



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

**OPTIMALIZACE ADSORPCE KYSELINY FERULOVÉ NA
RŮZNÝCH TYPECH ADSORBENTŮ**

OPTIMALIZATION OF FERULIC ACID ADSORPTION ON DIFFERENT TYPES OF ADSORBENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Aizat Bariyeva

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1288/2018
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Aizat Bariyeva**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Optimalizace adsorpce kyseliny ferulové na různých typech adsorbentů

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na dané téma
2. Optimalizace podmínek adsorpce kyseliny ferulové (pH, kontaktní čas) s cílem maximalizovat adsorpční kapacitu pro adsorbenty na bázi amberlitu a aktivního uhlí. Experimenty budou realizovány na modelových roztocích standardu kyseliny ferulové.
3. Statisticky vyhodnotit experimentální data, sestrojít izotermální modely a definovat závěry celého experimentu.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Aizat Bariyeva
student(ka)

Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá optimalizačními procesy adsorpce kyseliny ferulové na různých typech sorbentů. Konkrétně se jedná o sorbenty heterogenního charakteru – aktivní uhlí a makroporézní polymerní sorbenty Amberlyst A-21 a Amberlit XAD-16. V teoretické části je zcela charakterizována kyselina ferulová, dále je diskutována problematika adsorpčních procesů. Pro stanovení fenolické kyseliny byly použity instrumentální metody UV-VIS a HPLC. Hlavním cílem experimentální části je optimalizace různých parametrů adsorpce, včetně sestavení adsorpčních izoterm, stanovení maximální adsorpční kapacity jednotlivých sorbentů, studium kinetiky a mechanismů adsorpce. Byl stanoven vliv soli pro posouzení, zda jsou anorganické soli mají významný dopad na adsorpční kapacity kyseliny ferulové. Na základě těchto parametrů byla stanovena optimální hodnota $\text{pH} = 3$, optimální navážka s poměrem $m/V = 0,009 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a kontaktní čas 50 min pro všechny tři adsorbenty. Ze studovaných adsorpčních izoterm Langmuirův model byl považován za nejlepší, dále byly stanoveny příslušné maximální adsorpční kapacity pro všechny tři sorbenty s hodnotami $150,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro aktivní uhlí, $209,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Amberlyst A-21 a $82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Amberlyt XAD-16. Při studiu kinetických modelů byl vybrán model pseudo-druhého řádu pro tři adsorbenty, který koreloval s výsledky získanými Langmuirovou izotermou. Pokles adsorpční kapacity při stanovení vlivu NaCl činil 4 % u aktivního uhlí, u polymerních sorbentů byl stanoven pokles adsorbovaného množství o 52 % a 55 % pro Amberlyst A-21 a Amberlyt XAD-16 respektive. Při testu kompetice 3 různých fenolických kyselin za optimalizovaných podmínek adsorpční selektivita vrůstala v pořadí kyselina sinapová > ferulová > p-kumarová pro adsorbenty XAD-16 a aktivní uhlí. Pro sorbent A-21 adsorpční síla vrůstala v pořadí kyselina p-kumarová > ferulová > sinapová. Výsledky práce naznačují vhodnost všech třech sorbentů pro adsorpci fenolických kyselin.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina ferulová, adsorpce, polymerní sorbenty, aktivní uhlí, adsorpční izoterma

ABSTRACT

This thesis deals with optimization processes of adsorption of ferulic acid on different types of sorbents. Specifically, was used the activated carbon as a sorbent of heterogeneous character and Amberlyst A-21 and Amberlit XAD-16 as macroporous polymer sorbents. The ferulic acid is fully characterized in the theoretical part and are discussed the problems of adsorption processes. To determination of the phenolic acid were used UV-VIS and HPLC instrumental methods. The main aim of the experimental part is to optimize various parameters of adsorption, including the construction of adsorption isotherms, determination of maximum adsorption capacity of individual sorbents, study of kinetics and mechanisms of adsorption. Determination of the influence of salt was studied to assess the impact of the inorganic salts on the ferulic acid adsorption capacity. Based on these parameters, was carried out determination of an optimal pH value on 3, with an optimal adsorbent load (m/V ratio = $0,009 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) and a contact time of 50 min for all three adsorbents. Equilibrium studies described by adsorption isotherms and the Langmuir model fitted the best, and the maximum adsorption capacities were determined for all three sorbents with $150,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for activated carbon, $209,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Amberlyst A-21 and $82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Amberlyte XAD-16. In the study of kinetic models was selected pseudo-second model for all three adsorbents, which correlated with the results obtained by the Langmuir isotherm. The decrease in adsorption capacity in the determination of NaCl influence was 4 % for activated carbon, for macroporous polymer sorbents was decreased by 52 % and 55 % for Amberlyst A-21 and Amberlyt XAD-16 respectively. In a selectivity test under optimized conditions, adsorption strength increased in the order of sinapic acid > ferulic acid > p-coumaric acid for polymeric sorbent XAD-16 and activated carbon. For the A-21 sorbent the adsorption strength increased in the order of p-coumaric acid > ferulic acid > sinapic acid. The results of the work indicate the suitability of all three sorbents for the phenolic acid adsorption.

KEYWORDS

Ferulic acid, adsorption, polymer sorbents, activated carbon, adsorption isotherm

BARIYEVA, A. *Optimalizace adsorpce kyseliny ferulové na různých typech adsorbentů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Jaromíru Pořízkovi, Ph.D. za vstřícný přístup, odborné vedení, trpělivost, čas, přínosné rady a doporučení při zpracování práce. Dále bych chtěla poděkovat svým blízkým za podporu, pomoc a důvěru, kterou mi projevovali po celou dobu mého studia.

OBSAH

| | |
|--|----|
| 1 ÚVOD | 8 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 2.1 Fenolické kyseliny | 9 |
| 2.2 Kyselina ferulová..... | 9 |
| 2.2.1 Biologické účinky..... | 11 |
| 2.2.2 Průmyslové a biologické využití kyseliny ferulové | 11 |
| 2.2.3 Přírodní zdroje kyseliny ferulové | 12 |
| 2.2.4 Metody extrakce kyseliny ferulové | 14 |
| 2.2.5 Metody izolace a purifikace kyseliny ferulové | 15 |
| 2.3 Charakteristika adsorpčních procesů | 15 |
| 2.3.1 Přehled a charakteristika adsorbentů | 16 |
| 2.3.2 Adsorpční kinetika..... | 18 |
| 2.3.3 Adsorpční izotermy | 19 |
| 2.3.4 Faktory ovlivňující adsorpci fenolických sloučenin..... | 21 |
| 2.3.5 Regenerační procesy | 22 |
| 2.4 Analytické metody vhodné pro analýzu fenolických kyselin | 22 |
| 2.4.1 UV-VIS spektrometrie | 22 |
| 2.4.2 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie HPLC..... | 24 |
| 2.5 Analýza rozptylu (ANOVA) | 26 |
| 3 CÍLE PRÁCE | 27 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 28 |
| 4.1 Laboratorní vybavení | 28 |
| 4.1.1 Chemikálie | 28 |
| 4.1.2 Pomůcky a přístroje | 28 |
| 4.2 Charakteristiky adsorbentů..... | 29 |
| 4.3 Příprava zásobních roztoků | 30 |
| 4.3.1 Příprava roztoku kyseliny ferulové | 30 |
| 4.3.2 Příprava roztoků pro úpravu pH prostředí | 30 |
| 4.3.3 Příprava kalibračních roztoků pro analýzu směsi kyselin..... | 30 |
| 4.4 Optimalizace adsorpčních procesů | 30 |
| 4.4.1 Stanovení vlivu pH na adsorpční kapacitu..... | 30 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.4.2 | Stanovení optimální navážky adsorbentu | 31 |
| 4.4.3 | Sestavení adsorpčních izoterem | 31 |
| 4.4.4 | Stanovení optimálního kontaktního času | 31 |
| 4.5 | Stanovení vlivu soli | 31 |
| 4.6 | Analýza metodou HPLC | 32 |
| 4.7 | Analýza rozptylu (ANOVA) | 34 |
| 5 | VYSLEDKY A DISKUZE | 35 |
| 5.1 | Vliv pH prostředí | 35 |
| 5.2 | Stanovení optimální navážky adsorbentu..... | 38 |
| 5.3 | Adsorpční izotermy..... | 40 |
| 5.4 | Optimalizace vlivu kontaktního času..... | 44 |
| 5.5 | Výsledky optimalizace adsorpční kinetiky | 45 |
| 5.6 | Stanovení vlivu soli | 47 |
| 5.7 | Testy selektivity adsorbentů..... | 48 |
| 5.8 | Shrnutí výsledků optimalizovaných parametrů | 52 |
| 6 | ZÁVĚR | 53 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 54 |
| 8 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRÁTEK..... | 60 |

1 ÚVOD

Fenolické kyseliny, všudypřítomné v rostlinách, jsou nezbytnou součástí lidské stravy a velký zájem se soustřeďuje na jejich antioxidační vlastnosti. Tyto bioaktivní sloučeniny byly v posledních desetiletích široce studovány. V současné době dochází k nárustu produkce těchto sloučenin jak v odvětví zemědělském, tak i potravinářském. Jednou z nejvýznamnějších fenolických kyselin je kyselina ferulová. Kyselina ferulová má široké možnosti uplatnění v oblasti potravinářského (pečení, zmrzlina, čokoláda) i nepotravinářského průmyslu (kosmetika, biomedicína, farmaceutika). V potravinářství se používá pro prevenci zabarvení a oxidaci potravin a jako prekurzor pro výrobu vanilinu. Kvůli své nízké toxicitě, kyselina ferulová je oblíbená v kosmetickém průmyslu jako antioxidační činidlo. V biomedicíně a farmaceutickém průmyslu má široké uplatnění v roli protirakovinných činidel.

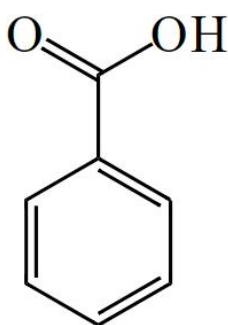
Jedním z nejčastějších zdrojů kyseliny ferulové jsou lignocelulózní materiály. Pro izolaci kyseliny ferulové a jejích derivátů z lignocelulózních materiálů existují různé postupy. Pro přizpůsobování a vylepšení těchto metod s cílem experimentálního vývoje a následujícího uplatnění ve velkém provozním měřítku je třeba řádně optimalizovat fyzikálně-chemické podmínky. Jedním ze základních a důležitých fyzikálně-chemických procesů pro izolaci a purifikaci kyseliny ferulové je její adsorpce na různé typy sorbentů. Adsorpce fenolických látek z chemicky komplexních extraktů získává širší uplatnění v oblasti izolace a purifikace ve velkém měřítku, díky nízkoenetickým nákladům adsorpčních procesů ve srovnání s jinými operacemi. Na adsorpční procesy mají vliv různorodé parametry (teplota, pH, množství adsorbentů atd), fyzikálně-chemické charakteristiky a regenerovatelnost adsorbentů. Tyto parametry určují ekonomickou udržitelnost celého procesu a je nutné je před uvedením do poloprovozních a provozních měřítek optimalizovat v podmínkách laboratorních.

V této diplomové práci bylo cílem optimalizovat parametry pro adsorpci kyseliny ferulové na různých typech adsorbentů. Byly testovány 3 typy sorbentů – aktivní uhlí a 2 typy makroporézních polymerních sorbentů na bázi styren-divinylbenzenu (SDVB) XAD-16 a A-21. Aktivní uhlí byly zvoleny kvůli vysokým adsorpčním vlastnostem, relativně jednoduchému procesu adsorpce a snadnému procesu regenerace adsorbentu. Polymerní sorbenty se staly vhodnými kandidáty pro adsorpci kyseliny ferulové z důvodu vysokých adsorpčních kapacit, relativně nízkých nákladů a snadné regenerace. Byly realizovány experimenty s cílem optimalizovat jednotlivé adsorpční parametry se zaměřením na maximalizaci adsorpční kapacity.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fenolické kyseliny

Fenolické kyseliny jsou podtřídou velké kategorie metabolitů, běžně označovaných jako „fenolické látky“. Název „fenolické kyseliny“ obecně popisuje fenolické látky, které obsahují aromatický kruh, nesoucí jeden nebo více hydroxylových substituentů a pohybují se od jednoduchých fenolických molekul po vysoce polymerizované sloučeniny. Při popisu rostlinných metabolitů se však jedná o odlišnou skupinu organických kyselin, které se skládají ze dvou podskupin, tj. kyseliny hydroxybenzoové a hydroxyskořicové. Skupina kyseliny hydroxybenzoové zahrnuje kyselinu gallovou, p-hydroxybenzoovou, protocatechovou, vanilovou a syringovou, které mají strukturu C₆ – C₁. Skupina kyseliny hydroxyskořicové má tři uhlíkové postranní řetězce C₆ – C₃ a patří sem nejběžnější kyseliny, jako jsou kávová, ferulová, p-kumarová a sinapová [1].

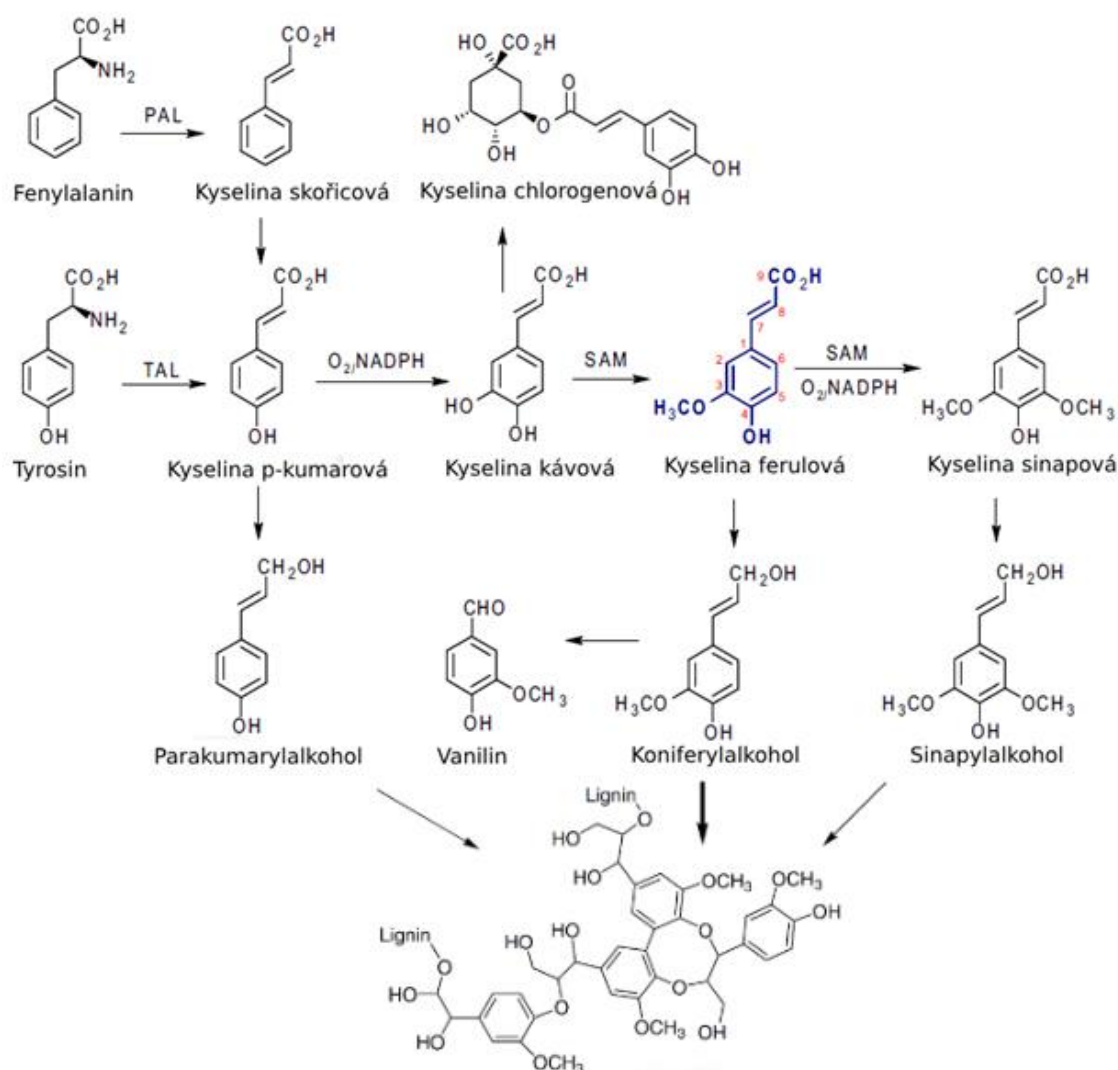


Obrázek 2.1. Základní struktura fenolických kyselin

Deriváty kyseliny hydroxybenzoové a hydroxyskořicové existují prakticky ve všech rostlinných potravinách (ovoce, zelenina, obilí) a také v semenech, listech, kořenech a stoncích. Ve volně vázané formě existuje jenom malý podíl fenolických kyselin. Většina je spojena přes etherové, esterové a acetátové vazby ke strukturálnímu komponentu rostliny (celulóza, bílkoviny, lignin), nebo k větším polyfenolům (flavonoidy), nebo k menším molekulám (kyselina chinová, maleinová, vinná) nebo jiné přírodní produkty [2], [3].

2.2 Kyselina ferulová

Kyselina ferulová (kyselina 4-hydroxy-3-methoxyskořicová) byla poprvé izolována z *Ferula foetida* pro stanovení struktury a její název byl založen na botanickém názvu rostliny. Kyselina ferulová byla poprvé izolována z komerční pryskyřice v roce 1866 a chemicky syntetizována v roce 1925 [4].



Obrázek 2.2. Chemická struktura a syntéza kyseliny ferulové a příbuzných sloučenin v rostlinách [5]

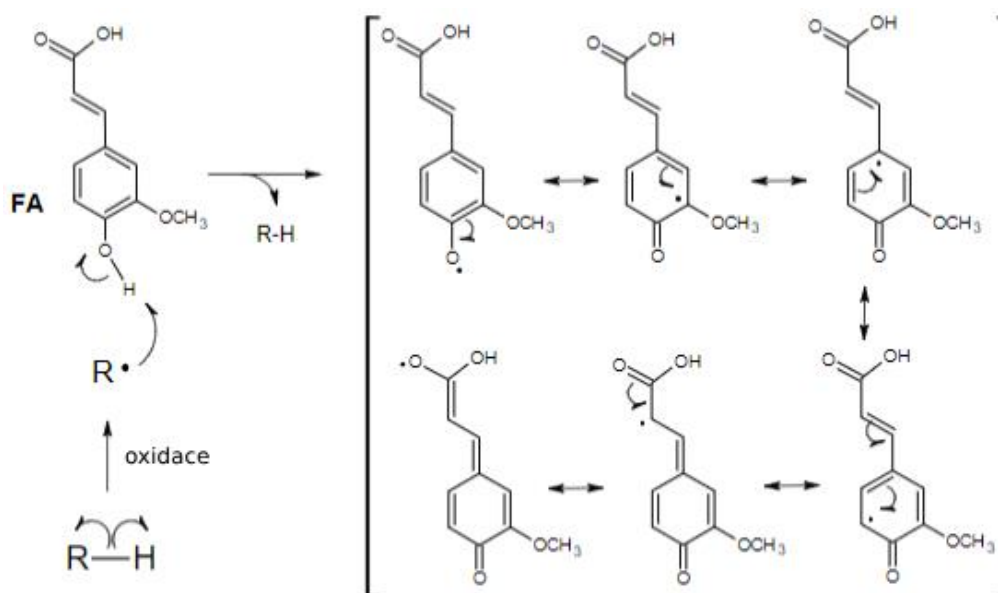
Kyselina ferulová je enormně hojný a téměř všudypřítomný fytochemický fenolický derivát kyseliny skořicové, který je přítomen ve složkách rostlinné buněčné stěny jako kovalentní postranní řetězec. Společně s kyselinou dihydroferulovou je složkou lignocelulózy, kde propůjčuje buněčné stěně tuhost tím, že vytváří zesílení mezi polysacharidy a ligninem. K tvorbě kyseliny ferulové v rostlinách dochází prostřednictvím biosynthetické cesty – šikimátové dráhy, která se začíná aromatickými aminokyselinami, L-fenylalaninem a L-tyrosinem. Fenylalanin a tyrosin se konvertují na kyselinu skořicovou a kyselinu p-kumarovou pomocí fenylalanin amoniaklyázy a tyrosin amoniaklyázy respektive. Kyselina p-kumarová se přeměňuje na kyselinu ferulovou hydroxylační a metylační reakcí. Oxidace a metylace kyseliny ferulové a dalších aromatických sloučenin poskytují di- a trihydroxyderiváty kyseliny skořicové, které se spolu s kyselinou ferulovou podílejí na tvorbě ligninu. Konverzní reakce probíhají během tvorby kyseliny ferulové a dalších aromatických sloučenin, které jsou schematicky znázorněny na obrázku 2.2 [5], [6].

Bylo zjištěno, že kyselina ferulová je spojena s řadou sacharidů jako glykosidových konjugátů, různých esterů a amidů se širokou škálou přírodních produktů. Vytváří estery

vazbou s různými molekulami, jako jsou polysacharidy, alkoholy s dlouhým řetězcem, různé steroly rostlin, tetrahydroizochinolin-monoterpen glukosid, amino-hydroxycyklopentenon, flavonoidy a různé typy hydroxykarboxylových kyselin včetně glukonových, kyseliny vinné, jablečné, hydroxycitrové, tartronové, chinové a hydroxymastné [5].

2.2.1 Biologické účinky

Biologické účinky kyseliny ferulové začaly být pozorovány v 70. letech, kdy japonští vědci objevili antioxidační vlastnosti sterylových esterů kyseliny ferulové extrahované z rýžového oleje. Tato vlastnost kyseliny ferulové byla jedním z hlavních důvodů, proč čínští vědci zkoumali potenciální antiaterosklerotické účinky kyseliny ferulové. Jednou z nejlépe doložených biologických aktivit kyseliny ferulové jsou její antioxidační vlastnosti. Kvůli svému fenolovému jádru a prodlouženému postrannímu řetězci kyselina ferulová snadno tvoří rezonančně stabilizovaný fenoxyl-radikál (obr. 2.3), který odpovídá za jeho účinek zachycování volných radikálů. To umožňuje, aby kyselina ferulová chránila DNA a lipidy proti oxidaci prostřednictvím reaktivních forem kyslíku (ROS) [5], [7].



Obrázek 2.3. Aktivita vychytávání radikálů kyseliny ferulové (FA) v důsledku vysoké rezonanční stabilizace jejího fenoxylového radikálu [8].

2.2.2 Průmyslové a biologické využití kyseliny ferulové

Po objevení antioxidačních vlastností kyseliny ferulové, začala být v Japonsku „všeobecně považována za bezpečnou (GRAS)“ a byla schválena pro použití jako antioxidační potravinářská přídatná látka a prostředek pro ochranu před UV zářením v kosmetických prostředcích. Díky tomu, že kyselina ferulová stabilizuje roztok vitamínů C a E, což zdvojnásobuje jeho fotoprotekci kůže, bylo prokázáno, že je užitečná pro ochranu před fotostárnutím a rakovinou kůže. Ještě jeden důvod širokého uplatnění kyseliny ferulové v kosmetických přípravcích a v medicíně je to, že kyselina ferulová vykazuje celou řadu biomedicínských účinků, včetně antioxidačních, antialergických, hepatoprotektivních, antikarcinogenních, protizánětlivých, antimikrobiálních, antivirových, vazodilatačních, antitrombotických účinků a pomáhá zvýšit životaschopnost spermií. Jako indikátor

environmentálního stresu v rostlinách může být použit amidový derivát kyseliny ferulové, který vzniká kondenzací kyseliny ferulové s tyraminem [6], [8], [9].

V pekařském průmyslu se za účelem konzervace běžně používají amidy kyseliny ferulové s aminokyselinami nebo dipeptidy. V mnoha zemích bylo použití kyseliny ferulové jako potravinářské přídatné látky schváleno jejich vládou, protože jak již bylo uvedeno, je účinně vychytává radikál superoxidového aniontu a inhibuje peroxidaci lipidů. Další zajímavá aplikace kyseliny ferulové v potravinářském průmyslu pochází z jejích důležitých viskozitních a emulgačních vlastností. Vzhledem k tomu, že kyselina ferulová je schopna kovalentně zesíťovat polysacharidy a proteiny, používá se ke zvýšení viskozity a tvorbě gelů z některých polysacharidů, včetně polysacharidů s nízkou molekulovou hmotností a nízkou schopností tvorby gelu, což umožňuje vývoj nových gelů v potravinářském průmyslu. Kyselina ferulová navíc hraje důležitou roli ve vývoji jedlých filmů jako obalů pro potraviny a léky, které zvyšují kvalitu potravin tím, že působí jako bariéra proti vlhkosti, plynu, vůni a lipidům a také díky zajištění ochrany potravinářského výrobku po otevření obalu. Jedlé fólie jsou biologicky rozložitelné a mohou být dokonce konzumovány s jídlem, což sníží znečištění tradičních biologicky nerozložitelných plastových fólií [8], [10].

2.2.3 Přírodní zdroje kyseliny ferulové

Kyselina ferulová je jedním z metabolitů biosyntézy ligninu z fenyloalaninu a tyrosinu v rostlinách. Nachází se v rostlinných tkáních ve dvou formách: volné a konjugované; součet těchto dvou forem označuje celkovou kyselinu ferulovou. Kyselina ferulová se obvykle koncentruje v otrubách obilí, slupkách ovoce, kořenech a slupkách zeleniny. Buněčné stěny (1,4 % suché hmotnosti) obilných zrn a různých potravinářských rostlin (ananas, banán, špenát a červená řepa) obsahuje 0,5 – 2 % extrahovatelného množství kyseliny ferulové, převážně v trans-izomerní formě. Tabulka 2.1 shrnuje obsah kyseliny ferulové v různých známých zdrojích [5], [11].

Tabulka 2.1. Obsah kyseliny ferulové v různých zdrojích [5]

| Zdroj | Ferulová kyselina [mg/100 g] |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Bambusové výhonky | 243,6 |
| Lilek | 7,3 – 35 |
| Červená řepa | 25 |
| Lopuch | 7,3 – 19 |
| Sojové boby | 12 |
| Arašíd | 8,7 |
| Špenát/zmrazené | 7,4 |
| Rajče | 0,29 – 6 |
| Ředkev | 4,6 |
| Brokolice | 4,1 |
| Rýže | 24 |
| Cukrová řepa | 800 |
| Celozrnný žitný chléb | 54 |
| Popcorn | 313 |
| Celozrnné ovesné vločky | 25-52 |
| Ovesné otruby | 33 |
| Rafinované kukuřičné otruby | 2610 – 3300 |
| Žitné otruby | 280 |

Ve většině zeleniny a ovoce, kyselina ferulová je nalezená v konjugované formě hydroxykyselin jako kyselina chinová (v kávě, zelí, celeru a mrkvi), glukarová (v citrusech), kyselina vinná (v hroznu) a kyselina jablečná (v ředkvičkách), nebo s mono / disacharidy jako glukóza (v jablku a zelí), digalaktóza (ve špenátu) a genciobiosa (v brokolici). V kořenové zelenině a zrnech se kyselina ferulová vyskytuje hlavně v pektinových nebo hemicelulózových polysacharidech prostřednictvím svých dimerů (kyselina diferulová) a / nebo esterifikovaných zbytků arabinózy a galaktózy. V zrnech může být kyselina ferulová také esterifikována steroly; jeden dobře známý příklad je kyselina ferulová oryzanol.

Je složena převážně z cykloartenolu a 24 methylencykloartanolu. U některých druhů zeleniny, jako je lopuch a lilek, kyselina ferulová tvoří 50 – 90 % celkové kyseliny ferulové. Procento volné kyseliny ferulové v obilovinách však představuje pouze 0,1 – 0,5 % [5], [12].

2.2.4 Metody extrakce kyseliny ferulové

Pro získávání hydroxykořicových kyselin a jejich derivátů existují různé metody extrakce a hydrolýzy, které se uplatňují ve velkém provozním měřítku. Těžení fenolických látek z obilovin se provádí extrakcí vodnými a organickými rozpouštědly (např. metanol). Kvůli silným vazbám mezi arabinoxylanovými řetězci a složkami buněčných stěn, navázané fenolické sloučeniny se extrahují poměrně složitě. Odstranění arabinoxylanů z buněčných stěn se provádí různými postupy hydrolýzy, mezi které patří zejména hydrolýza alkalická, enzymatická a kyselá [13].

2.2.4.1 Alkalická hydrolýza

Alkalická hydrolýza (zmýdelnění) je hlavním postupem pro extrakci kyseliny ferulové, protože kyselá hydrolýza může vést k degradaci fenolických kyselin. Alkalická hydrolýza se provádí při různých koncentracích NaOH nebo KOH (0,1 – 10 M), při různých teplotách (až 170 °C) a při různých inkubačních časech (1 – 24 hodin), obvykle za pomalého míchání. Aby se zabránilo oxidačním procesům, zmýdelnění se obvykle provádí pod dusíkem nebo argonem a chrání se před světlem, aby se nedocházelo k cis / trans izomerizaci. Hydroxylové ionty (OH⁻) narušují vodíkové vazby mezi celulózu a hemicelulózu a také porušují esterové vazby, zejména mezi kyselinou ferulovou spojenou s buněčnou stěnou, a pak solubilizují část hemicelulóзовého materiálu. Etherové vazby mohou být také porušeny za silných podmínek hydrolýzy a nerozpustné arabinoxylany se dále extrahují. Esterifikované fenolické kyseliny jsou určeny rozdílem mezi obsahem kyseliny ferulové v zmýdelněných (rozpustná kyselina ferulová) a nezmýdelněných (rozpustné fenolické kyseliny) vzorcích. Hydrolytická reakce se zastaví snížením pH, obvykle pod 3,0 s HCl, kyselinou trifluoroctovou nebo kyselinou fosforečnou [13].

2.2.4.2 Kyselá hydrolýza

Kyselá hydrolýza se provádí za účelem analýzy kyseliny hydroxykořicové spojené s arabinoxylany. Molekuly hemicelulózy získané kyselinou hydrolýzou jsou lineární, hlavně proto, že se probíhá odštěpení postranního řetězce xylanů od skeletu. V dnešní době jsou vyvinuty a zlepšeny podmínky kyselá hydrolýzy pro analýzu esterifikované kyseliny ferulové a jejich postranních řetězců. Tyto metody jsou rychlé a robustní. Stejně jako alkalická hydrolýza, kyselá hydrolýza by měla být chráněna před světlem [13].

2.2.4.3 Enzymatická hydrolýza

Enzymatická hydrolýza je alternativní metodou hydrolytického procesu. V některých případech se používají směsi polysacharidových hydroláz k uvolňování sloučenin obsahujících kyselinu ferulovou vázanou na sacharidy, které mohou být dále podrobeny kyselá nebo alkalická hydrolýze. Při enzymatické hydrolýze se používají zejména enzymy endoxylanázy, které napadají xylanový skelet a mohou náhodně štěpit β-(1,4) vazby

a uvolňovat arabinoxylany. Endoxylanáza je často kombinovaná s jinými enzymy, jako jsou celulózy, arabinofuranosidázy a feruloyl-esterázy s cílem zvýšení výtěžků [13].

2.2.5 Metody izolace a purifikace kyseliny ferulové

K získávání kyseliny ferulové v laboratorních podmínkách a ve velkém měřítku existují několik cest. První cestou je chemická syntéza. Kyselina ferulová může být připravena kondenzační reakcí vanilinu s kyselinou malonovou katalyzovanou piperidinem. Tento způsob však produkuje kyselinu ferulovou jako směs trans- a cis-isomerů. Výtěžek je vysoký, ale průběh reakce trvá tři týdny. Druhou cestou je izolace a purifikace kyseliny ferulové z přírodních zdrojů. Prvním krokem izolace a purifikace je příprava extraktů kyseliny ferulové a odstranění arabinoxylanů z buněčných stěn jedním z výše popsaných hydrolytických procesů. Dále následuje oddělení sraženiny filtrací a získává se hnědý extrakt obsahující kyselinu ferulovou. Čištění kyseliny ferulové z hnědého extraktu je založeno na její rozpustnosti v různých vodných roztocích ethanolu, což vede ke vzniku tmavého roztoku. Po centrifugaci a odpaření supernatantu vysrážená kyselina ferulová se dále podrobuje stejným purifikačním krokům. Podle různých studií zaměřených na problematiku izolace a purifikace kyseliny ferulové bylo naznačeno, že čištění kyseliny ferulové z hydrolyzátu, z důvodu přítomnosti mnoha složek, je obtížným krokem komplikujícím celý proces. Proto se nejčastěji používají adsorpční procesy za účelem získání lepších výsledků [14], [15].

2.3 Charakteristika adsorpčních procesů

Adsorpční proces slouží k oddělování složek obsažených v malé koncentraci v tekutinách. Tekutá složka se uvede do styku se zrnitou a porézní pevnou fází a na povrchu pevné fáze, tj. *adsorbentu*, se adsorbuje tekutá složka neboli *adsorbát*. Adsorpce probíhá podle vazby fyzikální, chemické a iontové, ale adsorpce z roztoku může probíhat jako *adsorpce molekulární*, při níž se na povrchu adsorbentu zachycují celé molekuly nebo jako *adsorpce iontová*, kdy se přednostně adsorbuje jeden z obou iontů elektrolytu. V podstatě při molekulární adsorpci z roztoku se jedná o fyzikální adsorpci, někdy může docházet i k chemisorpci. Fyzikální adsorpce je podmíněna van der Waalsovými silami. Tato adsorpce při nízkých teplotách je velmi rychlá a rovnováha se obvykle ustaluje okamžitě. Vazba fyzikální je vratná, tzn. že se adsorbent dá regenerovat (např., zmenšením tepla nebo zvýšením tlaku) a tento proces se nazývá *desorpce*. Na rozdíl od fyzikální adsorpce není při chemické adsorpci celý povrch póru stejně aktivní, tj. desorbovaná látka je obvykle odlišná od adsorbované neboli tento proces je podmíněn silami chemické povahy. Jako všechny typy adsorpce, je i molekulární adsorpce z kapalné fáze exotermní a adsorbované množství tudíž klesá s rostoucí teplotou. U molekulární adsorpce existují souvislosti mezi vlastnostmi adsorbentu a roztoku, které se projevují relativní adsorptivitou jeho složek. Mezi nejdůležitější kvalitativní vztahy patří:

- *Vztah mezi adsorptivitou a polaritou*. Polární látky se dobře adsorbují na polárních adsorbentech z nepolárních rozpouštědel (např. voda z organických rozpouštědel na silikagelu) a naopak nepolární látky se dobře adsorbují na nepolárních adsorbentech z polárních rozpouštědel (např. organické látky z vodných roztoků na aktivním uhlí);

- *Vztah mezi adsorptivitou a vzájemnou rozpustností obou složek roztoku.* Z rozpouštědla, které se málo adsorbuje, je rozpuštěná látka tím více adsorbována, čím méně je v daném rozpouštědle rozpustná;
- *Vztahy mezi adsorptivitou a povrchovým napětím roztoku, teplotou tání složek roztoku, výparnými teploty a další* [16], [17], [18].

Všechny uvedené vztahy mohou být značně narušeny velikostí a tvarem adsorbovaných molekul; jejich vliv na adsorpci z roztoků se uplatňuje hlavně v případě adsorpce na mikroporézních adsorbentech, kdy průměr pórů je srovnatelný s velikostí částic jedné nebo obou složek roztoku a může tak být omezen přístup některého druhu molekul do velké části adsorpčního prostoru [18].

Při iontové adsorpci dochází buď k adsorpci jednoho iontu, takže povrch adsorbentu získává elektrický náboj (*prostá iontová adsorpce*) nebo současně s adsorpcí iontu probíhá další děj, který způsobí, že náboj adsorbentu zůstává nezměněn; tímto způsobem probíhá *výměnná adsorpce* a *hydrolytická adsorpce*. Prostá iontová adsorpce probíhá nejčastěji na povrchu krystalické mřížky málo rozpustných iontových sloučenin (většinou solí a hydroxidů) z vodných roztoků elektrolytů. Při výměnné iontové adsorpci nahrazuje adsorbent ionty, adsorbované z roztoku, jinými ionty, které vyše do roztoku. Hydrolytická adsorpce je speciální případ iontové adsorpce na aktivním uhlí. Podle způsobu přípravy adsorbuje uhlí buď jenom kyselou nebo jenom zásaditou složku. Jestliže se jedná o adsorpci z roztoku soli, probíhá pochod tak, jako by se sůl vlivem adsorbentu hydrolyzovala. Výsledným dějem je tedy molekulární adsorpce kyseliny nebo molekulární adsorpce hydroxidu [18].

2.3.1 Přehled a charakteristika adsorbentů

Vzhledem k tomu, že adsorpce je jedním z nejčastěji používaných postupů při získávání solutů ze zředěných roztoků, tato technika využívá velké množství vhodných sorbentů, jako jsou aktivní uhlí, polymerní sorbenty nebo různé nízko nákladové adsorbenty (nemodifikovaná nebo modifikovaná celulózová biomasa, chitin, půdní materiál, aktivovaný oxid hlinitý, bakteriální biomasa atd.). Některé adsorbenty používané v této práci jsou dále charakterizovány v následujících podkapitolách [19].

2.3.1.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí v nejširším smyslu zahrnují širokou škálu zpracovaných amorfních materiálů na bázi uhlíku. Aktivní uhlí mají vysoce rozvinutou pórovitost a rozšířenou mezičásticovou povrchovou plochu. Jejich příprava zahrnuje dva hlavní kroky: karbonizaci uhlíkaté suroviny při teplotách pod 800 °C v inertní atmosféře a aktivaci karbonizovaného produktu [20].

Uhlíkový povrch má porézní strukturu, která určuje jeho adsorpční kapacitu, má chemickou strukturu, která ovlivňuje její interakci s polárními a nepolárními adsorbáty, má aktivní místa ve formě hran, které určují její chemické reakce s jinými atomy. Aktivní uhlí, které mají stejnou povrchovou plochu, ale připravené různými metodami nebo různými způsoby aktivace, vykazují výrazně odlišné adsorpční vlastnosti. Správný model musí brát v úvahu jak chemickou, tak porézní strukturu uhlíku, která zahrnuje povahu a koncentraci povrchových chemických skupin, polaritu povrchu, povrchovou plochu a distribuci velikosti pórů, stejně tak fyzikální a chemické vlastnosti adsorbátu, jako je jeho chemická struktura,

polarita a molekulární rozměry. V případě adsorpce z roztoků jsou důležitými dalšími faktory také koncentrace roztoku a jeho pH [21].

Aktivní uhlí (AC) mohou být použity v různých formách: prášková forma, granulovaná forma a nyní vláknitá forma. Práškové aktivní uhlí (PAC) mají obecně jemnější velikost částic asi 44 μm , což umožňuje rychlejší adsorpci, ale je obtížné s nimi manipulovat, když se používají v pevných adsorpčních ložích. Také způsobují vysoký pokles tlaku v pevných lůžkách, které se obtížně regenerují. Granulované aktivní uhlí (GAC) mají granule o velikosti 0,6 až 4,0 mm a jsou tvrdé, odolné proti oděru a relativně husté, aby vydržely provozní podmínky. I když jsou dražší než PAC, způsobují nízkou hydrodynamickou odolnost a lze je pohodlně regenerovat [20].

2.3.1.2 Polymerní sorbenty

Syntetické polymerní adsorbenty zahrnují materiály hydrofilní nebo hydrofobní povahy, jako jsou kopolymery polystyren-divinylbenzenu, polymethakrylát, vinylpyridin, kopolymery divinylbenzen-ethylvinylbenzenu. I když jsou účinné plochy (ESA) menší než u aktivních uhlí, polymerní adsorbenty jsou trvanlivé, chemicky inertní, stabilní a mají vysokou adsorpční kapacitu, účinnost, selektivitu a snadnou regeneraci, s relativně nízkou cenou a omezenou toxicitou. Ne tepelná regenerace snižuje náklady na energii, což umožňuje jejich použití v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Používají se při snižování hořkosti ve šťávě (naringin), při čištění odpadních vod ze zpracování citrusů (hesperidin), při částečném čištění a adsorpci fenolových sloučenin z listů *Inga edulis* (celkové fenoly a flavanoidy), *Ginkgo biloba* (deriváty quercetinu a kampferolu), *Spinacia oleracea* (spinacetin) a při adsorpci čistých sloučenin [22].

Ionexové pryskyřice se skládají z polymerní matrice na bázi anorganických sloučenin, polysacharidů nebo syntetických pryskyřic a funkční skupiny. V závislosti na kladném nebo záporném náboji iontově aktivní skupiny, působí pryskyřice jako kationtové nebo aniontové výměníky a v závislosti na afinitě k protiiontům, může každý typ působit jako silný nebo slabý výměník. Silné kationtové výměníky obsahují funkční skupiny sulfonové kyseliny, a slabé kationtové výměníky působí ve funkčních skupinách karboxylové kyseliny. Silné aniontoměničové pryskyřice mají kvarterní amoniové skupiny, slabé aniontoměniče mají terciární aminové substituenty. Čisté fenoly a přírodní extrakty se obvykle adsorbují na silných a slabých aniontových a kationtových pryskyřicích. Zavedení vhodných funkčních skupin na pryskyřici může vést ke zlepšení selektivity a účinnosti. Použitelné jsou také molekulově imprintované polymery (MIP), které vykazují vysokou selektivitu a afinitu pro adsorbáty, nízké náklady, fyzickou odolnost a trvanlivost [22].

2.3.1.3 Minerální sorbenty

Minerální adsorbenty zahrnují křemičité materiály, jíla a přírodní zeolity, které také vykazují schopnost výměny iontů. Chemická modifikace může zvýšit afinitu minerálů vůči adsorpci fenolických sloučenin. Například, odstranění modelových sloučenin minerálních adsorbentů, adsorpce fenolu a ligninu z odpadních vod olivového mlýnu a odpadních vod ze sulfátového mlýnu na sepiolit, adsorpce fenolických sloučenin z komunálních a průmyslových odpadních vod na červené bahno, bentonit a půda sopečných oblastí [22].

2.3.1.4 Biosorbenty

Termín biosorpce navrhuje řadu procesů zahrnujících příjem solutů z vodných roztoků materiálem mikrobiálního původu. K biosorbentům patří: bakterie, houby, řasy, průmyslové odpady, zemědělské odpady a jiné polysacharidové materiály. Vzhledem k tomu, že bakterie a mikroorganismy jsou široce používány v různých průmyslových odvětvích, jsou generovány jako odpad, který může být získán zdarma nebo za nízkou cenu z různých průmyslových zdrojů. Dalším významným biosorbentem, který v posledních letech získal hybnou sílu, jsou mořské řasy. Jejich makroskopická struktura poskytuje výhodný základ pro výrobu biosorpčních částic, které jsou vhodné na aplikace sorpčního procesu. V poslední době byly vyvinuty levné biosorbenty z průmyslových a zemědělských odpadů. K nim patří krabí skořápky, aktivovaný kal, růžové slupky, skořápky vajec a rašeliník [23].

2.3.2 Adsorpční kinetika

Termodynamické a kinetické modely popisují mechanismus a průběh celého adsorpčního procesu. Kinetické analýzy stanovují rychlost adsorpčního procesu, která určuje rovnovážný stav mezi adsorbentem a adsorbátem. Pro popis kinetické analýzy a k vyhodnocování adsorpčních dat existují několik matematických modelů, které lze klasifikovat jako modely adsorpční reakce a adsorpční difuze. Pro adsorpční proces kapalina-pevna je přenos solutů obvykle charakterizován buď vnějším přenosem hmoty (difúzí povrchové vrstvy) nebo intrapartikulární difúzí nebo oběma. Adsorpční dynamika může být popsána třemi po sobě následujícími kroky:

- transport solutu ze sytkého roztoku přes kapalný film na vnější povrch adsorbentu;
 - difúze solutu do pórů adsorbentu s výjimkou malého množství adsorpce na vnějším povrchu a paralelně s tím je transportní mechanismus intrapartikulární povrchové difúze;
 - adsorpce rozpuštěných látek na vnitřních plochách pórů a kapilárních prostorů adsorbentu.
- Adsorpční modely pocházející z kinetiky chemické reakce jsou však založeny na celém procesu adsorpce, aniž by byly zmíněny výše uvedené kroky. Pro popis adsorpční kinetiky se používají tři matematické modely – Langergrenova rovnice pseudo-prvního řadu, Ho a McKayova rovnice pseudo-druháho řadu a Weber-Morrisova rovnice, která popisuje intrapartikulární difuzní model dle vztahu (2.1):

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C, \quad (2.1)$$

kde q_t je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v čase t [min], k_{id} je rychlostní konstanta intrapartikulárního difuzního modelu [$\text{min}^{0.5}$] a C je konstanta vztahující se k tloušťce mezní vrstvy [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] [24].

2.3.2.1 Kinetický model pseudo-prvního řadu

V roce 1898 byla poprvé popsána kinetická rovnice prvního řadu neboli Langergrenova rovnice, která se považuje za nejstarší model týkající se rychlosti adsorpce na základě adsorpční kapacity a je prezentována dle vztahu (2.2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} \cdot (q_e - q_t), \quad (2.2)$$

kde q_t a q_e jsou adsorbovaná množství látky na jednotku adsorbentu v čase t [min] a v rovnovážném stavu [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] a k_{p1} [min^{-1}] je rychlostní konstanta kinetického modelu. Integrací rovnice (2.2) a zavedením podmínek pro $q_t = 0, t = 0$ a $q_t = q_t, t = t$ získáme vztah:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t, \quad (2.3)$$

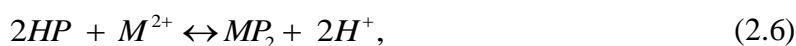
který může být uveden v lineárním tvaru:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303}t. \quad (2.4)$$

K popisu kinetických rovnic, založených na odlišení adsorpční kapacity od koncentrace roztoku, se používá Langergrenova rovnice, která je známá jako rovnice pseudo-prvního řádu [24].

2.3.2.2 Kinetický model pseudo-druhého řádu

V roce 1995 byl popsán kinetický proces adsorpce iontů bivalentních kovů na rašelinu. Mechanismus reakce je uveden jako chemická vazba kovových iontů na polární funkční skupiny dle rovnic (2.5) a (2.6):



kde P^- a MP jsou aktivní místa na povrchu rašeliny a M^{2+} je dvojmocný iont kovu. Hlavní předpoklady pro výše uvedené dvě rovnice byly v tom, že adsorpce může být druhého řádu a krokem omezujícím rychlost může být chemická adsorpce, která určuje krok rychlosti valenční síly sdílením nebo výměnou elektronů mezi aktivními místy adsorbentu a bivalentními kovy. Na základě výše uvedených rovnic může být kinetika reakce popsána dle vztahu (2.7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2, \quad (2.7)$$

kde q_t a q_e jsou adsorbovaná množství látky na jednotku adsorbentu v čase t [min] a v rovnovážném stavu [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] a k_{p2} [min^{-1}] je rychlostní konstanta. Integrací rovnice (2.7) a zavedením podmínek pro $q_t = 0, t = 0$ a $q_t = q_t, t = t$ získáme vztah (2.8):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2}t. \quad (2.8)$$

Podobně jako u Langergrenovy rovnice, používá se u daného modelu název kinetický model pseudo-druhého řádu. Tato rovnice byla úspěšně aplikována na adsorpci kovových iontů, barviv, herbicidů, olejů a organických látek z vodných roztoků, a proto více odpovídá experimentálním výsledkům než rovnice Langergrenova [24].

2.3.3 Adsorpční izotermy

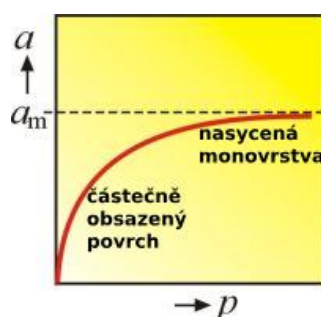
Adsorpční izotermy jsou matematické modely popisující jev, který řídí mobilitu látky z vodných prostředí do pevné fáze při konstantní teplotě a pH. Adsorpční rovnováha (poměr

mezi adsorbovaným množstvím a zbývajícím roztokem) se stanoví, když se fáze obsahující adsorbát uvede do styku s adsorbentem po dostatečnou dobu, přičemž koncentrace adsorbátu v roztoku je v dynamické rovnováze s koncentrací rozhraní a rychlost adsorpce i desorpce je stejná. Pro popis adsorpční rovnováhy se nejčastěji používají izotermní modely, jako jsou Langmuirův, Freundlichův, Brunauer-Emmett-Tellerův, Redlich-Petersonův aj [25].

2.3.3.1 Langmuirova izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma (obr. 2.4), která byla původně vyvinutá pro popis adsorpce plyn-pevná fáze na aktivním uhlí, dnes se tradičně používá k popisu a kvantifikaci různých biosorbentů. Langmuirova izoterma byla odvozena teoreticky na základě kinetických představ za těchto předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul;
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu;
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují [26].



Obrázek 2.4. Tvar Langmuirovy adsorpční izotermy [26]

Langmuirova izoterma vyjádřena v následujícím vztahu:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}, \quad (2.9)$$

kde q_e je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v rovnovážném stavu, Q_{\max} a K_L jsou Langmuirovy konstanty, které vyjadřují maximální adsorpční kapacitu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] a afinitu adsorbátu k aktivním místům a c_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]. Linearizovaný tvar rovnice uváděn dle vztahu:

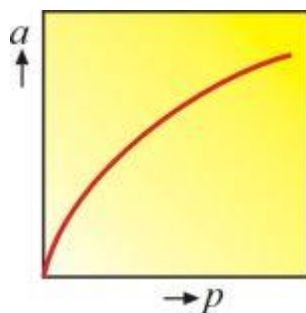
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{Q_{\max}} \cdot c_e, \quad (2.10)$$

a používá se pro výpočet konstant Q_{\max} a K_L [27], [28].

2.3.3.2 Freundlichova izoterma

Freundlichův izotermický model (obr. 2.5) je nejstarší známý vztah popisující neideální a reverzibilní adsorpci. Tento empirický model lze aplikovat na vícevrstvou adsorpci s nerovnoměrným rozložením adsorpčního tepla na heterogenní povrch. Předpokladem modelu je odlišná vazebná energie aktivních míst adsorbentu, která má tendenci poklesu se zvyšujícím se počtem obsazených aktivních center. V současné době je Freundlichova

izoterma široce používána v heterogenních systémech, zejména pro organické sloučeniny, aktivní uhlí a zeolity [28].



Obrázek 2.5. Tvar Freundlichovy izotermy [26]

Freundlichova izoterma vyjádřena v následujícím vztahu:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}, \quad (2.11)$$

kde q_e je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v rovnovážném stavu, K_F je Freundlichův koeficient, který charakterizuje sílu adsorpce [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$], c_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] a n je rozsah a stupeň příznivosti pro adsorpci závislý na teplotě ($n > 1$), který určuje zakřivení izotermy. Linearizovaný tvar rovnice uváděn dle vztahu:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(c_e), \quad (2.12)$$

a používá se pro výpočet konstant K_F a n [27], [28].

2.3.4 Faktory ovlivňující adsorpci fenolických sloučenin

Důležitým faktorem ovlivňujícím adsorpci fenolických sloučenin je pH. V určitém rozmezí pH se zvyšujícím se pH adsorpce většinou vzrůstá až na určitou hodnotu a pak se snižuje s dalším zvýšením pH [29].

Je zřejmé, že zvýšením adsorpční dávky se zvyšuje adsorpční účinnost, ale množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti klesá. Zvýšením adsorpční dávky se zvyšuje počet dostupných adsorpčních míst, a proto dochází ke zvýšení účinnosti odstraňování. Snížení hustoty adsorpce zvýšením dávky adsorbentu je způsobeno především tím, že adsorpční místa nenasyčené adsorpční reakcí. Další důvod může být způsoben interakcí částic, jako je agregace, vyplývající z vysoké koncentrace adsorbentu. Taková agregace by vedla ke snížení celkové povrchové plochy adsorbentu a zvýšení délky difuzní dráhy [29].

Intrapartikulární difúzní studie ukazuje, že velikost částic použitých adsorbentů výrazně ovlivňuje rychlost adsorpce. Snížení velikosti částic by vedlo ke zvýšení povrchové plochy a pak ke zvýšení možnosti adsorpce na vnějším povrchu adsorbentu. Kromě adsorpce na vnějším povrchu adsorbentů existuje také možnost intrapartikulární difúze z vnějšího povrchu do pórů materiálu. Difúzní odolnost vůči přenosu hmoty je větší u velkých částic. Vzhledem k různým faktorům, jako je difúzní délka dráhy nebo odpor vůči přenosu hmoty, doba kontaktu a blokování určité difúzní dráhy, většina vnitřního povrchu částice nemůže být využita pro adsorpci [29].

2.3.5 Regenerační procesy

Provozní doba adsorpční jednotky je omezena adsorpční kapacitou adsorbentu. Když je adsorpční kapacita vyčerpána, musí být adsorbent odstraněn z reaktoru a musí být nahrazen novým nebo regenerovaným adsorpčním materiálem. Vzhledem k tomu, že polymerní adsorbenty jsou obvykle velmi drahé, náklady regenerační procesy jsou důležitými faktory z hlediska ekonomické účinnosti celého adsorpčního procesu. Nízkonákladové adsorbenty, například odpadní produkty, se obvykle neregenerují. Namísto toho se adsorpční materiály likvidují např. spalováním. Totéž platí pro práškové aktivní uhlí (PAC). PAC je jednosměrným adsorbentem a ve srovnání s granulovaným aktivním uhlím (GAC) má nízké provozní náklady, ale kvůli obsahu velmi malých částic je obtížně separovatelný od suspendovaných pevných látek, což komplikuje manipulaci během regenerace. Výběr vhodného procesu regenerace závisí na typu adsorbentu, charakteru prostředí, počtu a obsahu akumulovaných adsorbátů, dalších regeneračních metodách zahrnujících extrakci nebo separaci cenných složek a ekonomické efektivitě [28].

2.4 Analytické metody vhodné pro analýzu fenolických kyselin

Pro stanovení fenolických kyselin je možné využít rozličných analytických postupů. Nejčastěji využívanou instrumentální metodou je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). V případě, kdy není třeba separace látek ze směsi je možné aplikovat techniku UV-VIS spektrometrie, jednu z klasických metod analytické chemie.

2.4.1 UV-VIS spektrometrie

Absorpční spektrometrie v UV-VIS oblasti spektra patří ke kvantitativní analýze a bývá obvykle vymezena vlnovými délkami 200 až 800 nm. Elektromagnetické záření v této oblasti spojeno s přechodem valenčních elektronů z molekulových orbitalů na excitovanou elektronovou hladinu. Při absorpci elektromagnetického záření dochází ke změně energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Excitaci valenčních elektronů ze základní vibrační na vyšší energetickou hladinu umožňují absorpční proces, který probíhá dodáním světelné energie [30].

Množství světla prošlého vzorkem popisuje transmitance. Transmitanci světelného toku lze vypočítat podle vztahu (2.13):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (2.13)$$

kde T je transmitance, I je intenzita záření, které prošlo vzorkem a I_0 je intenzita záření vstupujícího do vzorku. Záporně dekadický logaritmus transmitance se vyjadřuje absorbcí:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}. \quad (2.14)$$

V UV-VIS spektrometrii platí Lambert-Beerův zákon:

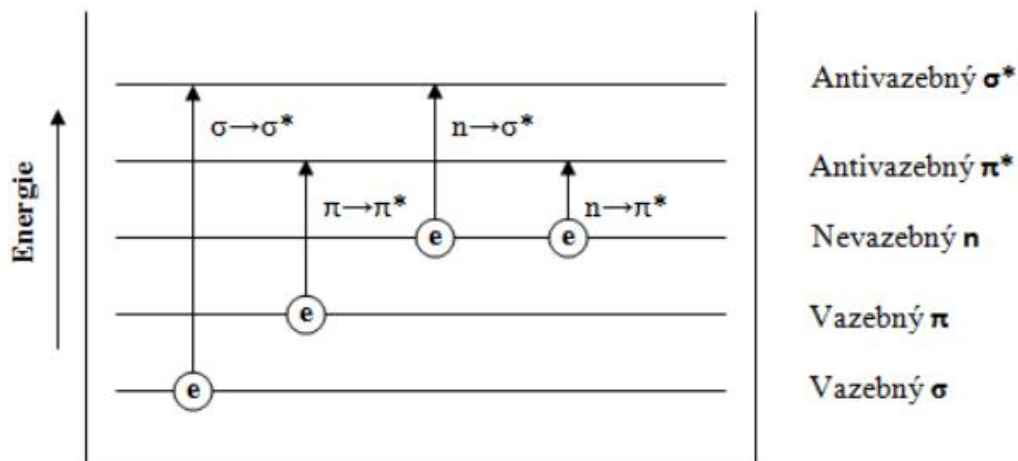
$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c, \quad (2.15)$$

kde ε_λ je molární absorpční koeficient, který je charakteristický pro danou látku a je závislý na vlnové délce, l je délka absorpční vrstvy a c je koncentrace absorpční složky. Lambert-Beerův

zákon bývá splněn do koncentrací $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kdy je lineární (v této oblasti probíhá samotné měření) [30], [31].

2.4.1.1 Základní typy elektronových přechodu

Mezi molekulovými orbitaly jsou povolené pouze vybrané přechody (vazebné a antivazebné orbitály ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ a $\pi \rightarrow \pi^*$) a nevazebné a antivazebné orbitály ($n \rightarrow \sigma^*$ a $n \rightarrow \pi^*$) (obr. 2.6).

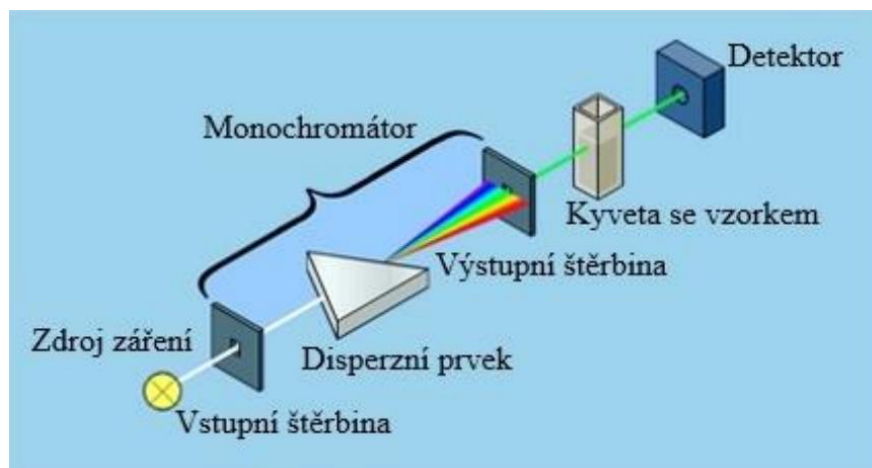


Obrázek 2.6. Dovolené přechody elektronů v molekulových orbitalů σ , π a n [30]

Přechody $\sigma \rightarrow \sigma^*$ představují nejvyšší energetický rozdíl mezi vazebnými (základní stav) a antivazebnými (excitovaný stav) elektrony, díky čemuž se v elektronových spektrech projevují v oblasti krátkých vlnových délek ($< 180 \text{ nm}$). Přechody $n \rightarrow \sigma^*$ se uplatňují u substituentů s nevazebnými elektrony – nasycené sloučeniny s heteroatomy S, N, Br, I, které absorbují $< 200 \text{ nm}$, a O a Cl, které absorbují $> 200 \text{ nm}$. Přechody $\pi \rightarrow \pi^*$ bývají pozorovány pro funkční skupiny obsahující π elektrony (např. konjugované systémy dvojných vazeb) a vykazují maxima absorpce v oblasti $200 - 250 \text{ nm}$. Přechody $n \rightarrow \pi^*$ ve spektrech se pozorují pro elektrony nevazebných elektronových párů lokalizovaných na atomech vázaných násobnou vazbou. Tyto přechody spadají do oblasti $280 - 500 \text{ nm}$. Molekuly se v závislosti na své struktuře v elektronových absorpčních spektrech projevují kombinací příslušných přechodu a absorpčních pásů v různých spektrálních oblastech [32].

2.4.1.2 Instrumentace UV-VIS

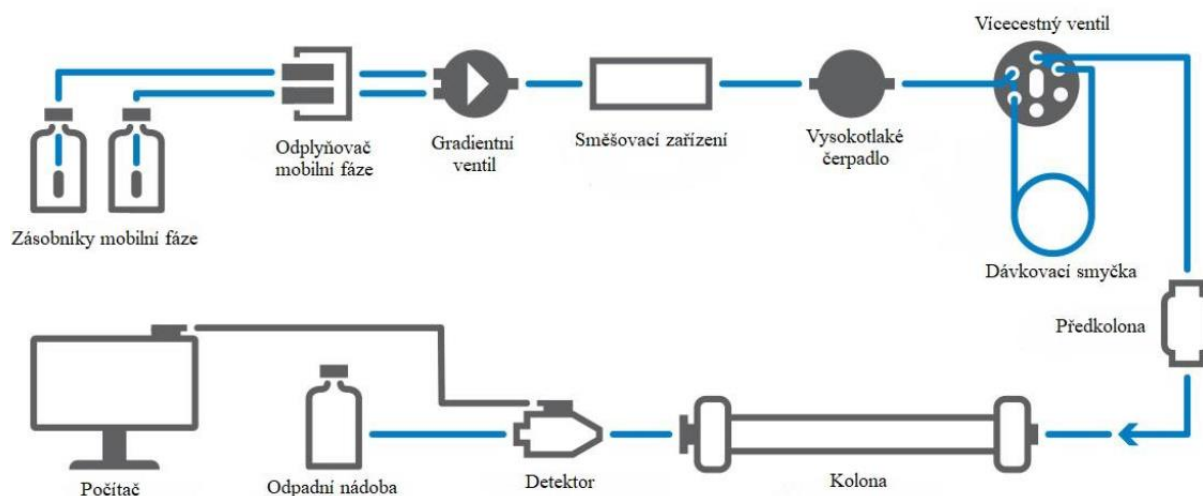
Zdroj elektromagnetického záření je obvykle deuteriová výbojka pro UV oblast a wolframová nebo wolframová-halogenová lampa pro oblast VIS. Obě oblasti pokrývá xenonová výbojka. Tyto výbojky generují světlo o velkém množství vlnových délek a filtrování z polychromatického záření jedné vlnové délky probíhá pomocí monochromátoru. V monochromátoru je vstupní štěrbinu vytvářející rovnoběžný svazek paprsku. Disperzním prvkem je obvykle difrakční mřížka v Czernyho-Turnerově nebo Rowlandově montáži. Požadovaná vlnová délka po vyfiltrování interaguje se vzorkem. Záření dopadá na detektor, kterým je obvykle fotonásobič, křemíková fotodiody nebo diodové pole. Na obrázku 2.7 je zobrazeno schématické uspořádání instrumentace UV-VIS spektrometru. Výstupem je spektrum zobrazující závislost absorpance na vlnové délce [32].



Obrázek 2.7. Schématické uspořádání instrumentace UV-VIS spektrometru [30]

2.4.2 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie HPLC

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) patří k separačním metodám, při které probíhá rozdělování sloučenin mezi dvě vzájemně nemísitelné fáze (mobilní a stacionární). Jednotlivé složky se dělí v určitém poměru v závislosti na afinitě k těmto fázím. Rychlost pohybu zóny je závislá na rozdělení látky mezi stacionární a mobilní fází, protože molekuly neustále migrují mezi fázemi a celá zóna se pohybuje. Na obrázku 2.8 je zobrazena instrumentace HPLC, která se sestává z hlavních částí, jako jsou příprava mobilní fáze, dodávání mobilní fáze, dávkování, separace, detekce, řízení a sběr dat [30].



Obrázek 2.8. Schématické uspořádání instrumentace HPLC [33]

2.4.2.1 Mobilní fáze

Příprava mobilní fáze probíhá v zásobních lahvích o objemu 1 nebo 2,5 litru, které lze přímo stavět na chromatograf díky kompatibilnímu šroubení. Mobilní fáze se podílí na separačním procesu a tvoří jí čisté rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Používají se směsi polárnějšího a méně polárního rozpouštědla, např. hexan a isopropanol. Pro získání optimálního rozlišení je často nutné pracovat s gradientem složení mobilní fáze změnou poměru směsi méně a více polárního rozpouštědla. Pokud je stacionární fáze polárnější než mobilní, jedná se o systémy s normálními fázemi (NP-LC) tvořící eluotropní řadu (síla rozpouštědel) a pokud je MF

polárnější než SF, pak se jedná o systémy s obrácenými fázemi (RP-LC), které obsahují směsi organických rozpouštědel (acetonitril, methanol, THF) a vody. Mobilní fáze musí projít odplyňovačem, protože plyny tvoří v kapalině nežádoucí bublinky a kyslík zhasí fluorescenci, což je nepříznivé pro detektor. V dnešní době se využívá vakuového odplynění, kde se mobilní fáze vede trubicí z polopropustného materiálu vakuovým prostorem a materiál propouští malé molekuly – plyny O₂, N₂, CO₂, které se uvolňují jako bublinky a mobilní fáze pokračuje dál [34].

2.4.2.2 Čerpání a dávkování mobilní fáze

Čerpadla se používají pro vytvoření průtoku MF skrz částičky náplně o velmi nízkých průměrech. Existují čerpadla membránová a pístová. Čerpadla musí zachovávat rovnoměrný a bezpulzní pohyb MF během celé analýzy za vysokých tlaku a malých průtoků. Proto se obvykle používají čerpadla dvoupístá v sériovém uspořádání. První píst má dvojnásobný objem než druhý a čerpání probíhá střídavě pomocí krokového motoru. Vytváření gradientu z více složek je umožněno proporčním ventilem, který určuje složení mobilní fáze. Gradientová eluce umožňuje změnu složení MF během analýzy, pokud se složení MF během analýzy nemění jedná se o izokratické eluci [30], [35].

Nástřik vzorku do MF se uskutečňuje pomocí dávkovacím ventilem. Používají se dávkovače s pevnou smyčkou a dávkovače s částečně plněnou smyčkou. Dávkovač s pevnou smyčkou má ručně ovládaný šesticestný ventil, který se ručně naplní a pootočením MF vypláchne vzorek na kolonu. Dávkovač s částečně plněnou smyčkou je v podstatě automatickým dávkovačem a nástřik se provádí z požadovaných vialek otočením ventilu [30], [35].

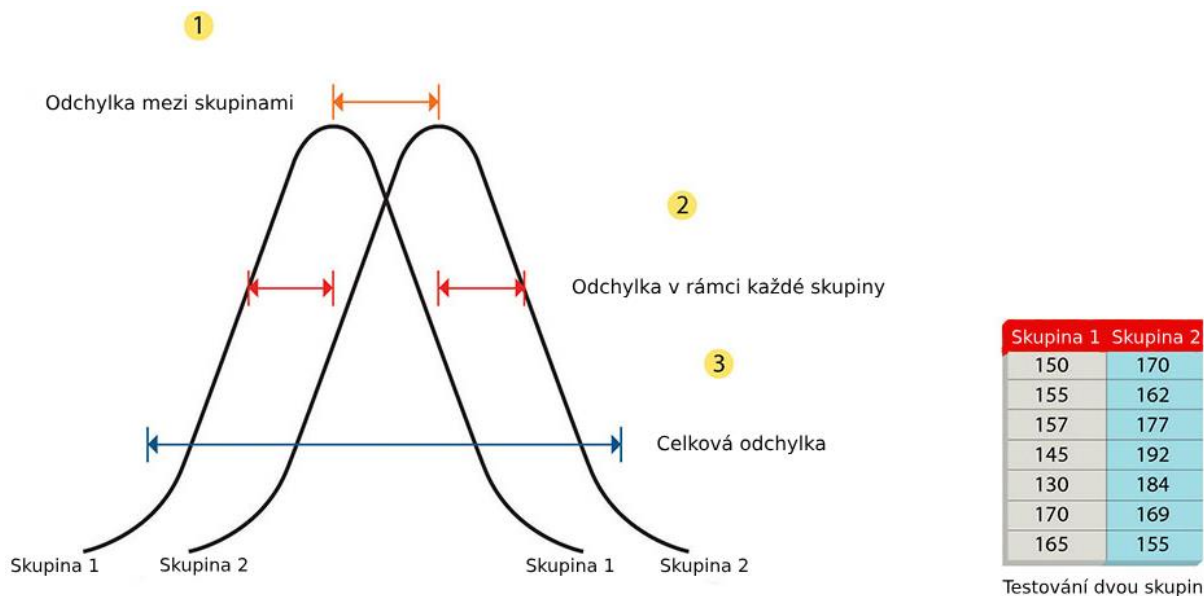
2.4.2.3 Separace a detekce

Separční proces probíhá v nerezových kolonách. Na separačním procesu se podílejí stacionární a mobilní fáze. K plnění kolon se používají mikroparticulární částice (3,5 – 5 μm) nebo povrchově porézní částice. Materiálem je buď silikagel neupravovaný pro NP-LC nebo modifikovaný alkanovým substituentem, méně častěji jsou oxidy kovů, florisil, hybridní částice, organické polymery a monolity [36].

Základem detektorů je průtočná cela o minimálním objemu a měřicí systém, jehož signál závisí na složení protékajícího eluentu. *Diferenciální refraktometrický detektor* měří rozdíl indexu lomu eluentu oproti čisté MF. Je universální, ale málo citlivý a náročný na teplotní stabilitu. *Spektrofotometrický detektor* měří absorbanci v UV-VIS oblasti. Detektor je citlivý na látky absorbující záření v UV-VIS, proto žádná složka MF nesmí v této oblasti spektra významně absorbovat. Není citlivý na změny teploty a lze jej použít pro gradientovou eluci. *Fluorescenční detektor* měří intenzitu fluorescenčního záření emitovaného molekulami složek po jejich excitaci primárním zářením. Je velmi citlivý, teplotně nezávislý a lze ho použít při gradientové eluci. Dále existují *elektrochemický detektor*, který měří průchod proudu mezi pomocnou a pracovní elektrodou, *detektor rozptylu světla*, který měří pohlcené a rozptýlené světlo a *spektrometrické detektory* (MS, NMR atd.) [37].

2.5 Analýza rozptylu (ANOVA)

Analýza rozptylu (anglicky Analysis of variance – ANOVA) je metodou matematické statistiky, která umožňuje provádět vícenásobné porovnávání středních hodnot. Metoda je založena na hodnocení vztahů mezi rozptyly porovnávaných výběrových souborů. Základním úkolem analýzy rozptylu je posouzení hlavních a interakčních účinků jednotlivých faktorů (kategoriálních nezávislých proměnných) na závisle proměnnou kvantitativního typu. Celková variabilita je rozdělena na jednotlivé složky, jejichž významnost je testována vůči celkové variabilitě sledované proměnné. Princip statistické analýzy uveden na obrázku 2.9 [38].



Obrázek 2.9. Grafické znázornění ANOVA pro testování rozdílu mezi skupinami [39]

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce byla optimalizace adsorpce kyseliny ferulové na třech různých adsorbentech. Konkrétně se jednalo o aktivní uhlí, který je adsorbentem heterogenní povahy a makroporézních polymerních sorbentech na bázi styren-divinylbenzenu (SDVB).

V experimentální části bylo nejprve potřeba věnovat optimalizačním procesům. Byl studován vliv pH na adsorpční kapacitu, včetně optimalizace navážek a maximalizace adsorpční kapacity jednotlivých sorbentů, zjištění optimálního kontaktního času a sestrojení adsorpčních izoterem, studium kinetiky a mechanismů adsorpce. Z hlediska toho, že většina extrakčních procesů je založena na alkalické hydrolýze, dá se tak očekávat vysoká míra zasolení roztoku. Z toho důvodů byl studován vliv soli na adsorpční vlastnosti kyseliny ferulové. Následně byly studovány nejčastěji zastoupené fenolické kyseliny v otrubách, s cílem posouzení selektivity jednotlivých sorbentů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Laboratorní vybavení

4.1.1 Chemikálie

Pro provedení veškerých analýz byly použité chemikálie a standardy uvedené v tabulce 4.1. Použité adsorbenty a jejich fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v kapitole 4.2.

Tabulka 4.1. Přehled použitých chemikálií

| Chemikálie | Výrobce | Vzorec | Mr [g·mol ⁻¹] | Reg. číslo (CAS) |
|------------------------------|-------------------------|--|---------------------------|------------------|
| Kyselina trans-ferulová 99 % | Sigma-Aldrich s.r.o. | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | 194,18 | 537-98-4 |
| Kyselina p-kumarová | Sigma-Aldrich s.r.o. | C ₉ H ₈ O ₃ | 164,16 | 501-98-4 |
| Kyselina sinapová | Sigma-Aldrich s.r.o. | C ₁₁ H ₁₂ O ₅ | 224,21 | 530-59-6 |
| Kyselina dusičná 65 % p. a. | Analytika spol., s.r.o. | HNO ₃ | 63,013 | 7697-37-2 |
| Hydroxid sodný | Analytika spol., s.r.o. | NaOH | 39,997 | 1310-73-2 |
| Chlorid sodný | Erba Lachema, s.r.o. | NaCl | 58,45 | 2279-5-1071 |
| Metanol | Merck KGaA | CH ₃ OH | 32,04 | 67-65-1 |

4.1.2 Pomůcky a přístroje

- Běžné laboratorní sklo
- Automatické pipety Thermo Scientific
- Mikropipety, špičky
- Injekční stříkačky (20 ml)
- Stříkačkové filtry – Syringe Filters, Nylon, 25 mm, 0,45 μm, pink (LABICOM s.r.o.)
- Analytické laboratorní váhy Kern & Sohn GmbH, typ ABJ 80-4M
- Elektrický vařič
- Teploměr

- Plastové zkumavky (45 ml)
- Plastový stojan na zkumavky
- Ultrazvuková lázeň PS03000A Powersonic (Ultrasonic compact cleaner 2,5 l)
- pH metr Mettler Toledo
- Třepačka GFL 3006, NaturTech
- UV-VIS spektrofotometr Helios γ (ThermoSpectronic, Velká Británie)
- HPLC Agilent 1260 Infinity

4.2 Charakteristiky adsorbentů

Jako adsorbenty byly použity dva polymerních sorbentů – *Amberlyst A-21* a *Amberlyt XAD-16* a heterogenní sorbent *aktivní uhlí*. Fyzikální a chemické vlastnosti adsorbentů jsou uvedeny v tabulkách 4.2 a 4.3.

Tabulka 4.2. Hlavní vlastnosti polymerních pryskyřic [40], [41]

| Označení | AMBERLYST A-21 | AMBERLIT XAD-16 |
|-------------------|---|--|
| Fyzický tvar | Neprůsvitné hnědé kuličky | Průsvitné bílé kuličky |
| Funkce | Slabě bazický iontoměnič | Neiontový |
| Matrix | SDVB | SDVB |
| Povrch | $\geq 35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $\geq 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| Velikost částic | 0,3–1,18 mm | 0,3–1,2 mm |
| Vlhkost | 56 – 62 % | 62 – 70 % |
| Rozmezí pH | 0 – 14 | 0 – 14 |
| Maximální teplota | 100 °C | 250 °C |
| Sypná hmotnost | 660 g·l ⁻¹ | 720 g·l ⁻¹ |

Tabulka 4.3. Hlavní vlastnosti aktivních uhlí [42]

| | |
|---------------------------|------------------------------|
| Vzorec | C |
| Mr [g·mol ⁻¹] | 12,01 |
| Velikost částic | $\leq 2 \text{ mm}$ |
| Teplota tání | 3550 °C |
| Hustota | 2 g·cm ⁻³ (20 °C) |

4.3 Příprava zásobních roztoků

4.3.1 Příprava roztoku kyseliny ferulové

Pro přípravu roztoku kyseliny ferulové byla použita příslušná chemikálie v práškové formě (tab. 4.1). Zásobní roztok byl připraven o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ rozpouštěním kyseliny v deionizované vodě při $80 \text{ }^\circ\text{C}$ za stálého míchání. Následně roztok byl zchlazen na teplotu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a konečná koncentrace kyseliny ferulové byla stanovena pomocí UV-VIS spektrofotometru ($\lambda = 373 \text{ nm}$).

4.3.2 Příprava roztoků pro úpravu pH prostředí

Pro úpravu pH roztoků kyseliny ferulové s adsorbenty byly připraveny zásobní roztoky 1 M HNO_3 a 1 M NaOH o objemu 50 ml . Byly vypočítány množství $3,35 \pm 0,1 \text{ ml } 65 \% \text{ HNO}_3$ a $1,9999 \pm 0,0001 \text{ g NaOH}$ a po kvantitativním převedení do odměrných baněk byly doplněny do objemu destilovanou deionizovanou vodou.

4.3.3 Příprava kalibračních roztoků pro analýzu směsi kyselin

Pro analýzu fenolických kyselin pomocí HPLC byly připraveny kalibrační roztoky ze směšného roztoku standardu o koncentraci $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Byla sestavena kalibrační křivka v rozmezí koncentrací $50\text{--}100\text{--}200\text{--}500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.4 Optimalizace adsorpčních procesů

Celý adsorpční proces byl založen na metodě popsané dle Dávila-Guzmana 2011 [43]. Pro optimalizaci adsorpčního procesu byly testovány tři různé adsorbenty, byl zoptimalizován vliv pH, množství adsorbentů, kontaktní čas a sestrojeny adsorpční izotermy. Na základě zoptimalizovaných podmínek navíc byl testován vliv soli a provedeny testy selektivity.

4.4.1 Stanovení vlivu pH na adsorpční kapacitu

Pro optimalizaci pH prostředí byla zvolená navážka adsorbentů $312,5 \text{ mg}$ pro XAD-16 a A-21 a poloviční navážka $156,25 \text{ mg}$ pro aktivní uhlí. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny ferulové o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzorčky byly promíchávány na třepačce při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o rychlosti 125 rpm po dobu 180 minut . Experimenty byly prováděny s kontrolou pH v rozmezí hodnot $2 - 8$ s použitím $0,1 \text{ M HNO}_3$ nebo NaOH . Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány a konečné koncentrace byly stanoveny pomocí UV-VIS spektrometru. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1):

$$Q_{ad} = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}, \quad (4.1)$$

kde Q_{ad} je adsorbované množství kyseliny ferulové na jednotku adsorbentu [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], c_0 je počáteční koncentrace kyseliny ferulové v roztoku [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$], c_e je rovnovážná koncentrace kyseliny ferulové po adsorpci [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$], V je objem roztoku kyseliny ferulové v průběhu adsorpce a m je navážka adsorbentu [g].

4.4.2 Stanovení optimální navážky adsorbentu

Pro optimalizaci navážky adsorbentů byly zvoleny navážky jednotlivých adsorbentů o hmotnosti 50; 100; 225; 350; 475; 625; 750 a 875 mg. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny ferulové o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzorky byly upraveny na hodnotu pH 3 a promíchávány na třepačce při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o rychlosti 125 rpm po dobu 180 minut. Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány, upraveny na optimalizovanou hodnotu pH 3 a následně konečné koncentrace včetně zásobního roztoku byly změřeny pomocí UV-VIS spektrometru. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1).

4.4.3 Sestavení adsorpčních izoterem

Maximální adsorpční kapacita kyseliny ferulové byla stanovena za optimalizované pH 3 a navážek jednotlivých adsorbentů 225 mg. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny ferulové o koncentracích v rozmezí $0,4 - 1,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzorky byly upraveny na hodnotu pH 3 a promíchávány na třepačce při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o rychlosti 125 rpm po dobu 180 minut. Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány, upraveny na optimalizovanou hodnotu pH 3 a následně konečné koncentrace včetně zásobního roztoku byly změřeny pomocí UV-VIS spektrometru. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1). Parametry Langmuirovy a Freudlichovy izotermy byly určeny z lineární regrese rovnic z lineární regrese rovnic (2.10) a (2.12).

4.4.4 Stanovení optimálního kontaktního času

Pro optimalizaci kontaktního času byly použity optimalizované pH 3 a navážky 225 mg jednotlivých adsorbentů. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny ferulové o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vzorky byly upraveny na hodnotu pH 3 a promíchávány na třepačce při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o rychlosti 125 rpm v časových intervalech $0 - 180$ minut. Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány, upraveny na optimalizovanou hodnotu pH 3 a následně konečné koncentrace včetně zásobního roztoku byly změřeny pomocí UV-VIS spektrometru. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1).

4.5 Stanovení vlivu soli

Stanovení vlivu soli se provádělo za optimalizovaných podmínek. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny ferulové o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Následně byl přidán NaCl o koncentracích 0,5; 1; 2,5 a 5 g. Vzorky byly upraveny na hodnotu pH 3 a promíchávány na třepačce při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o rychlosti 125 rpm po dobu 50 minut. Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány, upraveny na optimalizovanou hodnotu pH 3 a následně konečné koncentrace včetně zásobního roztoku byly změřeny pomocí UV-VIS spektrometru. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1).

4.6 Analýza metodou HPLC

Pro posouzení selektivity vybraných adsorbentů, byla provedena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) analýza směsi třech fenolických kyselin (kyselina sinapová, p-kumarová a ferulová) za optimalizovaných podmínek. Stejným způsobem byl proveden experiment s lyofilizátem kyseliny ferulové z pšeničných otrub.

Experiment se prováděl za optimalizovaných podmínek. Zvolené adsorbenty byly umístěny do 100 ml Erlenmeyerových baněk a bylo přidáno 25 ml roztoku směsi fenolických kyselin o koncentraci 0,1 g·l⁻¹. Vzorky byly upraveny na hodnotu pH 3 a promíchávány na třepačce při 25 °C o rychlosti 125 rpm po dobu 50 minut. Po ukončení sorpčního procesu byly směsi přefiltrovány, upraveny na optimalizovanou hodnotu pH 3 a následně směs fenolických kyselin byla detekována pomocí UV-VIS detektoru při vlnových délkách nastavených na 290 nm pro kyselinu p-kumarovou a 330 nm pro kyselinu sinapovou a ferulovou (obr. 4.1 a 4.2). Stejným způsobem byl proveden experiment s roztokem lyofilizátu kyseliny ferulové z pšeničných otrub o koncentraci 1 g·l⁻¹.

Nastavené parametry přístroje jsou znázorněny v tabulce 4.1. Gradientová eluce a limity detekce HPLC analýzy fenolických kyselin jsou uvedeny v tabulkách 4.5 a 4.6.

Tabulka 4.4. Nastavení přístroje HPLC pro měření směsi fenolických kyselin

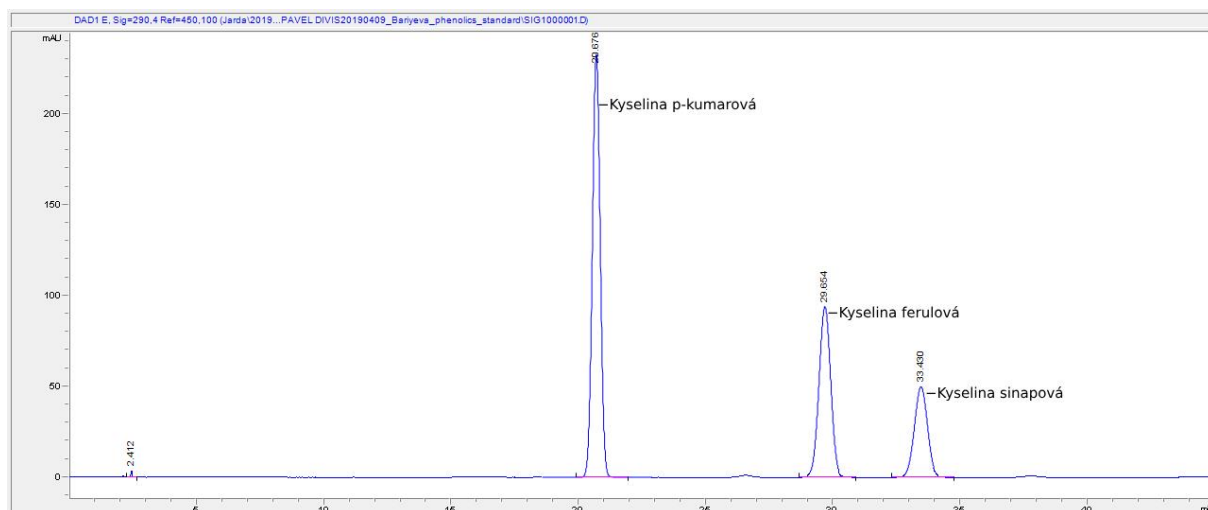
| | |
|------------------------------|------------------------------------|
| Název a typ přístroje | HPLC Agilent 1260 Infinity |
| Objem nástřiku | 5 µl |
| Průtok MF | 0,8 ml / min |
| Složení MF | 1 % HCOOH:ACN; 94:6 |
| Teplota | 35 °C |
| Detekce | 290 a 330 nm |
| Kolona | Kinetex 2,5 µm EVO C18, 150x4,6 mm |
| Detektor | DAD UV-VIS |
| Doba analýzy | 45 min |

Tabulka 4.5. Gradientová eluce

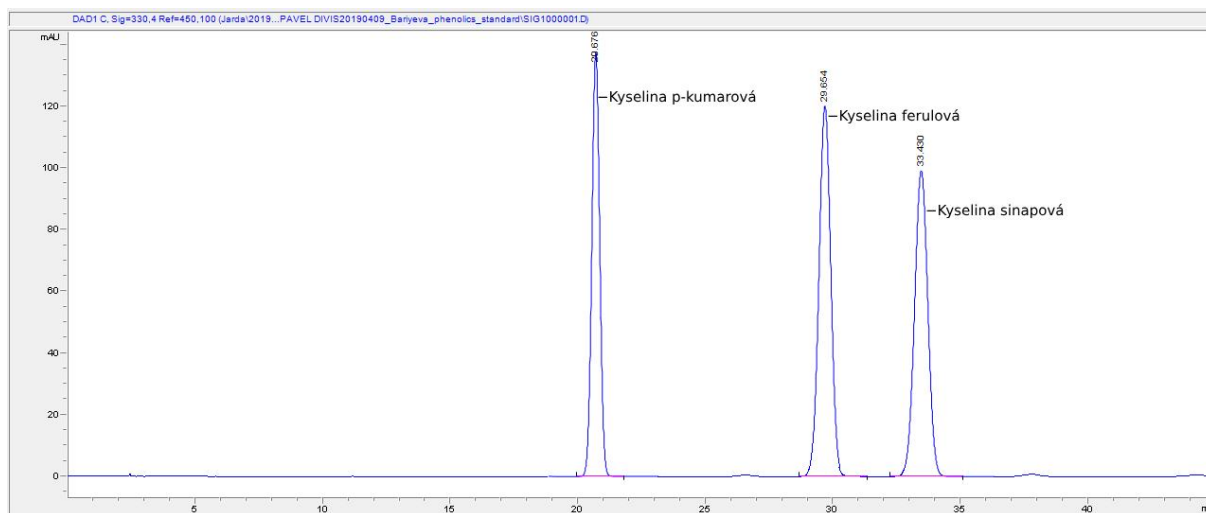
| Čas [min] | Acetonitril [%] | Kyselina mravenčí [%] |
|-----------|-----------------|-----------------------|
| 0 | 8 | 92 |
| 15 | 8 | 92 |
| 25 | 12 | 88 |
| 30 | 15 | 85 |
| 35 | 20 | 80 |
| 40 | 20 | 80 |
| 43 | 8 | 92 |

Tabulka 4.6. Limity detekce HPLC analýzy fenolických kyselin

| Fenolická kyselina | LOD [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] |
|---------------------|---------------------------------------|
| Kyselina p-kumarová | 0,04 |
| Kyselina ferulová | 0,04 |
| Kyselina sinapová | 0,03 |



Obrázek 4.1. Chromatogram směsi fenolických kyselin při 290 nm



Obrázek 4.2. Chromatogram směsi fenolických kyselin při 330 nm

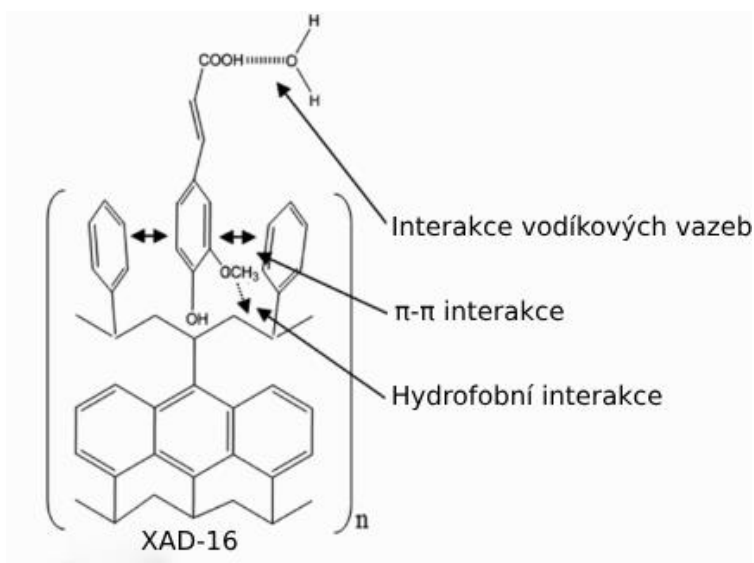
4.7 Analýza rozptylu (ANOVA)

Při testování selektivity směsi fenolických kyselin u jednotlivých adsorbentů byla použita analýza rozptylu k posouzení, zda mezi naměřenými koncentracemi analytů existuje statisticky významný rozdíl. Podle počtu analyzovaných faktorů byla zvolena jednofaktorová analýza rozptylu, kde se testovala koncentrace konkrétní kyseliny u každé skupiny adsorbentů. Cílem je ověřit předpoklad, zda koncentrace konkrétní fenolické kyseliny způsobuje významné rozdíly mezi jednotlivými skupinami adsorbentů nebo jde pouze o náhodné chyby. Tedy se testovala nulová hypotéza ($H_0: P > 0,05, F < F_{krit}$), podle které mezi skupinami neexistuje rozdíl a alternativní hypotéza ($H_1: P < 0,05, F > F_{krit}$), která znamená, že koncentrace analytu má vliv na rozdíl mezi skupinami. Výsledné parametry byly zpracovány pomocí statistické funkce ANOVA v software Excel.

5 VYSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vliv pH prostředí

V první fázi experimentu byl stanovován jeden z nejdůležitějších parametrů určující účinnost celého adsorpčního procesu, tj. vliv pH prostředí. pH roztoku ovlivňuje povrchový náboj adsorbentů a také stupeň ionizace adsorbátu. Adsorpční kapacity kyseliny ferulové jako funkci pH byly stanoveny při počáteční koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Závislost adsorpční kapacity na pH u adsorbentu **XAD-16** nevykazuje významné rozdíly v oblasti pH 2 – 3 (obr. 5.3) s maximem $35,79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při pH = 2. Zvýšení pH roztoků z 4 na 8 však způsobilo významný pokles adsorbovaného množství na $2,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při pH = 8.

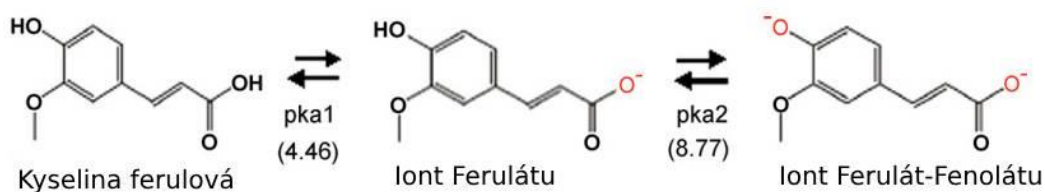


Obrázek 5.1. Schéma mechanismu adsorpce kyseliny ferulové na XAD-16

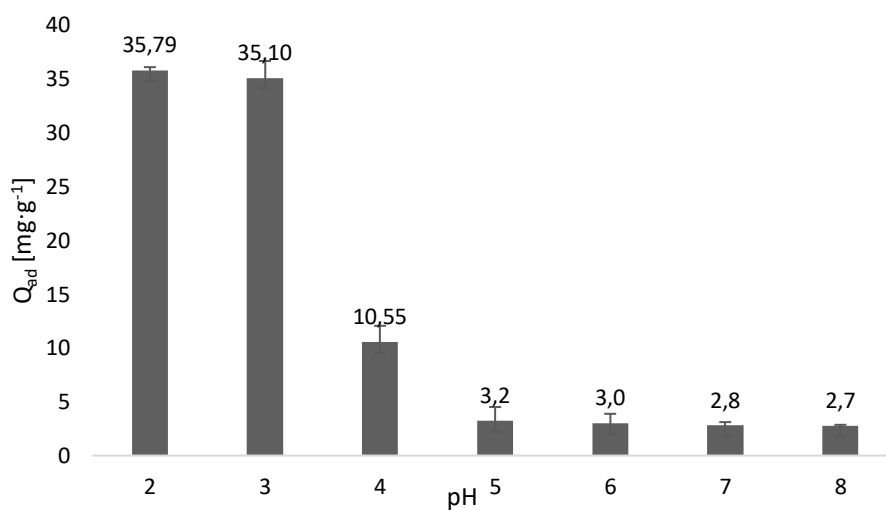
Při adsorpci kyseliny ferulové na adsorbent **XAD-16** se uplatňují 3 základní adsorpční mechanismy: interakce vodíkových vazeb, π - π interakce a interakce hydrofobní. Tyto mechanismy jsou názorně prezentovány na obrázku 5.1. Kyselina ferulová má na benzenovém kruhu skupinu $-\text{OCH}_3$ (pozice 3), což zvyšuje její afinitu k nepolárním strukturám. XAD-16 je polymerem hydrofobního charakteru a má docela nízký dipólový moment (0,3). Vzhledem k povaze makroporézního sorbentu a struktuře fenolické sloučeniny se dále uplatňují interakce vodíkových můstků a π - π interakce mezi elektrony aromatického kruhu v adsorbátu a delokalizovanými elektrony v bazální rovině polymerního sorbentu [44].

Rozdíly v adsorpční kapacitě při různých pH mohou být vysvětleny ionizací kyseliny ferulové a charakteru samotného Amberlitu. Amberlit XAD-16 je nepolární matrice a dá se tak očekávat vyšší adsorpční účinnost k neionizovaným sloučeninám. Při pH < 4 je kyselina ferulová přítomna jako neionizovaná molekula, a dle výsledků je v této oblasti pH dosaženo optimální adsorpční kapacity, díky interakcím na bázi vodíkových můstků, π - π a hydrofobním interakcím. Jak je ukázáno na obrázku 5.2, kyselina ferulová se ionizuje jako iont ferulátu ($\text{pK}_{a1} = 4,46$) a iont ferulát-fenolátu ($\text{pK}_{a2} = 8,77$). V oblasti pH > 4, kdy je kyselina ferulová částečně nebo úplně ionizovaná, dochází k významnému poklesu adsorpční kapacity z důvodu snížené aktivity vodíkových můstků (obr. 5.1). Dalším důvodem snížení adsorpční kapacity

je oslabení nepolárních interakcí. V oblasti $\text{pH} > 4$ nese kyselina ferulová záporný náboj, což zvyšuje její hydrofilitu [43].

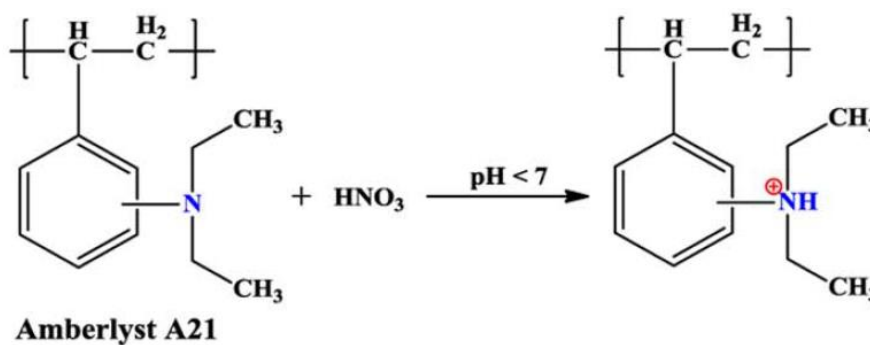


Obrázek 5.2. Chemická rovnováha kyseliny ferulové [43]



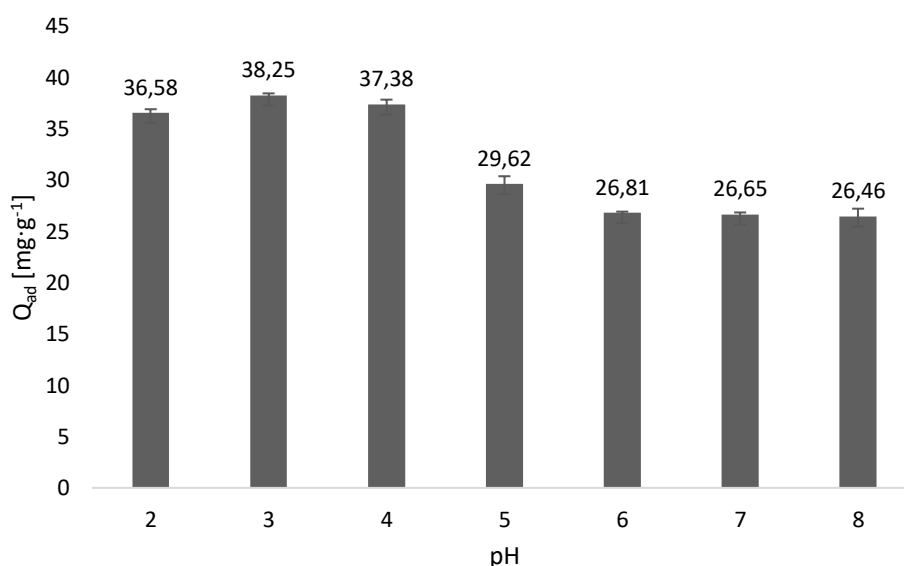
Obrázek 5.3. Vliv pH na adsorpční kapacitu kyseliny ferulové s adsorbentem Amberlit XAD-16 (navážka adsorbentu 312,5 mg), při počáteční koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Závislost adsorpční kapacity na pH u sorbentu **Amberlyst A-21** nevykazuje významné rozdíly v oblasti $\text{pH} 2 - 4$ (obr. 5.5) s maximem $38,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při $\text{pH} = 3$. Při dalším navyšování pH roztoků z 5 na 8 byl pozorován pokles adsorbovaného množství na $26,46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při $\text{pH} = 8$. Amberlyst A-21 patří k polymernímu sorbentu slabě bazické povahy a na základě toho byla pozorována relativně vyšší afinita pro adsorpci než u XAD-16 při $\text{pH} > 4$.



Obrázek 5.4. Struktura a přehled protonace adsorbentu Amberlyst A-21

Při adsorpci kyseliny ferulové na adsorbent **Amberlyst A-21** se uplatňují van der Waalsovy interakce, π - π interakce mezi aromatickým kruhem molekuly kyseliny a fenylovým kruhem na matrici aniontoměničů a vodíkové vazby, které se uplatňují díky tomu, že terciární aminová skupina poskytuje akceptory protonů. Čím větší je molekula kyseliny, tím větší je afinita k hydrofobnímu povrchu iontoměničového sorbentu díky intermolekulovým van der Waalsovým silám mezi uhlovodíkovými strukturami organického iontu a iontoměničovým sorbentem. Proto tam, kde se jedná o adsorpci velkých molekul na aniontoměničích, by van der Waalsova vazba měla být výraznější. Slabě bazické aniontoměničové sorbenty, jako je Amberlyst A-21, který díky své nízké zásaditosti účinně vyměňují pouze anionty slabších kyselin, mají primární funkční skupiny $-\text{NH}_2$, sekundární $=\text{NH}$ nebo terciární aminy $\equiv\text{N}$ (obr. 5.4). Proto jedním z důvodů dostatečně vysoké adsorpční kapacity je to, že dimethylaminová skupina ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) adsorbentu je snadno protonována v roztoku kyseliny a může se chovat jako iontoměnič v širším rozmezí pH. Co je však velmi důležité, pokud jde o adsorpční vlastnosti kyseliny ferulové k iontoměničovému sorbentu, tato vlastnost pravděpodobně neovlivněna pouze nábojem, ale také strukturou molekuly kyseliny a velikostí (molekulová hmotnost) [45].

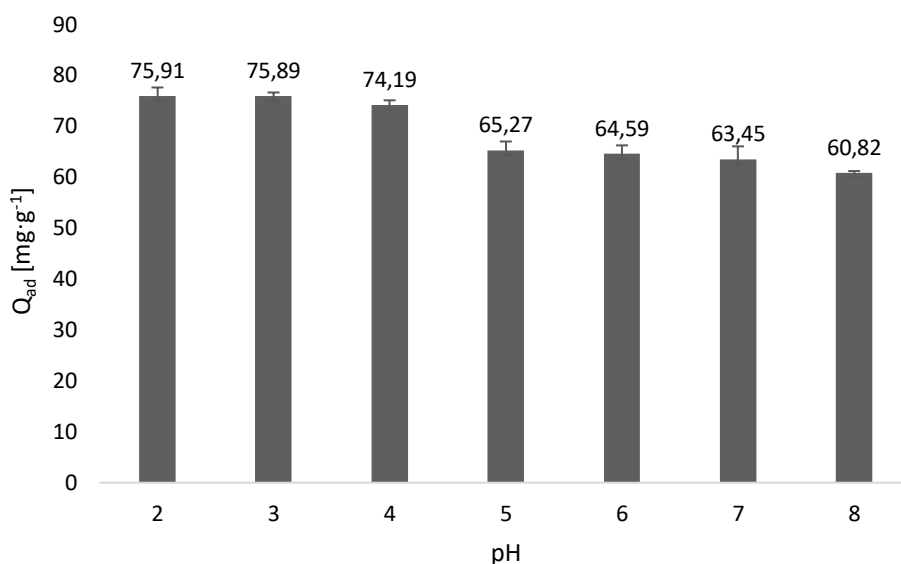


Obrázek 5.5. Vliv pH na adsorpční kapacitu kyseliny ferulové s adsorbentem Amberlyst A-21 (pro navážku 312,5 mg) při počáteční koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

V případě **aktivního uhlí** byla pozorována vysoká adsorpční kapacita, $75,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro $\text{pH} = 2$ a $75,89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro $\text{pH} = 3$ (obr 5.6). Jak bylo očekáváno, bylo pozorováno citlivé snížení adsorpce kyseliny ferulové u každého adsorbentu, jakmile je pH vyšší než 4.

Obecně, adsorpce fenolických látek na aktivním uhlí z vodných rozpouštědel probíhá přes kyslíkaté funkční skupiny na uhlíkovém povrchu prostřednictvím komplexu π -elektron donor-akceptorového typu s aromatickými jádry ve fenolové jednotce. Protože skupiny obsahující kyslík existují pouze v relativně malých koncentracích, jakmile jsou taková místa vyčerpána, dochází k další adsorpci v bazálních rovinách uhlíkové mřížky. Ačkoliv je aktivní uhlí heterogenním materiálem s velkým počtem povrchových skupin, hlavně se záporně nabitými skupinami a různými distribucemi velikosti pórů, výše uvedené výsledky naznačují, že

aktivita tohoto aktivního uhlí je hlavně funkcí uhlíkové zásaditosti a tím pádem adsorpci kyseliny ferulové lze částečně přičíst k elektrostatickým interakcím s těmito skupinami. Zásaditost aktivních uhlí je způsobena přítomností základních funkčních skupin obsahujících kyslík (např. pyrony nebo chromeny) a / nebo vrstev grafenu, které se chovají jako Lewisová báze a tvoří elektron donor-akceptorové (EDA) komplexy s molekulami H₂O. Je tedy možné, že vzhledem k vysoce bazické povaze povrchu sorbentu se afinita pro adsorpci zvyšuje (a tím i větší množství adsorbovaného) [46], [47].



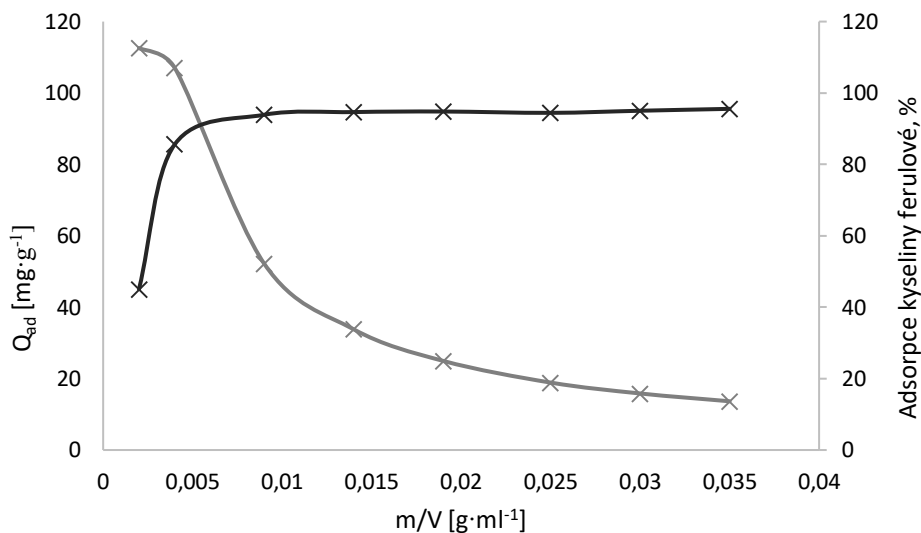
Obrázek 5.6. Vliv pH na adsorpční kapacitu kyseliny ferulové s adsorbentem Aktivní uhlí (pro navážku 156,2 mg) při počáteční koncentraci 0,5 g·l⁻¹ a 25 °C

S ohledem na výše uvedené skutečnosti je proto na základě dosažených experimentů pro další experimenty byla stanovena optimální hodnota pH = 3 pro všechny adsorbenty. Při porovnání s dalšími experimenty popsané dle Darly R. Pompeu 2010 [44] a Dávila-Guzmana 2011 [43], kde byla testována kyselina ferulová, se zjistilo, že optimální hodnota pH se pohybovala mezi 3 – 3,5, jelikož dle uvedených studií přirozené pH kyseliny ferulové a mnohých dalších fenolických kyselin je v tomto rozmezí.

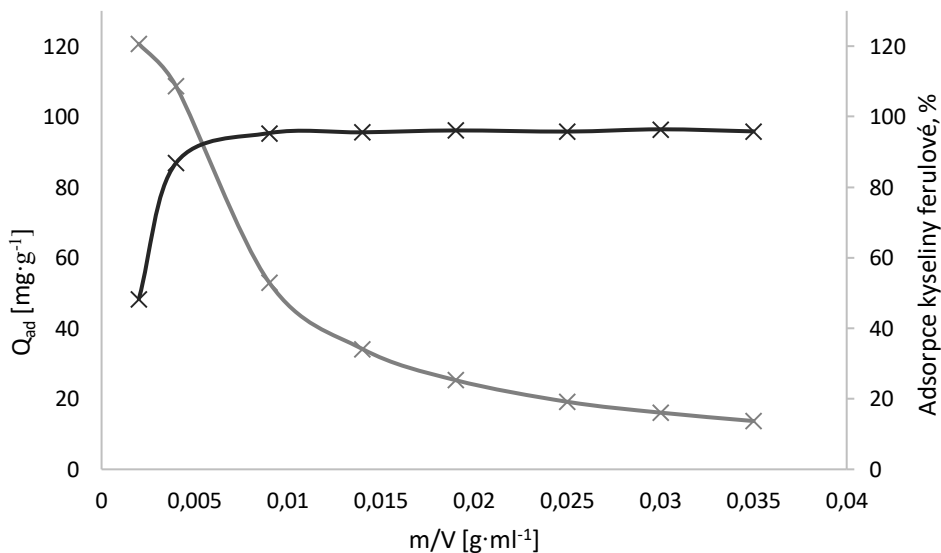
5.2 Stanovení optimální navážky adsorbentu

Dalším optimalizovaným parametrem bylo vyhodnocování nejvhodnější navážky příslušných adsorbentů pro koncentraci roztoku kyseliny ferulové 0,5 g·l⁻¹. Navážky byly zvoleny v rozmezí hodnot 50 – 875 mg. Ostatní parametry byly vybrány dle kapitoly 4.4.2. Stanovení optimálních navážek bylo prováděno přes poměr m/V , což je závislost navážky adsorbentu ku objemu roztoku kyseliny ferulové. Podle grafů prezentovaných na obrázcích 5.7, 5.8 a 5.9, čím vyšší je navážka adsorbentů, tím vyšší je procentuální zastoupení kyseliny ferulové. To znamená, že s přidáním adsorbentů se zvyšuje počet aktivních míst pro kyselinu ferulovou, dokud nedojde k nasycení adsorbentů adsorbátem, tj. k limitní hranici m/V . Další navyšování navážek u jednotlivých sorbentů vedlo ke stabilizaci naadsorbovaného množství (Q_{ad}), protože k dispozici bylo větší množství adsorpčního materiálu než samotného adsorbátu při stálé koncentraci kyseliny ferulové a stejném pH. Důvodem omezené mobility polymerních

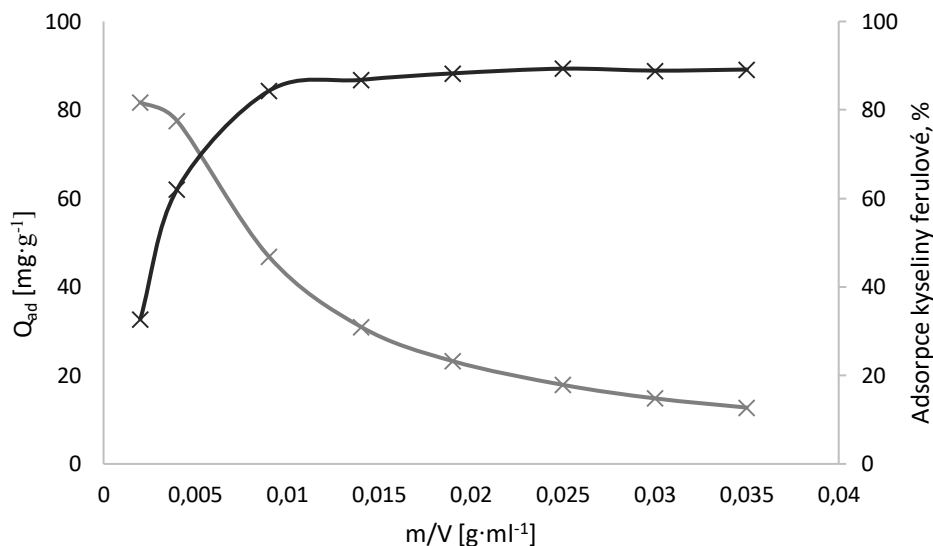
sorbentů a aktivního uhlí byl nárůst hustoty adsorpčních směsí. Z ekonomického hlediska, v rámci průmyslové výroby, je vhodné zvolit poměr minimální množství adsorbentu, při kterém je dosaženo maximální možné adsorpční kapacity. Z výsledků experimentu při podmínkách popsanych dle kapitoly 4.4.2 byl zvolen optimální poměr $m/V = 0,009 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ pro všechny tři sorbenty, což odpovídá navážce 225 mg v objemu roztoku 25 ml kyseliny ferulové.



Obrázek 5.7. Závislost adsorbovaného množství kyseliny ferulové na poměru množství aktivního uhlí a roztoku kyseliny



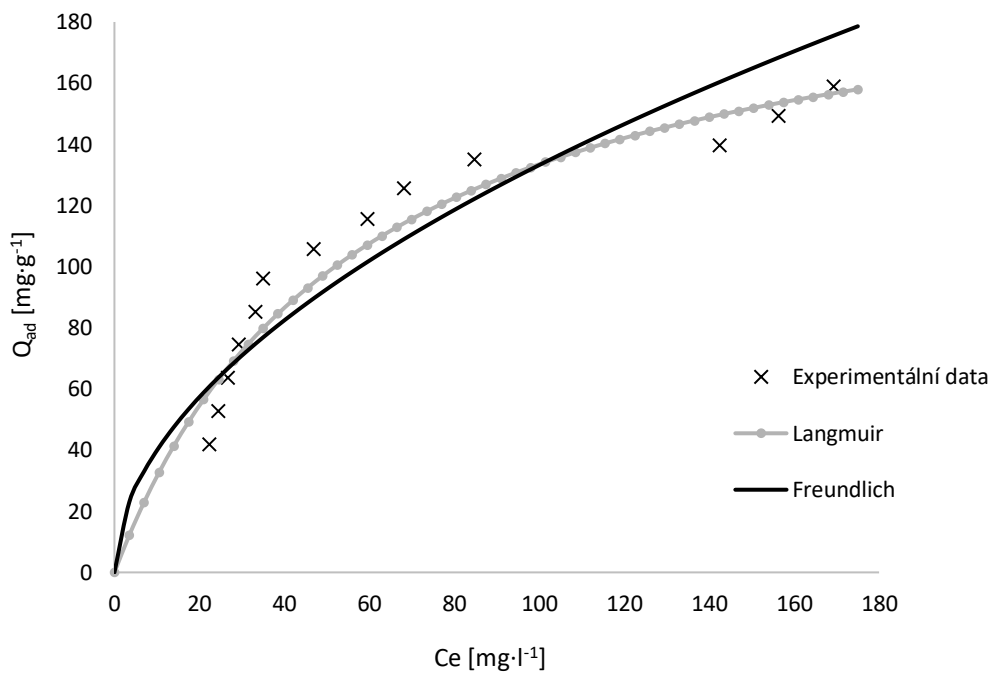
Obrázek 5.8. Závislost adsorbovaného množství kyseliny ferulové na poměru množství polymeru A-21 a roztoku kyseliny



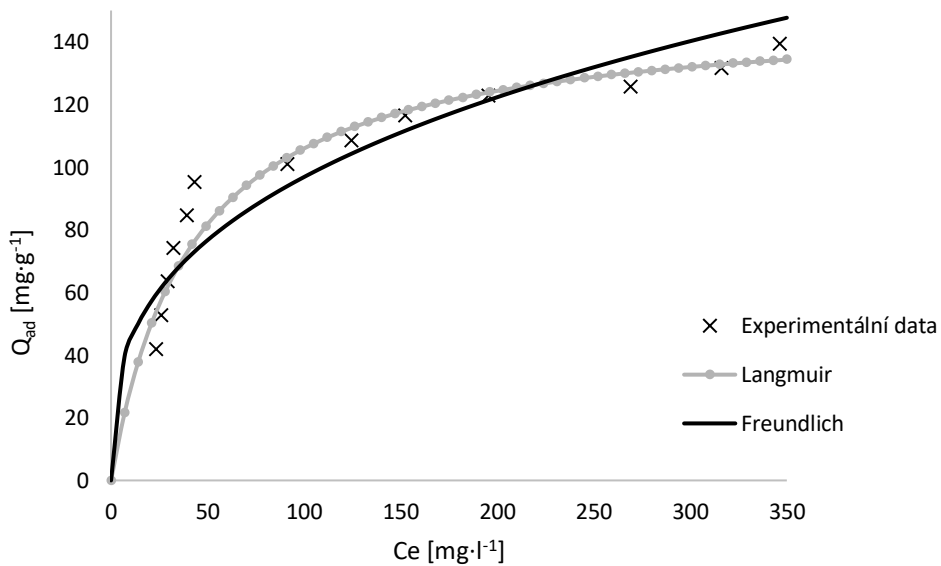
Obrázek 5.9. Závislost adsorbovaného množství kyseliny ferulové na poměru množství polymeru XAD-16 a roztoku kyseliny

5.3 Adsorpční izotermy

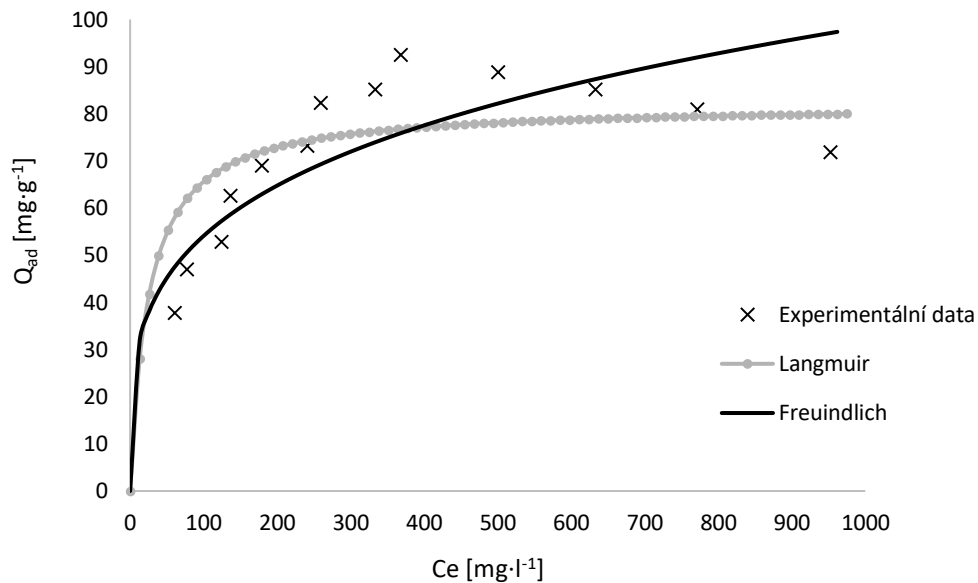
V rámci daného experimentu byly stanoveny izotermy pro sorpci kyseliny ferulové pro vybrané adsorbenty, s cílem porovnání adsorpční a desorpční účinnosti těchto sorbentů. Langmuirovy a Freundlichovy izotermy jsou dva z nejčastěji používaných modelů pro popis adsorpčních izoterem. Langmuirův model byl testován pro popis monomolekulární adsorpce s předpokladem energeticky identických sorpčních míst bez vzájemných interakcí mezi adsorbovanými molekulami. Freundlichův model byl testován pro popis jak monomolekulární, tak i multimolekulární adsorpce, tj. předpokládala se adsorpce na heterogenní povrchy, která popisuje sorpční místa při různých energiích. Cílem sestrojení těchto izoterem bylo porovnání modelových izoterem s experimentálními daty a také porovnání maximálních adsorpčních kapacit, jakož i některých kvalitativních aspektů adsorpce, jako je afinita, výhodnost a interakce mezi adsorbentem a adsorbátem. Adsorbované množství kyseliny ferulové bylo vypočítáno dle vztahu (4.1), na základě toho byly sestrojeny Langmuirovy izotermy. Maximální adsorpční kapacita Q_{max} byla stanovena pomocí lineární regrese. Podobným způsobem byly stanoveny parametry pro Freundlichův model. Sestrojené izotermy jsou znázorněny na obrázcích 5.10, 5.11 a 5.12.



Obrázek 5.10. Adsorpční izotermy kyseliny ferulové na adsorbent A-21



Obrázek 5.11. Adsorpční izotermy kyseliny ferulové na adsorbent aktivní uhlí



Obrázek 5.12. Adsorpční izotermy kyseliny ferulové na XAD-16

Vypočítané parametry jednotlivých adsorpčních izoterm jsou uvedeny v tabulce 5.1. Jak ukazují výsledky, Langmuirova konstanta Q_{max} (maximální adsorpční kapacita) vzrůstá v pořadí A-21 > aktivní uhlí > XAD-16. Jak již bylo diskutováno dříve, vysoká hodnota Q_{max} u sorbentu A-21 je pravděpodobně důsledkem aktivace dimethylaminové skupiny ($-N(CH_3)_2$) (obr. 5.4), která je protonována v neionizovaném roztoku kyseliny, a tím pádem dochází k silné iontové interakci mezi elektronovým párem protonované amino skupiny a hydroxylovým vodíkem fenolické kyseliny. O něco nižší maximální adsorpční kapacita byla pozorována u adsorbentu aktivní uhlí a byla stanovena relativně nízká hodnota Q_{max} polymerního sorbentu XAD-16, což je pravděpodobně způsobeno tím, že XAD-16 je hydrofobním polymerem styren-divinylbenzenového typu s nízkým dipólovým momentem, a proto bude hůř stanovit polární interakce ve srovnání se sorbentem iontoměničového typu A-21.

U Freundlichovy izotermy byl pozorován následující jev. Hodnota Freundlichova koeficientu charakterizujícího sílu adsorpce (K_F) vzrůstá v pořadí aktivní uhlí > XAD-16 > A-21. Příznivé podmínky pro adsorpční proces jsou vyjádřeny Freundlichovou izotermickou konstantou n a jeho hodnota leží v požadovaném rozmezí $1 < n < 10$, která vzrůstá v pořadí XAD-16 > aktivní uhlí > A-21 [48].

Tabulka 5.1. Parametry adsorpčních izoterem

| Adsorbent | Langmuirův model | | | | Freundlichův model | | |
|---------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------|--|-------|--------|
| | q_e [mg·g ⁻¹] | Q_{max} [mg·g ⁻¹] | K_L [l·mg ⁻¹] | R^2 | K_F [mg ^{1-1/n} ·l ^{1/n} ·g ⁻¹] | n | R^2 |
| Aktivní uhlí | 52,66 | 150,4 | 0,023 | 0,9922 | 20,54 | 2,969 | 0,8299 |
| A-21 | 52,84 | 209,1 | 0,017 | 0,9359 | 11,93 | 1,908 | 0,8273 |
| XAD-16 | 47,01 | 82 | 0,039 | 0,9691 | 16,37 | 3,852 | 0,6821 |

Tyto modely jsou porovnávány s experimentálními daty za použití statistických parametrů uvedených v tabulce 5.1, a z výsledků je patrné, že pro všechny tři sorbenty Langmuirův model byl považován za nejlepší, z důsledku vyšších korelačních koeficientů ($R^2 = 0,9922 - 0,9359$). Obecně se zdá, že adsorpce fenolické kyseliny je příznivá jak na povrchu makroporézních sorbentů, tak i na povrchu aktivního uhlí, proto byly poskytovány vysoké hladiny adsorpce. Experiment také potvrzuje příznivost Langmuirovy izotermy pro homogenní povrchy polymerních sorbentů a Freundlichovy izotermy pro aktivní uhlí, jelikož je aktivní uhlí heterogenním materiálem s velkým počtem povrchových skupin.

Bylo provedeno porovnání s dalšími studii a bylo zjištěno, že adsorpční kapacitu je možné ovlivnit optimalizací experimentálních podmínek. Výsledky podobných studií, které se zabývají problematikou kinetiky a adsorpčními mechanismy fenolických sloučenin na tyto adsorbenty, jsou prezentovány v tabulce 5.2. Ve všech uvedených studiích byly stanoveny Langmuirovy a Freundlichovy izotermní modely a podle experimentálních výsledků bylo naznačeno, že Langmuirův model měl vyšší korelační koeficienty než model Freundlichův. Srovnáním výsledků s experimentálními daty Langmuirovy izotermy jiných studií bylo zjištěno, že adsorpční proces a jeho účinnost závisí na optimalizaci základních parametrů, jako jsou množství adsorbentu a zjištění vhodné pH prostředí.

Tabulka 5.2. Porovnání hodnot adsorpčních izoterem s jinými studii

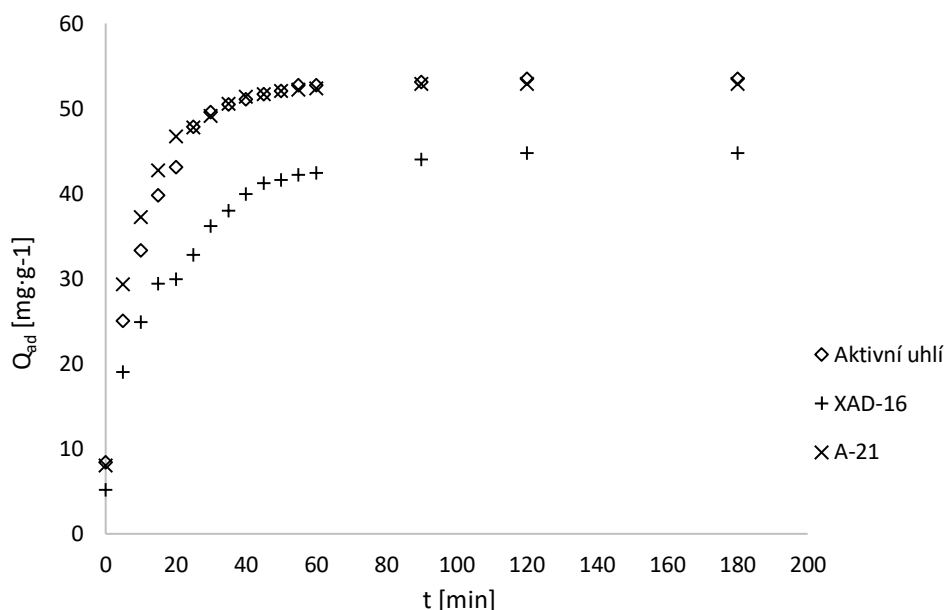
| Adsorbát | Adsorbent | Q_{max} | K_L | K_F | n | Studie |
|--------------------------|---------------------|-----------|-------|-------|------|--------|
| Kyselina ferulová | XAD-16 | 220,2 | 0,01 | 33,25 | 0,27 | [43] |
| Kyselina ferulová | XAD-16 | 103,59 | 3,89 | 8,30 | 0,50 | [44] |
| Fenol | Aktivní uhlí | 49,72 | 0,11 | 6,19 | 0,61 | [49] |
| Acid Orange 7 | A-21 | 235,05 | 0,09 | – | – | [50] |

5.4 Optimalizace vlivu kontaktního času

Jedním z nejdůležitějších parametrů adsorpce je zjištění doby, při které dochází k zaplnění aktivních míst adsorbátem. Optimalizací vlivu kontaktního času se dají snížit celkové náklady a zlepšit efektivitu celého procesu. Pro stanovení rovnovážného času maximální adsorpci a pro poznání kinetiky sorpčního procesu byla adsorpce kyseliny ferulové na vybraných adsorbentech prováděna v časových intervalech v rozmezí 0 – 180 min (obr. 5.13). K rychlému lineárnímu nárůstu adsorbovaného množství kyseliny ferulové u adsorbentu aktivní uhlí a polymerního sorbentu A-21 dochází v prvních 20 minutách. V případě polymerního sorbentu XAD-16 je pozorováno, že rychlá lineární sorpce probíhá v prvních 30 minutách. Taková rychlá sorpce může být důsledkem vysokého počtu volných míst pro sorpci dostupných v počáteční fázi. Po 20 a 30 minutách sorpce dochází k postupnému zpomalení a vyrovnání celého procesu, tzn. k ustálení adsorbovaného množství kyseliny ferulové v rovnovážném stavu. Důsledkem je pravděpodobně hnací síla koncentračního gradientu, díky které dochází k rychlému zaplnění prázdných aktivních míst na povrchu adsorbentu. V porézních materiálech je rychlá část adsorpční kinetiky přisuzována difúzi filmu a pomalejší část intrapartikulární difúzi. To znamená, že když adsorpce zahrnuje proces povrchové reakce, počáteční adsorpce je rychlá. Dále bude následovat pomalejší adsorpce, protože počet dostupných míst pro adsorpci se postupně snižuje, což bylo pozorováno po dosažení rovnováhy v 50 minutě. Při prodloužení adsorpčního procesu do 180 minut byl pozorován nepatrný nárůst adsorpčních kapacit jednotlivých adsorbentů (tab. 5.3). Ve velkém průmyslovém měřítku takové prodloužení procesu by vedlo k neefektivitě a k dodatečným nákladům na provoz. Proto pro zachování optimálních podmínek, jak z hlediska výzkumu, tak i z průmyslového a aplikačního hlediska, byl vybrán rovnovážný čas dosažený v 50 minutě pro všechny adsorbenty. Stejný čas pro dosažení rovnovážného stavu nejspíše byl způsoben tím, že částice adsorbentů mají více méně stejnou velikost (kapitola 4.2) [51].

Tabulka 5.3. Adsorbované množství kyseliny ferulové při různých rovnovážných časech

| Adsorbent | Q_{ad} [mg·g⁻¹] (t = 50 min) | Q_{ad} [mg·g⁻¹] (t = 180 min) |
|---------------------|---|--|
| Aktivní uhlí | 52,13 | 53,52 |
| A-21 | 52,09 | 52,89 |
| XAD-16 | 41,64 | 44,83 |



Obrázek 5.13. Vliv doby kontaktu během adsorpce kyseliny ferulové na různých adsorbentech (při pH 3 a teplotě 25 °C)

Bylo provedeno porovnání výsledků s různými studiemi, které se zabývají problematikou mechanismu reakční kinetiky na fenolických sloučeninách, případně na fenol. Jelikož na difuzní procesy mají vliv i různé výchozí parametry reakce, jako jsou různé počáteční koncentrace adsorbátu a adsorbentu, je patrné, že se optimalizované parametry budou lišit. Jak je pozorováno porovnáním výsledků s dalšími studiemi (tab 5.4), hodnota Q_{ad} popisující adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu je závislá na výchozích parametrech (vztah 4.1), což znovu potvrzuje závislost adsorpčního procesu na optimalizaci základních parametrů, jak bylo naznačeno při porovnání výsledků adsorpčních izoterm.

Tabulka 5.4. Porovnání hodnot rovnovážného kontaktního času s jinými studiemi

| Adsorbát | Adsorbent | Q_{ad} [mg·g ⁻¹] | t [min] | Studie |
|-------------------|--------------|--------------------------------|---------|--------|
| Kyselina ferulová | XAD-16 | 133 | 90 | [43] |
| Kyselina ferulová | XAD-16 | 46,78 | 30 | [44] |
| Fenol | Aktivní uhlí | – | ≈ 60 | [49] |
| Acid Orange 7 | A-21 | ≈ 50 | 60 | [50] |

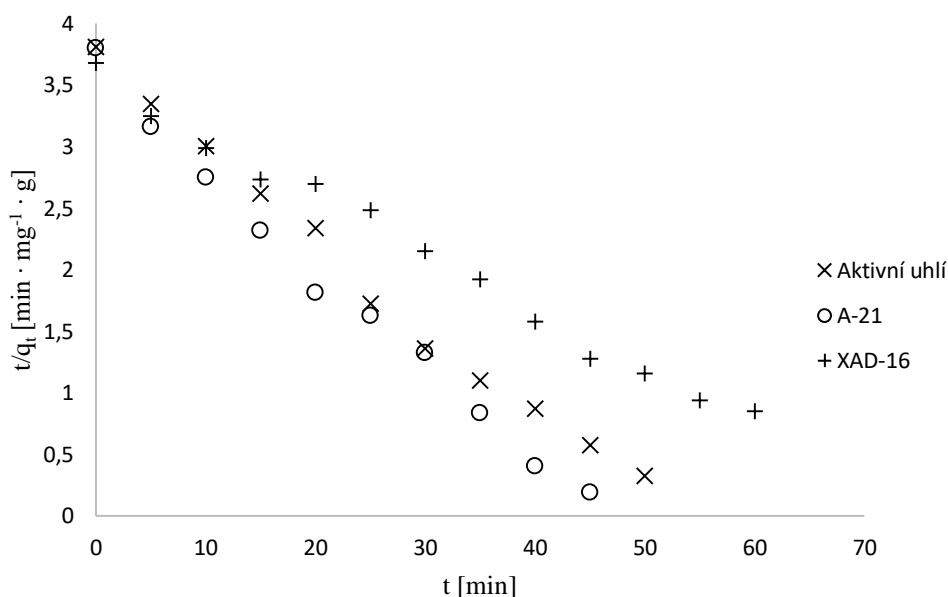
5.5 Výsledky optimalizace adsorpční kinetiky

Na základě experimentálních dat při podmínkách optimalizovaného kontaktního času pH byly stanoveny kinetické modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Výsledky dvou kinetických parametrů jsou uvedeny v tabulce 5.5. Linearizované tvary kinetických modelů

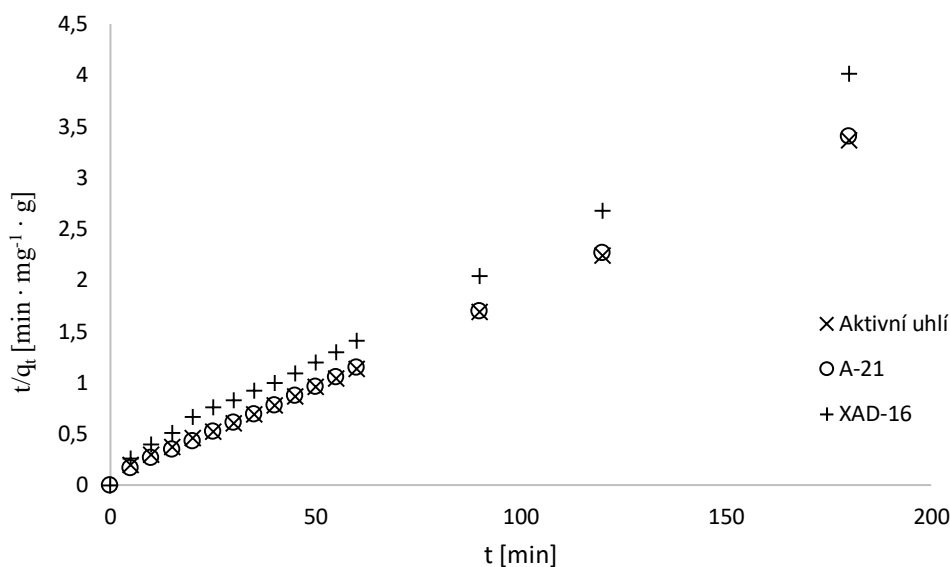
jsou znázorněny na obrázcích 5.14 a 5.15. Z výsledků je patrné, že hodnoty R^2 kinetického modelu pseudo-druhého řádu jsou vyšší než hodnoty pseudo-prvního řádu pro různé studované adsorbenty, ale rozdíl je nepatrný. Avšak tyto výsledky umožňují udělat výběr ku prospěchu modelu pseudo-druhého řádu, což naznačuje vhodnost tohoto modelu pro adsorpci kyseliny ferulové na vybraných adsorbentech. To znamená, že celková rychlost polyfenolového adsorpčního procesu může být řízena několika kroky difúze (rychlá část a pomalá). Získané hodnoty korelují s výsledky získanými Langmuirovou izotermou.

Tabulka 5.5. Parametry adsorpční kinetiky

| Adsorbent | Pseudo-první řad | | | | Pseudo-druhý řad | | |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|---|-------|
| | q_e [mg·g ⁻¹] | q_1 [mg·g ⁻¹] | k_1 [min ⁻¹] | R^2 | q_2 [mg·g ⁻¹] | k_2 [g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹] | R^2 |
| Aktivní uhlí | 53,52 | 29,27 | 0,13 | 0,938 | 55,04 | 0,0049 | 0,997 |
| A-21 | 52,95 | 33,03 | 0,17 | 0,989 | 54,00 | 0,0071 | 0,999 |
| XAD-16 | 44,83 | 32,11 | 0,10 | 0,985 | 46,98 | 0,0029 | 0,998 |



Obrázek 5.14. Linearizované tvary kinetických modelů pseudo-prvního řádu



Obrázek 5.15. Linearizované tvary kinetických modelů pseudo-druhého řadu

Porovnáním výsledků s jinými studii bylo zjištěno, že vypočítané experimentální hodnoty pro kinetické modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řadu se moc neliší od experimentálních hodnot studií (tab. 5.6). V případě studií [43 a 44] byly testovány jenom kinetické modely pseudo-prvního řadu, v ostatních studiích byly testovány oba modely a adsorpce kyseliny ferulové na adsorbenty odpovídala kinetickému modelu pseudo-druhého řadu, což bylo stanoveno v daném experimentu.

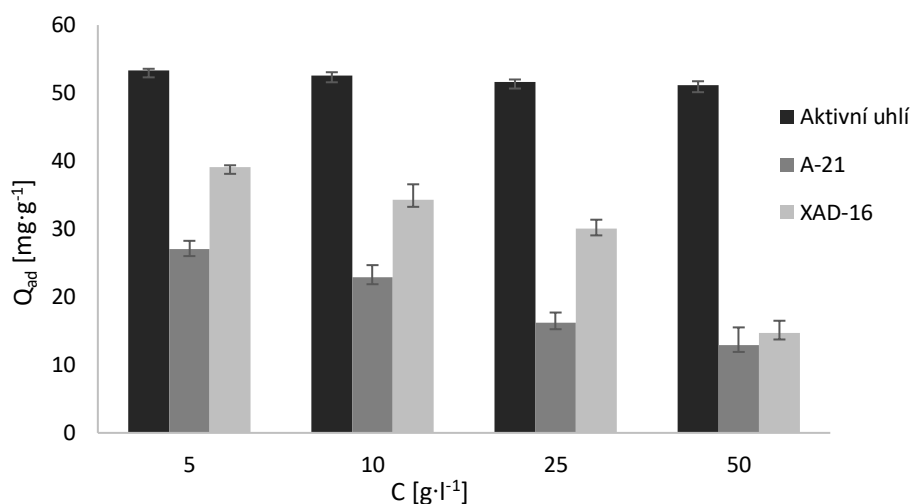
Tabulka 5.6. Porovnání hodnot adsorpční kinetiky s jinými studii

| Adsorbát | Adsorbent | q_1 / q_2^* [mg·g ⁻¹] | k_1 [min ⁻¹] / k_2^* [g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹] | R^1 / R^{2*} | Studie |
|-------------------|--------------|--|--|----------------|--------|
| Kyselina ferulová | XAD-16 | – | 0,097 | – | [43] |
| Kyselina ferulová | XAD-16 | 49,98* | 0,0027* | 0,998* | [44] |
| Fenol | Aktivní uhlí | – | $6,540 \cdot 10^{-6}$ | 0,986 | [49] |
| Acid Orange 7 | A-21 | 51,93* | 0,005* | 0,999* | [50] |

5.6 Stanovení vlivu soli

Při sorpci látek v reálných systémech se mohou uplatňovat interferenční jevy z ostatních komponent směsi. Jedním z nejvýznamnějších vlivů na sorpční proces může vykazovat

přítomnost anorganických solí. Proto je nutné studovat vliv těchto solí na tyto procesy. Pro zkoumání vlivu solí na sorpci kyseliny ferulové třemi adsorbenty byla použita NaCl v roztocích o koncentracích 5 – 50 g·l⁻¹. Na základě výsledků, prezentovaných na obrázku 5.16, je patrný významný vliv na adsorpční kapacitu kyseliny ferulové v případě obou polymerních sorbentů. U těchto sorbentů je zaznamenán významný pokles adsorpční kapacity, u sorbentu A-21 o 52 % a u XAD-16 o 55 %. V případě aktivního uhlí nedocházelo při navyšování koncentrace solí k významnému poklesu adsorpční kapacity, jenom o 4 %, a celková adsorpce byla v případě přítomnosti NaCl mnohem vyšší než u polymerních sorbentů. Halhouli a další [52] podobný trend během sorpce fenolu na aktivním uhlí v přítomnosti vysoké koncentrace soli KCl. Vysvětlili své výsledky kompeticí mezi solným iontem (K⁺ nebo Na⁺) a aktivními místy na povrchu sorbentů. Jak již bylo diskutováno v kapitole 5.1, aktivní uhlí mají na svém povrchu velký počet různých povrchových skupin, hlavně se záporně nabitými skupinami a různými distribucemi velikosti pórů. Podle toho se dá usuzovat, že poměrně vysoké hodnoty adsorpčních kapacit u aktivního uhlí byly způsobeny právě vysokým počtem takových skupin. Oproti aktivnímu uhlí polymerní adsorbenty mají omezený počet povrchových skupin a zde pravděpodobně dochází ke konkurenčním interakcím mezi solí a molekulami kyseliny ferulové, které zabraňují jejich připojení k povrchům polymerních sorbentů. Jelikož adsorbent XAD-16 má mnohem větší povrchovou plochu než A-21, to by mohlo být důvodem jeho vysoké adsorpční kapacity při testování vlivu soli.



Obrázek 5.16. Vliv koncentrace NaCl na adsorpční kapacitu kyseliny ferulové s jednotlivými adsorbenty

5.7 Testy selektivity adsorbentů

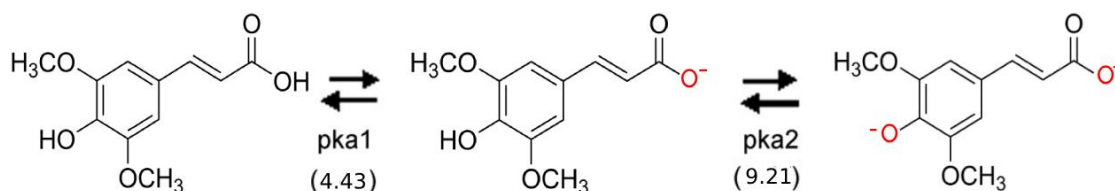
S cílem posouzení selektivity vybraných sorbentů, byla provedena analýza směsi třech nejčastějších fenolických kyselin (kyselina sinapová, p-kumarová a ferulová) v otrubách za optimalizovaných podmínek. Pro tento účel byla využita analýza rozptylu (ANOVA), která sloužila k zjištění statisticky významných rozdílů mezi jednotlivými sorbenty. Analýza byla provedena na základě dvou hypotéz, jedna z nich tvrdí že mezi studovanými skupinami neexistuje významný rozdíl ($H_0: P > 0,05, F < F_{krit}$), podlé alternativní hypotéze ($H_1: P < 0,05, F > F_{krit}$) mezi studovanými skupinami existuje významný statistický rozdíl. Výsledné

statistické parametry jsou uvedeny v tabulce 5.7. Nejvýznamnější statistické rozdíly vykazovaly adsorbenty XAD-16 a Aktivní uhlí. Adsorbent A-21 nevykazoval významný statistický rozdíl.

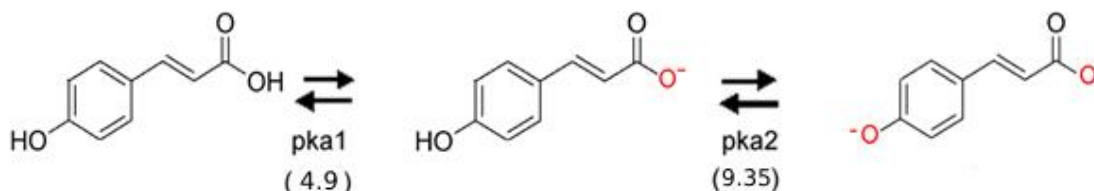
Tabulka 5.7. ANOVA selektivity adsorbentů

| Parametr | P | F | F _{krit} |
|--------------|---------------------|---------|-------------------|
| XAD-16 | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | 8376,89 | 9,55 |
| Aktivní uhlí | 0,004 | 54,676 | |
| A-21 | 0,17 | 3,27 | |

Jak je vidět z boxového grafu pro sorbent XAD-16 znázorněného na obrázku 5.19, nejrychleji byla adsorbována kyselina sinapová s průměrnou koncentrací $13,71 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pak kyselina ferulová s $17,32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a kyselina p-kumarová se adsorbovala jako poslední s průměrnou koncentrací $32,53 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

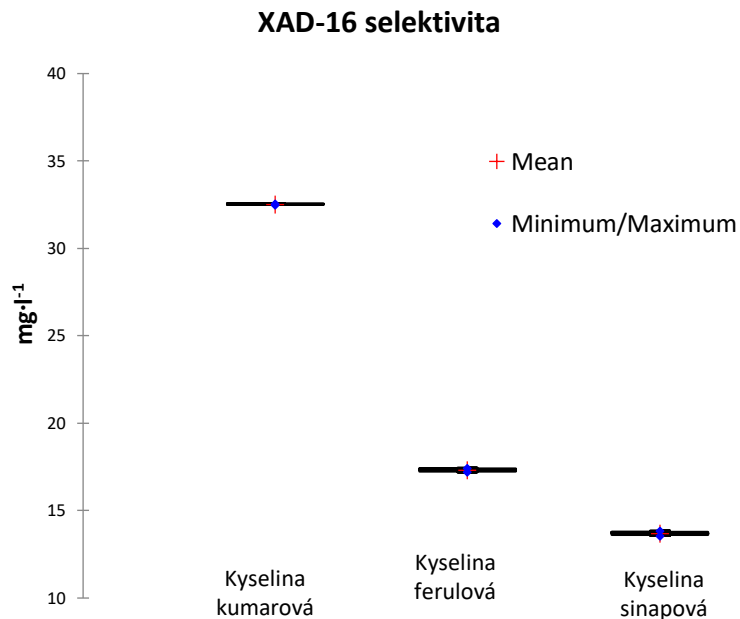


Obrázek 5.17. Ionizovaná forma kyseliny sinapové [53]



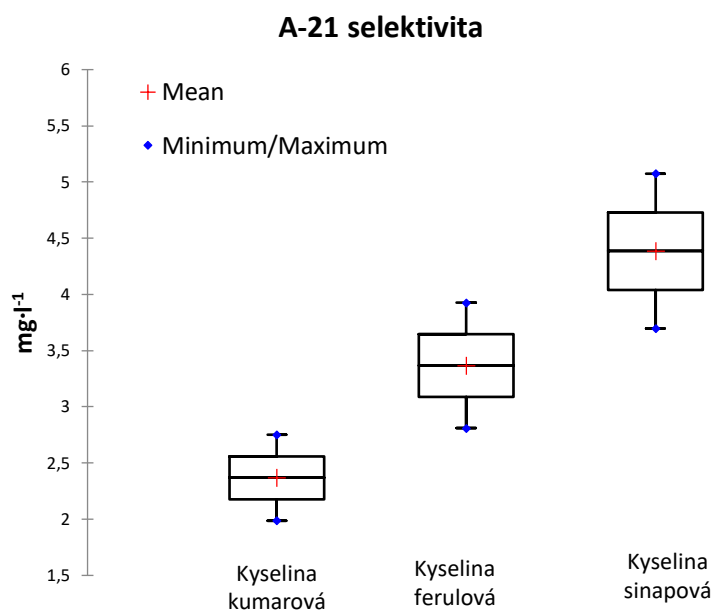
Obrázek 5.18. Ionizovaná forma kyseliny p-kumarové [54]

Studované fenolické kyseliny mají stejný skelet s odlišnými substituenty. Hodnoty disociačních konstant u kyselin narůstají v pořadí kyselina sinapová < ferulová < p-kumarová, avšak s malým rozdílem. Všechny tři kyseliny jsou přítomny při $\text{pH} < 4$, tedy za optimalizované $\text{pH} = 3$, v neionizované formě, což umožňuje uplatnění třech základních adsorpčních mechanismů: interakce vodíkových vazeb, π - π interakce a interakce hydrofobní (obr 5.1). Hydrofobní interakce se uplatňují mezi methoxy skupinou fenolické kyseliny a povrchem adsorbentu. Kyselina sinapová má na benzenovém kruhu dvě methoxy skupiny (obr 5.17), což znamená, že má vyšší afinitu k nepolárnímu povrchu adsorbentu XAD-16 než kyselina ferulová, která obsahuje jednu methoxy skupinu (obr. 5.2). Kyselina p-kumarová neobsahuje žádné methoxy substituenty (obr. 5.18) a tudíž byla adsorbována nejpomaleji. Z toho se dá usuzovat, že počet funkčních skupin dost pozitivně ovlivňuje rychlost celého sorpčního procesu.



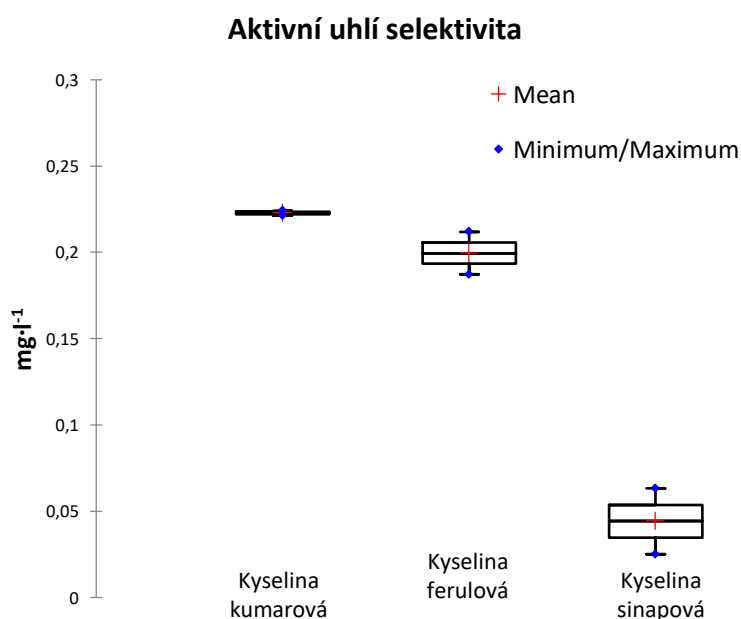
Obrázek 5.19. Boxový graf pro adsorbent XAD-16

V případě sorbentu **A-21** byl pozorován opačný jev. Nejprve byla adsorbována kyselina p-kumarová s průměrnou koncentrací 2,37 mg·l⁻¹, pak kyselina ferulová s 3,37 mg·l⁻¹ a kyselina sinapová byla adsorbována s průměrnou koncentrací 4,38 mg·l⁻¹ jako poslední (obr 5.20). Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.1, mezi adsorbentem A-21 slabě bazické povahy a fenolickou kyselinou se uplatňují van der Waalsovy interakce, π - π interakce mezi aromatickým kruhem molekuly kyseliny a fenylovým kruhem na matrici aniontoměničů a vodíkové vazby. Vodíkové vazby se uplatňují díky tomu, že terciární aminová skupina ($-N(CH_3)_2$) je snadno protonována v roztoku kyseliny a poskytuje akceptory protonů. Kyselina p-kumarová má volně přípustnou hydroxylovou skupinu, která může snadně tvořit vodíkové můstky s adsorbentem. Kyselina ferulová s jednou methoxy skupinou a kyselina sinapová s dvěma methoxy skupinami v sousedství brání volnému přístupu hydroxylové skupiny.



Obrázek 5.20. Boxový graf pro adsorbent A-21

Při adsorpci směsi kyselin na **aktivní uhlí** nejprve byla adsorbována kyselina sinapová s průměrnou koncentrací $0,22 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pak kyselina ferulová s $0,19 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselina p-kumarová se adsorbovala jako poslední s průměrnou koncentrací $0,04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (obr. 5.21). U aktivních uhlí je vidět, že rozdíly jsou málo patrné, lze to vysvětlit přítomností různých povrchových funkčních skupin (např. karboxylové skupiny, laktony, aldehydy, ketony, chinony, hydrochinony atd.), které ovlivňují jeho aktivitu a adsorpční charakteristiky. Je velmi pravděpodobně, že adsorpční procesy probíhají pomocí elektrostatických interakcí s těmito kyslíkatými funkčními skupinami, a proto jako v případě pryskyřice XAD-16 by se měli uplatňovat i hydrofobní interakce mezi methoxy skupinami a heterogenním povrchem aktivního uhlí.



Obrázek 5.21. Boxový graf pro adsorbent aktivní uhlí

Stejným způsobem byl proveden experiment s roztokem lyofilizátu kyseliny ferulové z pšeničných otrub. Stanovené výsledné koncentrace testovaných fenolických kyselin se pochybovaly v rozmezí 0,01 – 0,15 mg·l⁻¹. Takové malé koncentrace jsou způsobené tím, že výchozí koncentrace kyselin v lyofilizátu jsou různé, a proto nebylo možné jejich statistické porovnání.

V rámci výše provedených experimentů selektivita pro kyselinu ferulovou klesala v řadě aktivní uhlí < A-21 < XAD-16. Experimenty věnující se selektivní adsorpci kyseliny ferulové ze směsi bude třeba ještě v budoucnu podrobněji optimalizovat.

5.8 Shrnutí výsledků optimalizovaných parametrů

Na základě provedených experimentů byly optimalizovány parametry adsorpce kyseliny ferulové. Při testování vlivu pH prostředí byla stanovena optimální hodnota pH = 3 odpovídající přirozené pH = 3 – 3,5 kyseliny ferulové a mnoha dalších fenolických kyselin. Byly stanoveny optimální navážky jednotlivých sorbentů na 225 mg. Výsledky zjištěné při studiu adsorpčních izoterm, kontaktního času a adsorpční kinetiky byly průběžně porovnávány s odbornými studiemi. Na základě těchto výsledků byla vybrána Langmuirova izoterma a kinetický model pseudo-druhého řádu pro všechny tři adsorbenty jako nejlépe popisující experimentálně stanovené modely. Kontaktní čas, při kterém dochází k ustálení rovnováhy, byl dosažen v 50 minutě u všech třech adsorbentů. Ukázalo se, že adsorpční proces a jeho účinnost závisí na optimalizaci základních parametrů, jako jsou množství adsorbentu a zjištění vhodné pH prostředí. Na základě optimalizovaných parametrů byl testován vliv soli, který měl významný dopad na adsorpční kapacity kyseliny ferulové za použití makroporézních polymerních sorbentů, ale při adsorpci kyseliny ferulové na aktivním uhlí nevykazoval významný vliv. Při testování selektivity jednotlivých sorbentů za optimalizovaných podmínek bylo zjištěno, že adsorbenty XAD-16 a aktivní uhlí přednostně adsorbovaly kyselinu sinapovou, pak kyselinu ferulovou a jako poslední byla naadsorbována kyselina p-kumarová. V případě sorbentu A-21 bylo stanoveno opačné pořadí. Tyto výsledky umožňují, v rámci izolace a purifikace kyseliny ferulové, odstraňování ze směsi požadované fenolické kyseliny. Tato skutečnost je založena na schopnosti jednotlivých adsorbentů vychytávat ionty příslušných kyselin, což bylo studováno při testu selektivity. Na základě těchto výsledků, ceny jednotlivých sorbentů a dostupných možnostech jejich regenerovatelnosti by bylo možné využít znalosti kinetiky a mechanismů adsorpce studovaných fenolických kyselin k desorpčním procesům.

6 ZÁVĚR

V této diplomové práci byla řešena problematika optimalizačních procesů adsorpce kyseliny ferulové na třech vybraných adsorbentech. Kyselina ferulová je bioaktivní sloučeninou přítomnou v různých rostlinných zdrojích, proto v posledních desetiletích je předmětem mnoha studií, zejména díky svým zdraví prospěšným účinkům a širokému uplatnění v různých odvětvích průmyslu. V dnešní době se celá řada podobných studií zaměřuje na izolaci a purifikaci kyseliny ferulové z potravinových zdrojů bohatých na fenolické sloučeniny. Pro provedení izolačních a purifikačních postupů je nutné nejprve zvolit vhodné adsorbenty a stanovit základní adsorpční parametry, které byly testovány v této práci. K nim hlavně patřilo stanovení pH prostředí, množství adsorbentů, kontaktního času a dalších parametrů. Na základě těchto parametrů bylo možné procesy popsat pomocí matematických modelů (adsorpční izotermy, maximální adsorpční kapacity jednotlivých sorbentů, studium kinetiky a mechanismů adsorpce), které mohou dále využity při designu provozních zařízení určených k adsorpci.

Diskutované výsledky práce potvrzují pozitivní adsorpční schopnosti všech vybraných sorbentů. S cílem vybrat vhodný materiál pro adsorpci fenolických kyselin, zejména kyseliny ferulové, byly zvoleny různé adsorbenty a detailně prostudovány jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Nejúčinnějšími sorbenty pro adsorpci kyseliny ferulové byly na základě experimentu stanoveny Amberlyst A-21 a aktivní uhlí. Slabě bazický iontoměničový Amberlyst A-21 nese terciární aminoskupinu, která zvyšuje afinitu kyseliny ferulové na jeho povrch. Vysoké adsorpční kapacity aktivního uhlí byly způsobeny heterogenním povrchem s různorodými funkčními skupinami, nesoucími hlavně záporné náboje a tím zvyšujícími afinitu kyseliny na povrchu sorbentu. Amberlyt XAD-16 vykazoval ve srovnání s výše uvedenými sorbenty nižší adsorpční účinnost, protože je nepolárním sorbentem hydrofobní povahy. Maximální adsorpční kapacity (Q_{max}) získané při konstrukci adsorpčních izoterm byly $209,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro A-21, $150,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro aktivní uhlí a $82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro XAD-16. Při porovnání výsledků experimentálních dat s testovanými izotermními modely bylo naznačeno, že nejlépe popisujícími získaná experimentální data byl Langmuirův model pro všechny tři sorbenty. Studování adsorpční kinetiky kyseliny ferulové naznačilo vhodnost pseudo-druhého kinetického modelu při stanoveném optimálním čase 50 min pro všechny sorbenty. Testování vlivu soli umožnilo pochopení chování látek v reálných systémech, které mohou být ovlivněny interferenčními síly z ostatních komponent směsi jako je sůl. Tyto znalosti lze dále využít při studiu extrakčních procesů založených na alkalické hydrolyze. Z hlediska selektivity a desorpce adsorbátu je třeba v budoucnu provést celou řadu laboratorních experimentů zaměřených na tuto problematiku. Je nutné brát v úvahu i otázku režijní ceny jednotlivých sorbentů. Dle srovnání nákupních cen sorbentů v malém měřítku Amberlyt XAD-16 má relativně vyšší cenu která se pohybuje kolem 8 000 Kč / kg, Amberlyst A-21 a aktivní uhlí mají cenu cca 4 000 Kč / kg. S ohledem na výše uvedené skutečnosti a na výsledky provedených experimentů, lze říci, že sorbenty Amberlyst A-21 a aktivní uhlí jsou vhodnými kandidáty pro další výzkum a vývoj v oblasti izolace a purifikace kyseliny ferulové z lignocelulóзовých i jiných materiálů. Mají také potenciál v dalším uplatnění v provozním měřítku.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. NAGENDRAN, Balasundram, Kalyana SUNDRAM a Samir SAMMAN. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry* [online]. 2006, **1**(99), 191-203 [cit. 2019-05-07]. DOI: doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.042. ISSN 0308-8146. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814605006242>
2. ROBBINS, Rebecca J. Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003, **51**(10), 2866–2887. DOI: 10.1021/jf026182t. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf026182t>
3. VELIŠEK, Jan a Jana HAIŠLOVÁ. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-16-9
4. DE OLIVEIRA SILVA, Eliane a Ronan BATISTA. Ferulic Acid and Naturally Occurring Compounds Bearing a Feruloyl Moiety: A Review on Their Structures, Occurrence, and Potential Health Benefits. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2017, **16**(4), 580-616. DOI: 10.1111/1541-4337.12266. ISSN 1541-4337. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1541-4337.12266>
5. MOGHADASIAN, Mohammed H. a Zhaohui ZHAO. Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. *Food Chemistry* [online]. 2008, **109**(4), 691-702 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.02.039. ISSN 0308-8146. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814608002264>
6. KUMAR, Naresh a Vikas PRUTHI. Potential applications of ferulic acid from natural sources. *Biotechnology Reports* [online]. 2014, **4**, 86-93 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.btre.2014.09.002. ISSN 2215-017X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215017X14000368>
7. GOHIL, Kashmira J., Shashank B KSHIRSAGA a Rajkumari S. SAHANE. FERULIC ACID – A COMPREHENSIVE PHARMACOLOGY OF AN IMPORTANT BIOFLAVONOID. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2012, **3**(1), 700-710. ISSN 0975-8232. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/267784999_FERULIC_ACID_-_A_COMPREHENSIVE_PHARMACOLOGY_OF_AN_IMPORTANT_BIOFLAVONOID
8. WARREN, Bryce. *Ferulic Acid: Antioxidant Properties, Uses and Potential Health Benefits*. 1. New York: Nova Science Publishers, 2014, 191 s. ISBN 978-1-63463-299-7.
9. O.B. IBITOYE a T.O. AJIBOYE. Ferulic acid potentiates the antibacterial activity of quinolone-based antibiotics against *Acinetobacter baumannii*. *Microbial Pathogenesis* [online]. 2019, **126**, 393-398 [cit. 2019-05-07]. ISSN 0882-4010. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0882401018314256>

10. MATTILA, Pirjo a Jarkko K HELSTRÖM. Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products. *Journal of Food Composition and Analysis* [online]. 2007, **20**(3-4), 152-160 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.jfca.2006.05.007. ISSN 0889-1575. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157506001050>
11. SHIRAI, Akihiro a Yu-ko YASUTOMO. Bactericidal action of ferulic acid with ultraviolet-A light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2019, **191**, 52-58 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2018.12.003. ISSN 1011-1344. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134418309886>
12. KROON, Paul A a Gary WILLIAMSON. Hydroxycinnamates in plants and food: current and future perspectives. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1999, **79**(3), 355-361. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(19990301)79:3<355::AID-JSFA255>3.0.CO;2-G. ISSN 0022-5142.
13. BENTO-SILVA, Andreia, Maria Carlota VAZ PATTO a Maria DO ROSÁRIO BRONZE. Relevance, structure and analysis of ferulic acid in maize cell wall. *Food Chemistry* [online]. 2018, **246**, 360-378 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.11.012. ISSN 0308-8146. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617318071>
14. OU, Shiyi, Yanlin LUO, Feng Xue XUE, Caihuan HUANG, Ning ZHANG a Zili LIU. Separation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography. *Journal of Food Engineering* [online]. 2007, **78**(4), 1298-1304 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.12.037. ISSN 0260-8774. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877406000458>
15. BURANOV, Anvar U. a G. MAZZA. Extraction and purification of ferulic acid from flax shives, wheat and corn bran by alkaline hydrolysis and pressurised solvents. *Food Chemistry* [online]. 2009, **115**(4), 1542-1548 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.01.059. ISSN 0308-8146. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814609001010>
16. MÍKA, Vladimír a Lubomír NEUŽIL. *Chemické inženýrství II*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 1997, 305 s. ISBN 80-7080-200-4.
17. MACHAČ, Ivan, Jiří STEJSKAL, Tomáš SÁKRA a Zdeněk VOLÁK. *Chemické inženýrství III*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1983, 215 s. ISBN (brož.).
18. BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-7080-579-X.

19. SUTEU, Daniela a Doina BILBA. Equilibrium and kinetic study of reactive dye Brilliant Red HE-3B adsorption by activated charcoal. *Acta Chimica Slovenica*. 2005, **52**(1), 73-79. ISSN 1318-0207.
20. CHAND BANSAL, Roop a Meenakshi GOYAL. *Activated Carbon Adsorption*. 1. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. ISBN 0824753445.
21. MARSH, Harry a Francisco Rodríguez REINOSO. *Activated Carbon*. 1. UK: Elsevier Science, 2006. ISBN 9780080444635.
22. SOTO, María Luisa, Andrés MOURE, Herminia DOMÍNGUEZ a Juan Carlos PARAJÓ. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* [online]. 2011, **105**(1), 1-27 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010. ISSN 0260-8774. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411000641>
23. K. VIJAYARAGHAVAN a Yeoung-Sang YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, **26**(3), 266-291 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.02.002. ISSN 0734-9750. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000177>
24. QIU, Hui, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG a Quan-xing ZHANG. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* [online]. 2009, **10**(5), 716-724 [cit. 2019-05-07]. DOI: 0.1631/jzus.A0820524. ISSN 1673-565X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1631/jzus.A0820524>
25. DO, Duong D. *Absorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. 1. London: Imperial college press, 1998. ISBN 1-86094-130-3.
26. NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. (První svazek)*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 260 s. ISBN 978-80-7080-675-3.
27. K.Y. FOO a B.H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*[online]. 2010, **156**(1), 2-10 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>
28. WORCH, Eckhard. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Online-Ausg: Berlin: De Gruyter, 2012. ISBN 978-311-0240-221.
29. MD. AHMARUZZAMAN. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2008, **143**(1-2), 48-67 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.cis.2008.07.002. ISSN 0001-8686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868608001139>
30. KLOUDA, P.. *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vydání. Ostrava:Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.

31. NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Spektrální metody studia chemických látek. Olomouc, 2011. Učební text. Univerzita Palackého v Olomouci.
32. ZÁRUBA, Kamil a kol. *Analytická chemie 2. díl*. 1. Praha: VŠCHT, 2016, 221 s. ISBN 978-80-7080-951-8.
33. HPLC Help Center: Fluidic Systems - Fluid Path Components. In: *IDEX Health & Science* [online]. Oak Harbor: IDEX Corporation, c2016 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.idex-hs.com/literature-tools/educational-materials/hplc-center/>
34. DONG, M. *Modern HPLC for Practicing Scientists*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 04-719-7309-2
35. NOVÁKOVÁ, Lucie a Michal DOUŠA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 1. vyd. Klatovy: Michal Douša, 2013. ISBN 978-80-260-4244-0
36. KAZAKEVICH, Yuri. a Rosario. LOBRUTTO. *HPLC for pharmaceutical scientists*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2007. ISBN 04-716-8162-8
37. ZÁRUBA, Kamil a kol. *Analytická chemie 1. díl*. 1. Praha: VŠCHT, 2016, 224 s. ISBN 978-80-7080-950-1.
38. *Analýza roptylu (ANOVA)* [online]. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn3/ANOVA.htm>
39. ANOVA (Analysis of Variance). In: Brandidea.com [online]. b.r. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://brandidea.com/anova.html>
40. *Amberlyst A21* [online]. Philadelphia: Rohm and Haas, 2008 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://www.hopegood.biz/upload/12744365841352.pdf>
41. *Amberlite XAD16* [online]. Philadelphia: Rohm and Haas, 2003 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://file.yizimg.com/140240/2006926132310250301258.pdf>
42. *Carbon, activated, 2mm & down* [online]. Germany: Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, 2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.alfa.com/en/catalog/010926/>
43. N.E. DÁVILA-GUZMAN, F.J. CERINO-CÓRDOVA, P.E. DIAZ-FLORES, J.R. RANGEL-MENDEZ, M.N. SÁNCHEZ-GONZÁLEZ a E. SOTO-REGALADO. Equilibrium and kinetic studies of ferulic acid adsorption by Amberlite XAD-16. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, **183**, 112-116 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.037. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015877>
44. POMPEU, Darly R., Fábio G. MOURA, Evaldo M. SILVA a Hervé ROGEZ. Equilibria, Kinetics, and Mechanisms for the Adsorption of Four Classes of Phenolic Compounds onto Synthetic Resins. *Separation Science and Technology* [online]. 2010, **45**(5), 700-709 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1080/01496390903562274. ISSN

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496390903562274>

45. GRELUK, Magdalena a Zbigniew HUBICKI. Effect of basicity of anion exchangers and number and positions of sulfonic groups of acid dyes on dyes adsorption on macroporous anion exchangers with styrenic polymer matrix. *Chemical engineering journal*. 2013, **215-216**, 731–739. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.051. ISSN 1385-8947.
46. J. RIVERA-UTRILLA a M. SÁNCHEZ-POLO. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2002, **39**(4), 319-329 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00117-0. ISSN 0926-3373. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302001170>
47. T.R. DARGAVILLE, F.N. GUERZONI, M.G. LOONEY a D.H. SOLOMON. The Adsorption of Multinuclear Phenolic Compounds on Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1996, **182**(1), 17-25 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1006/jcis.1996.0432. ISSN 0021-9797. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979796904324>
48. SANDHU, Amandeep K. a Liwei GU. Adsorption/Desorption Characteristics and Separation of Anthocyanins from Muscadine (*Vitis rotundifolia*) Juice Pomace by Use of Macroporous Adsorbent Resins. *J. Agric. Food Chem.* [online]. 2013, **61**(7), 1441-1448 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1021/jf3036148. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf3036148>
49. ÖZKAYA, Bestamin. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **129**(1-3), 158-163 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.025. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005108>
50. GRELUK, Magdalena a Zbigniew HUBICKI. Effect of basicity of anion exchangers and number and positions of sulfonic groups of acid dyes on dyes adsorption on macroporous anion exchangers with styrenic polymer matrix. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2013, **215-216**, 731-739 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.051. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712015045>
51. ALKAN, Mahir, Özkan DEMIRBAŞ a Mehmet DOĞAN. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2007, **101**(3), 388-396 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.007. ISSN 1387-1811. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106005403>
52. HALHOULI, Khalil A., Naif A. DARWISH a Naser M. AL-DHOON. Effects of pH and Inorganic Salts on the Adsorption of Phenol from Aqueous Systems on Activated

Decolorizing Charcoal. *Separation Science and Technology*. 1995, **30**(17), 3313-3324. DOI: 10.1080/01496399508013147. ISSN 1520-5754.

53. R. CAI, S.D. ARNTFIELD a J.L. CHARLTON. Structural Changes of Sinapic Acid During Alkali-Induced Air Oxidation and the Development of Colored Substances. *J Amer Oil Chem Soc*. 1999, **76**(6), 757-764. DOI: 10.1007/s11746-999-0172-6. ISSN 0003-021X. Dostupné také z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-999-0172-6>
54. M. PUTSCHÖGL, P. ZIRAK a A. PENZKOFER. Absorption and emission behaviour of trans-p-coumaric acid in aqueous solutions and some organic solvents. *Chemical Physics* [online]. 2008, **343**(1), 107-120 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.10.031. ISSN 0301-0104. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010407005198>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRÁTEK

| | |
|-------|---|
| AC | Aktivní uhlí (<i>Activated Carbon</i>) |
| ACN | Acetonitril (<i>Acetonitrile</i>) |
| ANOVA | Analýza rozptylu (<i>Analysis of variance</i>) |
| DAD | Detektor diodového pole (<i>Diode array detector</i>) |
| DNA | Deoxyribonukleová kyselina (<i>Deoxyribonucleic acid</i>) |
| EDA | Elektron donor akceptor (<i>Electron donor acceptor</i>) |
| ESA | Účinné plochy (<i>Effective surface area</i>) |
| FA | Kyselina ferulová (<i>Ferulic acid</i>) |
| FCH | Fakulta chemická |
| GAC | Granulované aktivní uhlí (<i>Granular activated carbon</i>) |
| GRAS | Všeobecně považovaný za bezpečný (<i>Generally recognized as safe</i>) |
| HPLC | Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (<i>High performance liquid chromatography</i>) |
| LOD | Mez detekce (<i>Limit of detection</i>) |
| MIP | Molekulově imprintované polymery (<i>Molecularly imprinted polymer</i>) |
| MF | Mobilní fáze |
| MS | Hmotnostní spektrometrie (<i>Mass spectrometry</i>) |
| NADPH | Nikotinamidadeninukleotidfosfát (<i>Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate</i>) |
| NMR | Spektroskopie nukleární magnetické resonance (<i>Nuclear magnetic resonance</i>) |
| NP-LC | Kapalinová chromatografie s normálními fázemi (<i>Normal-phase liquid chromatography</i>) |
| PAC | Práškové aktivní uhlíky (<i>Powdered activated carbon</i>) |

| | |
|--------|---|
| PAL | Fenylalanin amoniaklyáza (<i>Phenylalanine ammonia-lyase</i>) |
| ROS | Reaktivní formy kyslíku (<i>Reactive oxygen species</i>) |
| RP-LC | Kapalinová chromatografie s obrácenými fázemi (<i>Reversed-phase liquid chromatography</i>) |
| SAM | S-adenosyl-L-methionin (<i>S-adenosyl-L-methionine</i>) |
| SDVB | Styren-divinylbenzen (<i>Styrene-divinylbenzene</i>) |
| SF | Stacionární fáze |
| TAL | Tyrosin amoniaklyáza (<i>Tyrosine ammonia-lyase</i>) |
| THF | Tetrahydrofuran |
| UV-VIS | Ultrafialovo-viditelná spektroskopie (<i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i>) |
| ÚCHPBT | Ústav chemie potravin a biotechnologií |
| VUT | Vysoké učení technické |