	Cd, Cr, Hg, Pb	87/ 17/ 632/ 135	Masri et Friedman, 1974
Pomerančová kůra vnitřní, bílá	Cr	125	Masri et al., 1974
Pomerančová kůra vnější	Cr	275	Masri et al., 1974

Pro odstraňování rizikových prvků je výhodné použití sorbentů (tab. č. 4) na bázi přírodních materiálů, jako jsou zeolity, jíly, uhlí, rašelina, a dále biopolymery získávané z odpadní rostlinné i živočišné biomasy (polysacharidy, huminové látky, chitin-chitosan). Jejich srovnávání je obtížné, neboť se údaje autorů neshodují, především z důvodu různých experimentálních podmínek (pH, teplota, iontová síla, velikost částic, přítomnost konkurenčních iontů, aj.). Nejlepšími biosorbenty podle tabulky č. 4. jsou ječná zrna/Cd, rašelina/Pb, modifikovaná vlna/Hg a pomerančová kůra/Cr.

## 7. ZÁVĚR

Mnoho českých i zahraničních studií se zajímá o nalezení účinného sorbentu, který dokáže levně, efektivně a přitom v souladu s přírodou odstranit z odpadních vod rizikové prvky. Proto byly v této bakalářské práci představeny biosorbenty ze zemědělství, ale okrajově byly zmíněny také sorbenty z jiných průmyslových činností. Biosorbenty jsou na rozdíl od ostatních sorbentů celkem lehce dostupné a nemusí se ani draze upravovat (např. aktivní uhlí má poměrně vysoké náklady na výrobu), tudíž jsou levnější.

V dnešní době se výzkum procesu biosorpce zaměřuje i na odstranění radioaktivních i vzácných prvků z vody, nebo odstraňování různých organických látek. Někdy se klade důraz i na desorpce kovů z biosorbentu (Kaduková et Virčíková, 2003). Biosorbenty jsou již aplikovatelné na nejrůznější kovy a nejběžnější ionty kovů, pro které se používají, a jsou to  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  a v neposlední řadě také pro  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ . Velmi dobré vazebné vlastnosti pro řadu kovů vykazují bakterie, kvasinky a plísně. Z rostlin se řadí mezi dobré sorbenty vodní kapradiny (např. *Azolla filiculoides*, která se bohužel vyskytuje jen ve třech oblastech ČR) a mořské řasy (v ČR i sladkovodní). V ČR by se měl výzkum zaměřit na lignin (vysoká adsorpční kapacita pro olovo), jakožto jednu ze složek dřeva, ale také na vlnu (vysoká adsorpční kapacita pro rtuť) a kůru z pomerančů, které je také dostatek (vysoká adsorpční kapacita pro chrom). Tyto sorbenty ještě nebyly řádně vyzkoušeny při každodenním použití v sanačních technologiích, ale jen v laboratořích. Nevýhodou těchto biosorbentů je, že zatím nebyla zjištěna 100% účinnost adsorpce, která je závislá na mnoha faktorech, hlavně pH a teplotě. Tak tedy asi jen tak jednoduše ionexy ani aktivní uhlí nenahradí.

Z mého pohledu je to hospodárné a velmi efektivní využití odpadů na bázi biosorbentů. Myslím si, že by tomuto environmentálnímu řešení problému mělo být věnováno více pozornosti. Vyzkoušet sorpci více škodlivých látek (nejen kovů) na již zjištěných, ale i nových biosorbentech, stále zpracovávat nové studie. Mezi nejúčinnější biosorbenty patří díky svému velkému měrnému povrchu a množství svých funkčních skupin asi prokariotické organismy a řasy. Rostlinná biomasa má sice nižší schopnost biosorpce, než bakterie nebo řasy, ale mohla by se aplikovat v oblasti průmyslu, pro její snadnou dostupnost a jednodušší manipulaci.

Větší pozornost by měla být věnována způsobům aktivace a chemickým či mechanickým úpravám. Mohla by se vyzkoušet aplikace směsné kultury mikroorganismů různých druhů s vysokou biosorpční schopností, nebo by tyto kultury mohly být navázány na rostlinnou (mechanicky nebo chemicky upravenou) biomasu, nebo na jiné materiály (jíly, syntetické materiály, minerály). Složení biosorbentů by se také dalo upravit podle obsahu kontaminantů v odpadních vodách, čímž by se docílilo vyšší selektivity biosorbentu na daný kov a tím by se dosáhlo vyšší adsorpce kontaminantů. Kdyby se podařilo vytvořit selektivní průmyslové biosorbenty, mohly by se pak získávat zpětně kovy z roztoků (vzácné nebo ušlechtilé kovy).

Bude-li výroba a provoz těchto sorbentů ekonomičtější a ekologičtější než dosavadní adsorpční technologie, mohla by být biosorpce rizikových prvků pomocí biomasy významným průmyslovým řešením pro dekontaminaci odpadních vod.

## 8. PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

**AHLUWALIA, S. S. et GOYAL, D., 2005:** Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in life Sciences*, 5.2: 158-162.

**AHLUWALIA, S. S. et GOYAL, D., 2007:** Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 98.12: 2243-2257.

**AKSU, Z., AÇIKEL, Ü. et KUTSAL, T., 1997:** Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron (III) and chromium (VI) on *C. vulgaris*. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 70.4: 368-378.

**BAI R, S. et ABRAHAM, T. E., 2001:** Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, 79.1: 73-81.

**BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M. et ADRIAN, D. D., 1999:** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, 33.11: 2469-2479.

**BLAŽEJ, A., 1975:** *Chémia dreva*. ALFA - vydavateľstvo technickej a ekonomickej, Bratislava, 221 s.

**DUFFUS, J. H., 2002:** " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74.5: 793-807.

**DUPONT, L., BOUANDA, J., DUMONCEAU, J. et APLINCOURT, M., 2005:** Biosorption of Cu (II) and Zn (II) onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Chemistry Letters*, 2.4: 165-168.

**FARINELLA, N. V., MATOS, G. D. et ARRUDA, M. A. Z., 2007:** Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource technology*, 98.10: 1940-1946.

**FAROOQ, U., KOZINSKI, J. A., KHAN, M. A. et ATHAR, M., 2010:** Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of the recent literature. *Bioresource technology*, 101.14: 5043-5053.

**GOYAL, N., JAIN S. C. et BANERJEE, U. C., 2003:** Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, 7.2: 311-319.

- GUPTA, V. K., CARROTT, P. J. M. ET RIBEIRO CARROTT, M. M. L. et SUHAS, 2009:** Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment — a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39.10: 783-842.
- CHAND, R., NARIMURA, K., KAWAKITA, H., OHTO, K., WATARI, T. et INOUE, K., 2008:** Grape waste as a biosorbent for removing Cr (VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 163, Issue 1, 245–250
- KAČÍK, F. et SOLÁR, R., 1999:** *Analytická chémie dreva: Vysokoškolská učebnica*. Technická univerzita, Zvolen. 369 s.
- KADUKOVÁ, J. et VIRČÍKOVÁ, E., 2003:** Minerálne biotechnológie III. Mineral Biotechnology III). Biosorpcia kovov z roztokov (Biosorption of metal solution). Ostrava, VŠB – TU, 91 s.
- KAFKA, Z. et PUNČOCHÁŘOVÁ, J., 2002:** Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*, 96, 7: 611–617. ISSN 1213–7103.
- KRATOCHVIL, D. et VOLESKY, B., 1998:** Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in biotechnology*, 16.7: 291-300.
- KRÖPFELOVÁ, L., VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J. et ŠTÍCHOVÁ, J., 2009:** Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech Republic. *Environmental pollution*, 157.4: 1186-1194.
- MARSHALL, W. E. et JOHNS, M. M., 1996:** Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 66.2: 192-198.
- MASRI, M., REUTER, F. W. et FRIEDMAN, M., 1974:** Binding of metal cations by natural substances. *Journal of Applied Polymer Science*, 18.3: 675-681.
- MATA, Y. N., BLÁZQUEZ, M. L., BALLESTER, A., GONZÁLEZ, F. et Muñoz, J. A., 2009:** Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150.2: 289-301.
- MEGHEA, A., REHNER, H. H., PELEANU, I. et Mihalache, R., 1998:** Test-fitting on adsorption isotherms of organic pollutants from waste waters on activated carbon. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 229.1: 105-110.

**NAJA, G. M. et VOLESKY, B., 2010:** Treatment of metal-bearing effluents: removal and recovery. Handbook on heavy metals in the environment. Taylor & Francis, Boca Raton, 247-291.

**NIU, C. H. et VOLESKY, B., 2007:** Modeling chromium (VI) biosorption by acid washed crab shells. AIChE journal, 53.4: 1056-1059.

**NIU, H., XU, X. S., WANG, J. H. et Volesky, B., 1993:** Removal of lead from aqueous solutions by Penicillium biomass. Biotechnology and Bioengineering, 42.6: 785-787.

**ÖZER, A., IBRAHIM EKIZ, H., ÖZER, D., KUTSAL, T. et Çağlar, A.L., 1997:** A staged purification process to remove heavy metal ions from wastewater using Rhizopus arrhizus Process biochemistry, 32.4: 319-326.

**PADILHA, F. P. et DE FRANCA., 2005:** The use of waste biomass of Sargassum sp. for the biosorption of copper from simulated semiconductor effluents. Bioresource Technology, 96.13: 1511-1517.

**PATZAK, M., DOSTALEK, P., FOGARTY, R. V., SAFARIK, I., et Tobin, J. M., 1997:** Development of magnetic biosorbents for metal uptake. Biotechnology Techniques, 11.7: 483-487.

**PAVAN, F., MAZZOCATO, A. C., JACQUES, R. A., et Dias, S. L. 2008:** Ponkan peel: A potential biosorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. Biochemical Engineering Journal, 40(2), 357-362.

**PEJIC, B., VUKCEVIC, M., KOSTIC, M et SKUN. DRIC, P., 2009:** Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition. Journal of hazardous materials, 164(1), 146-153.

**PEHLIVAN, E., ALTUN, T. et PARLAYICI, S., 2009:** Utilization of barley straws as biosorbents for Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> supions. Journal of hazardous materials, 164.2: 982-986

**PITTER, P., 2009:** Hydrochemie. Praha, VŠCHT Praha. 568 s.

**PIVOKOŇSKÝ, M., PIVOKOŇSKÁ, L., BUBÁKOVÁ, P. et JANDA, V., 2010:** Úprava vody s obsahem huminových látek. Chemické listy, 104, 1015-1022.

**PURANIK, P. R. et PAKNIKAR, K. M., 1999:** Biosorption of Lead, Cadmium, and Zinc by Citrobacter Strain MCM B-181: Characterization Studies. Biotechnology Progress, 15.2: 228-237.

**REINPRECHT, L., 2008:** Ochrana dreva, Technická univerzita, Zvolen. 453 s.

**SANDAU, E., SANDAU, P., et PULZ, O., 1996:** Heavy metal sorption by microalgae. *Acta Biotechnologica*, 16.4: 227-235

**SAHA, B. et ORVIG, CH., 2010:** Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254.23: 2959-2972.

**SMÍŠEK, M. et ČERNÝ S., 1964:** Aktivni uhli. Praha, SNTL, 322 s.

**SUD, D., MAHAJAN, G. et KAUR, M. P., 2008:** Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—a review. *Bioresource Technology*, 99.14: 6017-6027.

**TUZEN, M., SARI, A., MENDIL, D. et SOYLAK, M., 2009:** Biosorptive removal of mercury (II) from aqueous solution using lichen *Xanthoparmelia conspersa* biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 169.1: 263-270

**VERMA, B. et SHUKLA, N. P., 2000:** Removal of Nickel (II) from electroplating industry effluent by agrowaste carbons. *Indian Journal of Environmental Health*, 42.4: 145-150.

**VIJAYARAGHAVAN, K. ET YUN, Y. S., 2009:** Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26.3: 266-291.

**VOLESKY, B. et HOLAN, Z. R., 1995:** Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11.3: 235-250.

**VOLESKY, B. et MAY-PHILLIPS, H. A., 1995:** Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied microbiology and biotechnology*, 42.5: 797-806.

**VOLESKY, B., WEBER, J. et PARK, J. M., 2003:** Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, 37.2: 297-306.

**VOLESKY, B., 2007:** Biosorption and me. *Water research*, 41.18: 4017-4029.

**VOLESKY, B. et NAJA, G., 2007:** Biosorption technology: starting up an enterprise. *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation*, 6.2: 196-211.

**VYMAZAL, J., 1984:** Short-term uptake of heavy metals by periphyton algae. *Hydrobiologia*, 119.3: 171-179.

**VYMAZAL, J., 1990:** Uptake of heavy metals by *Cladophora glomerata*. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 18.6: 657-665.

**VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., KRÖPFLOVÁ, L. et CHRASTNÝ, V., 2007:** Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *Science of the total environment*, 380.1: 154-162.

**VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., KRÖPFLOVÁ, L. et CHRASTNÝ, V., 2009:** Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 35.2: 303-309.

**WEIS, J. S. et WEIS, P., 2004:** Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment international*, 2004, 30.5: 685-700.

**WELLS, J. R., KAUFMAN, P. B. et JONES, J. D., 1980:** Heavy metal contents in some macrophytes from Saginaw Bay (Lake Huron, USA). *Aquatic botany*, 9: 185-193.

**WU, Y., WEN, Y., ZHOU, J., DAI, Q. et WU, Y., 2012:** The characteristics of waste *Saccharomyces cerevisiae* biosorption of arsenic (III). *Environmental Science and Pollution Research*, 19.8: 3371-3379.

**YADAV, S. K., 2010:** Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76.2: 167-179.

**YANG, J. et VOLESKY, B., 1999:** I. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*, 33.15: 3357-3363.

**ZOUBOULIS, A. I., LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D. et MATIS, K. A., 2010:** Heavy metals removal from industrial wastewaters by biosorption. *Int. J. Environment and Pollution, Process Biochem.*, vol. 39, pp.909–916

## INTERNETOVÉ ZDROJE

**BARTOVSKÁ, L. et ŠIŠKOVÁ, M., 2005:** Co je co v povrchové a koloidní chemii. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha, online: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/) , cit. 1. 1. 2014

**HORÁKOVÁ, D., 2007:** Bioremediace. Brno. ISSN 1802-128X, online: <https://is.muni.cz/predmet/sci/jaro2009/BI0290>, cit. 1. 1. 2014

**KONRÁDOVÁ, K., 2012:** Toxické těžké kovy– jak jsou škodlivé, Pardubice, online: <http://www.elektroherbalismus.cz/tezke-kovy.html> , cit. 25. 3. 2014-04-07



**MELČÁKOVÁ, I., 2010:** Biosorpce iontů chromu Cr (III) a zinku Zn (II) z vodných roztoků pomocí rostlinné biomasy. Technická univerzita Ostrava. Nepublikováno, online: <http://hdl.handle.net/10084/83497> cit. 1. 1. 2014

**NĚMEC, R., 2013:** Fosilní paliva v ČR, Brno, online: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/3083> cit. 1. 1. 2014

**REGION, 2013:** Odpady ze zemědělství a lesnictví, online: <http://ucebnice2.enviregion.cz/odpady/odpady-ze-zemedelstvi-a-lesnictvi>, cit. 1. 1. 2014

**SAEED, A., IQBAL, M. et HÖLL, W. H. , 2009:** Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd<sup>2+</sup> removal from aqueous solution by mungbean husk.. online: <http://www.sciencedirect.com/science>, cit. 1. 1. 2014

**ŠTĚPKOVÁ, K., GRYSOVÁ, B., FIEDOR, J. et OBROUČKA, K., 2011:** Zplyňování vybraných druhů polymerních odpadních materiálů v laboratorních podmínkách, online: <http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/cs/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/617-Wichterle-Organicka-technologie.pdf>, cit. 1. 1. 2014

**VŠCHT V PRAZE, 2008:** Chemické inženýrství 1. Vydání. Vydavatelství vscht, online: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-589-7/pdf/204.pdf](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-589-7/pdf/204.pdf), cit. 1. 1. 2014

**VŠCHT V PRAZE, 2010:** Separace v biotechnologiích, online: <http://www.vscht.cz/kch/download/sylaby/separ.pdf>, cit. 1. 1. 2014