

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Jakub Křikala



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

**STUDIUM VYUŽITÍ ODPADNÍHO MATERIÁLU
Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU PRO
ODSTRAŇOVÁNÍ KOVŮ Z ODPADNÍCH VOD**

STUDY OF UTILIZATION OF WASTE MATERIAL FROM THE FOOD INDUSTRY FOR
THE REMOVAL OF METALS FROM WASTE WATERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Křikala

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK1019/2015** Akademický rok: **2015/2016**
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student(ka): **Jakub Křikala**
Studijní program: Chemie a technologie potravin (B2901)
Studijní obor: Biotechnologie (2810R001)
Vedoucí práce **doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Studium využití odpadního materiálu z potravinářského průmyslu pro odstraňování kovů z odpadních vod

Zadání bakalářské práce:

- 1) vypracování literární rešerše k tématu
- 2) navržení experimentu /adsorpce/
- 3) optimalizace podmínek adsorpce
- 4) provedení experimentů s vybraným odpadním materiálem a roztoky kovů
- 5) konstrukce adsorpční izotermy
- 6) vyhodnocení naměřených výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jakub Křikala
Student(ka)

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této bakalářské práci je diskutováno potenciální využití matolin z výroby vína pro odstraňování kovů z odpadních vod. Matoliny tvořené směsí třepin, slupek a semen byly bez jakéhokoliv předchozího chemického ošetření zhomogenizovány a propláchnuty destilovanou vodou za účelem odstranění rozpustných nečistot. Analýzou upraveného materiálu pomocí IČ spektrometrie byly charakterizovány hlavní funkční skupiny odpovědné za adsorpci kovových iontů. Experimentální část této práce spočívala ve stanovení optimální hodnoty pH pro adsorpci mědi a maximálních adsorpčních kapacit použitého materiálu při průtokové a vsádkové metodě. Ze zjištěných výsledků vyplývá, že měď z roztoku adsorbuje na matoliny nejlépe v rozmezí pH 3 – 4. Maximální adsorpční kapacity byly vypočítány z Langmuirova modelu adsorpční izotermy a činily $0,2604 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu při průtokové metodě a $1,2462 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu po 30 minutách adsorpce vsádkovou metodou. Dále bylo experimentálně prokázáno, že adsorpce mědi závisí kromě pH také na počáteční koncentraci mědi v roztoku, kontaktním čase a dalších parametrech, jejichž optimalizací by bylo dosaženo větší adsorpční kapacity použitého materiálu. Výsledky této práce dokazují, že matoliny z výroby vína mají dobrý potenciál pro odstraňování kovů z odpadních vod.

ABSTRACT

In this bachelor thesis is discussed the potential use of the marc from the wine production for the removal of metals from wastewaters. Marc containing stems, peels and seeds without any prior chemical treatment were homogenized and rinsed with distilled water to remove soluble impurities. IR spectrometry was used for characterization of the major functional groups responsible for the adsorption of metal ions. The experimental part of this work consisted of the assessment of the optional pH value for adsorption of copper and the maximum adsorption capacity of the used material in column and batch method. The results show that the optional pH values for adsorption of copper were in the range pH 3 – 4. Maximum adsorption capacity were calculated from adsorption isotherms by applying the Langmuir model and found to be $0,2604 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu at a column method and $1,2462 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Cu after 30 minutes the batch adsorption method. Further, it was experimentally demonstrated that the adsorption of copper in addition to the pH depends also on the initial copper concentration in the solution, contact time and other parameters whose optimization would achieve greater adsorption capacity of the referred material. The results indicate that the marc from the wine production have good potential for removing metals from wastewaters by adsorption.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kovy, adsorpce, měď, odpadní voda, matoliny, polyfenoly, Langmuirova izoterma

KEYWORDS

Metals, adsorption, copper, wastewater, marc, polyphenolic compounds, Langmuir isotherm

KŘÍKALA, J. *Studium využití odpadního materiálu z potravinářského průmyslu pro odstraňování kovů z odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 59 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat zejména panu doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za odborné vedení práce a čas pro diskuze o řešené problematice, dále panu Ing. Jaromíru Pořízkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky k prováděným experimentům a v neposlední řadě děkuji také všem kolegům za konstruktivní přístup při řešení dalších problémů týkajících se této práce.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Obecná charakteristika vybraných kovů	8
2.1.1 Měď	9
2.1.2 Kadmium	10
2.1.3 Chrom	10
2.1.4 Rtuť	11
2.1.5 Nikl	11
2.1.6 Olovo	12
2.1.7 Zinek	12
2.2 Metody odstraňování kovů z odpadních vod	12
2.2.1 Fyzikálně-chemické procesy	13
2.2.1.1 Sedimentace	13
2.2.1.2 Filtrace	14
2.2.1.3 Čiření	14
2.2.1.4 Iontová výměna	15
2.2.1.5 Membránové procesy	16
2.2.1.6 Adsorpce	17
2.2.1.7 Redoxní reakce	18
2.3 Spektrometrické metody analýzy adsorbovaného množství kovů	19
2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie	19
2.3.2 Atomová emisní spektrometrie	20
2.3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie	20
2.3.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	20
2.3.4.1 Zavádění vzorku do výboje	22
2.3.4.2 Zdroj plazmatu	23
2.3.4.3 Optický systém	25
2.3.4.4 Detekce	25
2.3.4.5 Interference	26
2.4 Odpady z potravinářského průmyslu jako adsorbenty kovů z odpadních vod	27
2.4.1 Čajový odpad	27
2.4.2 Odpad z výroby vína	29
2.4.3 Odpad z výroby kávy	33
2.4.4 Další využitelné odpady	36
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
3.1 Laboratorní vybavení	37
3.1.1 Chemikálie	37

3.1.2	Pomůcky a přístroje.....	37
3.2	Charakteristika materiálu.....	37
3.3	Příprava adsorbentu	37
3.4	Příprava roztoků	38
3.4.1	Příprava roztoků pro úpravu pH.....	38
3.4.2	Příprava standardních roztoků mědi.....	39
3.4.3	Příprava zásobních roztoků mědi	39
3.4.3.1	Příprava zásobních roztoků mědi pro stanovení optimálního pH.....	39
3.4.3.2	Příprava zásobních roztoků mědi pro adsorpční experimenty.....	40
3.5	Stanovení optimálního pH pro adsorpci	40
3.6	Experimentální stanovení adsorpční izotermy	40
3.6.1	Průtoková metoda.....	40
3.6.2	Vsádková metoda	40
3.7	Analýza adsorbovaného množství mědi	41
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	42
4.1	Charakteristika adsorbentu	42
4.2	Vliv pH roztoku	42
4.3	Vliv počáteční koncentrace roztoku	44
4.4	Vliv kontaktního času.....	46
4.5	Adsorpční izotermy	46
4.5.1	Průtoková metoda.....	47
4.5.2	Vsádková metoda	47
4.6	Porovnání zjištěných výsledků s dalšími studii a jinými adsorbenty	51
5.	ZÁVĚR.....	53
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	54
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	59

1. ÚVOD

Voda je chemická sloučenina vodíku a kyslíku, která se vyskytuje ve všech fyzikálních skupenstvích. Je to nejrozšířenější látka na Zemi, která pokrývá více než 2/3 zemského povrchu. Jde o obnovitelný zdroj biosféry neustále kolující v hydrologickém cyklu, který nemůže být prakticky vyčerpán. Voda je prakticky jediným univerzálním přírodním rozpouštědlem, což dokládá její nezbytnost při vzniku a vývoji života. V živých organismech plní voda řadu biologických funkcí – transportní, vylučovací, termoregulační aj. Ve vodném prostředí probíhají taktéž metabolické procesy organismů a mnoho dalších chemických reakcí, což dokazuje, že voda je základ života. V posledních letech jsou však povrchové vody znečišťovány rozvojem průmyslu a lidskou činností, což má obrovský dopad na křehkou stabilitu ekosystémů a v neposlední řadě i na zdraví člověka.

Velký význam ve znečištění povrchových vod mají mimo jiné kovy, jejichž koncentrace v odpadních vodách se s rozvojem průmyslu neustále zvyšuje. Problémem je, že na rozdíl od odpadu organického původu nepodléhají kovy přirozené chemické degradaci, a některé z nich dokonce mohou za jistých podmínek vstupovat do vazeb s organickými látkami, čímž se významně mění jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Většina organokovů také vykazuje mnohem vyšší míru toxicity než příslušné kovy ve formě neutrálního atomu nebo iontu a v případě úniku mohou způsobit rozsáhlé přírodní katastrofy (např. alkylované sloučeniny rtuti). Mezi nejproblematictější kovy v odpadních vodách patří chrom, kadmium, olovo, rtuť, měď, nikl a zinek.

S rostoucím znečištěním zdrojů povrchové vody a produkcí průmyslových odpadních vod se neustále vyvíjí a optimalizují metody jejich čištění. Odstraňování kovů z vod běžnými fyzikálními a chemickými metodami je však velmi náročné po technické i ekonomické stránce, proto se dnes zaměřuje pozornost na možné využití biomasy, popř. dalších látek, při odstraňování kovů z odpadních vod adsorpcí. Produkce odpadu z potravinářského průmyslu se každým rokem zvyšuje a možnosti jeho využití či likvidace jsou často omezené. Každý druh produkované biomasy má navíc specifickou biologickou strukturu a chemické složení, čehož lze využít při hledání vhodných sorbentů pro efektivní čištění odpadních vod. Protože po technické a finanční stránce je tato metoda čištění odpadních vod nenáročná, a v mnoha studiích již byla také prokázána účinnost adsorpce kovů na různé odpadní materiály z potravinářského průmyslu, lze uvažovat o jejím budoucím globálním využití.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Obecná charakteristika vybraných kovů

Největšími polutanty v odpadních vodách jsou chrom, nikl, měď, zinek, kadmium a rtuť, které patří mezi přechodné kovy, a olovo, které je kovem nepřechodným. Přechodné kovy (nebo také *d*-prvky) jsou nejpočetnější skupinou prvků v periodickém systému. Název “přechodné kovy” původně vycházel z předpokladu, že jejich chemické vlastnosti byly přechodem mezi vlastnostmi *s*- a *p*-prvků. Dnes se přechodnými kovy nazývají prvky, které mají neúplně obsazený valenční *d*-orbital buď ve formě neutrálního atomu, nebo jeho iontu. Mezi *d*-prvky jsou řazeny také prvky 12. skupiny, i když dle této definice nepatří mezi přechodné kovy [1].

Přechodné kovy se ve volné přírodě převážně vyskytují v minerálech (Tab. 2.1), ze kterých jsou většinou izolovány chemickými procesy na bázi oxidačně-redukčních reakcí. Jejich základní charakteristikou je kovová vazba, která vzniká delokalizací vazebných elektronů mezi všemi zúčastněnými atomy. Díky její přítomnosti získávají tyto prvky jedinečné fyzikální vlastnosti (např. kujnost, tažnost, vodivost), na kterých jsou založeny výrobní procesy mnoha průmyslových odvětví [1]. Dalšími společnými vlastnostmi těchto kovů jsou vysoká hustota a teploty tání a varu, vyjma prvků 12. skupiny, jejichž kritické teploty dosahují hodnot pod 1 000 °C (teplota tání rtuti je dokonce pod bodem mrazu). Všechny kovy ochotně tvoří binární, popř. komplexní sloučeniny, které jsou často sytě zbarvené, což je způsobeno excitací valenčních elektronů spojenou s absorpcí viditelného světla [2].

Tabulka 2.1 Přírodní výskyt vybraných kovů v minerálech [3]

Kov	Minerál	Chemický vzorec	Kov	Minerál	Chemický vzorec
Měď	Azurit	$\text{Cu}_3[\text{OH} \text{CO}_3]_2$	Nikl	Annabergit	$\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Bornit	Cu_5FeS_4		Gersdorffit	NiAsS
	Chalkosin	Cu_2S		Chloantit	$(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_3$
	Chalkopyrit	CuFeS_2		Millerit	NiS
	Kuprit	Cu_2O		Nikelin	NiAs
	Malachit	$\text{Cu}_2[(\text{OH})_2 \text{CO}_3]$		Ullmanit	NiSbS
Chrom	Chromit	$(\text{Fe}, \text{Mg}) \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$	Olovo	Anglesit	PbSO_4
	Krokoit	PbCrO_4		Cerusit	PbCO_3
	Uvarovit	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$		Galenit	PbS
Rtuť	Cinabarit	HgS	Zinek	Sfalerit	ZnS
	Coloradoid	HgTe		Willemit	$\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$
	Livingstonit	HgSb_4S_8		Zinkit	ZnO

*) Pozn.: Kadmium se vyskytuje v rudách s obsahem zinku a niklu.

Zdrojem kontaminace životního prostředí kovy je především jejich výroba, která je často komplikována skutečností, že obsah některých kovů v rudách je velice nízký. Izolace čistých

kovů z polymetalických rud je tak technologicky velmi náročným procesem, během kterého se v meziproduktech a odpadech koncentrují další uvolněné kovové prvky a jejich sloučeniny, které pak mohou unikat do biosféry. Zdrojem znečištění vod při výrobě kovů jsou především mokré procesy loužení. Odpadní vody z těchto procesů pak slouží jako transportní médium, kterým se kovy snadno dostávají do životního prostředí a snadno mohou kontaminovat např. zdroje pitné vody. K sekundární kontaminaci ovšem může dojít i při čištění odpadních vod, neboť sedimentované kaly se často využívají jako hnojiva, jejichž nadměrné nebo nevhodné používání může zvýšit riziko průniku kovů do půdy a rostlin, kde se kumulují a následně se dostávají do potravinového řetězce člověka [4]. Hodnoty přípustného znečištění odpadních vod konkrétními látkami v jednotlivých průmyslových oborech (Tab. 2.2) a náležitosti týkající se vypouštění odpadních vod do vod povrchových a kanalizací jsou součástí Legislativy České Republiky [5].

Tabulka 2.2 Přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody z vybraných průmyslových odvětví [5]

Kov	Povrchová úprava kovů [mg.l ⁻¹]	Elektrotechnická výroba [mg.l ⁻¹]	Úprava odpadů [mg.l ⁻¹]
Měď ¹⁾	0,5	0,5	0,5
Kadmium	0,2	0,2	0,05
Chrom	0,5/0,1 ¹⁾	0,5/0,1 ¹⁾	0,5
Rtuť ¹⁾	0,05	0,05	0,03
Nikl	0,8	0,5	0,5
Olovo	0,5	0,5	0,2
Zinek	2	2	1,5

¹⁾ první hodnota stanovuje přípustný obsah celkového Cr, druhá hodnota stanovuje obsah Cr(VI)

V odborné literatuře se stále můžeme setkat s termínem “těžké kovy” označujícím skupinu toxických *d*- a *p*-prvků. Tento termín byl poprvé použit v roce 1936 Nielsem Bjerrumem pro kovy s hustotou větší než 7 g.cm⁻³, ovšem tato mez byla následně v mnoha publikacích modifikována. S postupem času byly formulovány další definice “těžkých kovů” založené na jejich relativní atomové hmotnosti, chemických nebo toxických vlastnostech a dalších kritériích. Žádná z nich však nedokázala jasně definovat skupinu konkrétních prvků, navíc některé varianty byly až absurdní (např. zařazení hořčíku mezi "těžké kovy"). Dnes se pod pojmem "těžké kovy" rozumí kovy s toxickými účinky o hustotě vyšší než hustota železa, avšak stále chybí přesná odborná definice [6].

2.1.1 Měď¹⁾

Měď (Cu) je prvkem 11. skupiny PSP. Jde o načervenalý lesklý kov, který ve velmi tenkých fóliích prosvítá zelenomodře. Čistá měď je měkká, tažná, snadno se svařuje a tváří za tepla

i studena. Vyznačuje se vysokou tepelnou a elektrickou vodivostí, čehož se využívá např. při výrobě elektrických vodičů, integrovaných obvodů nebo chladičů [7]. V přírodě se měď může vyskytovat jako čistý kov nebo v rudách (Tab. 2.1), ze kterých je získávána suchou cestou (tavením) nebo mokrou cestou (loužením s následnou cementací, elektrolýzou) [4].

Z biologického hlediska je měď významným biogenním prvkem, který se uplatňuje při krvetvorbě a je součástí důležitých enzymatických systémů. Přestože měď nepatří mezi významné toxické prvky, při dlouhodobé expozici může dojít k akutní otravě rozpustnými solemi obsahujícími Cu^{2+} ionty, která může v některých případech vést až k poškození ledvin a jater, kde se měď přednostně ukládá [4].

Kontaminace vody mědí je způsobena především slévárenským průmyslem a odpadem z galvanoven. Běžným postupem odstraňování mědi z odpadních vod je srážení vápnem při zásaditém pH nebo sirovodíkem a následná filtrace oddělených kalů. Mezi další metody patří např. odpařování, elektrolýza nebo adsorbce na přírodní či umělé sorbenty [7].

2.1.2 Kadmium

Kadmium (Cd) je prvkem 12. skupiny PSP. Jde o stříbrobílý, lesklý a měkký kov s nízkým bodem tání i varu [7]. V přírodě se vyskytuje v rudách společně se zinkem nebo niklem. Kadmium se využívá při výrobě barevných pigmentů, jako součást elektrod v alkalických akumulátorech a pro svou schopnost zlepšovat mechanochemické vlastnosti dalších kovů je přidáváno do slitin [4].

Soli kadmia jsou silně toxické již při malých dávkách a při vyšších expozicích končí otrava rychlou smrtí. Charakteristickými projevy chronické otravy je zlaté zbarvení zubů a pleti, ztráta čichu a změněný metabolismus vápníku, při kterém dochází k osteomalaci kombinované s osteoporózou. Sloučeniny dvojmocného kadmia jsou prokázané karcinogeny, chlorid a síran kademnatý navíc vykazují i teratogenní účinky [4].

Ke kontaminaci pitné vody kadmiem dochází většinou v pozinkovaných, popř. plastových trubkách, při jejichž výrobě se používají kademnaté soli jako stabilizátory. Odpadní vody obsahující kadmium pocházejí především z galvanoven a výroby Ni-Cd akumulátorů. Kadmium z kalů a říčních sedimentů je většinou odstraňováno sedimentací, filtracei nebo použitím kalolisů, zatímco při čištění odpadních vod se obvykle využívá srážecí flotace, elektrolýza nebo adsorbce na pevné sorbenty. Speciální metodou je biosorbce založená na schopnosti některých bakterií, kvasinek a řas kumulovat kadmium z vodných roztoků, jejíž účinnost činí až 97 % [7].

2.1.3 Chrom

Chrom (Cr) je prvkem 6. skupiny PSP. Jedná se o bílý, lesklý kov, který se vyznačuje velkou tvrdostí a vysokými teplotami tání a varu [7]. V přírodě se vyskytuje výhradně ve sloučeninách (Tab. 2.1), z nichž je z hlediska průmyslové produkce nejvýznamnější chromit, který je výchozí látkou pro výrobu kovového chromu nebo jeho sodných solí. Mezi hlavní spotřebitele chromu patří metalurgický průmysl a výroba chromových pigmentů [4].

Toxicita chromu závisí na jeho mocenství. Trojmocný chrom je biogenní prvek hrající významnou úlohu v metabolismu inzulínu a různých enzymatických procesech, zatímco forma Cr^{6+} je silným oxidačním činidlem s vysokou toxicitou. Mezi charakteristická onemocnění způsobená šestimocným chromem patří chromové vředy, dermatitida a perforace

nosní přepážky. Chromany a dichromany jsou zároveň prokázané karcinogenní látky způsobující především rakovinu plic [4].

Odpadní vody obsahující chrom pocházejí především z galvanoven, koželužen a chladicích systémů, ve kterých jsou sloučeniny chromu používány jako antikoroziční přísady. Šestimocný chrom je ve vodné prostředí dobře rozpustný, proto je třeba jej neprve zredukovat na trojmocnou formu, kterou lze vysrážet ve formě $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Redukce Cr^{6+} probíhá nejčastěji působením sirných sloučenin při kyselém pH. Při čištění odpadních vod se využívá též feritový proces, který spočívá v přidavku FeSO_4 , úpravě pH na 9 – 11, ohřevu párou na 65 °C a oxidaci vzduchem. Výsledná černá sraženina obsahující téměř všechny přítomné těžké kovy může být použita k výrobě magnetických materiálů [7].

2.1.4 Rtuť

Rtuť (Hg) je prvkem 12. skupiny PSP. Je to stříbrolesklý kov, který se při pokojové teplotě vyskytuje v kapalném skupenství. Vyznačuje se vysokou tepelnou roztažností a s většinou kovů tvoří amalgámy, čehož se využívá např. ve stomatologii nebo analytické chemii [7]. V přírodě se rtuť vyskytuje převážně ve formě sulfidů v horninách (Tab. 2.1). Vyrábí se nejčastěji pražením cinabaritu (rumělky), při kterém jsou jímány zkondenzované páry rtuti. Nejvíce se rtuť používá v elektrochemii a při výrobě elektrických zařízení [4].

Rtuť je vysoce toxická ve všech svých podobách. Podle toxicity se řadí mezi protoplazmatické jedy vyvolávající denaturaci bílkovin v buňkách. Při akutní otravě parami nebo anorganickými sloučeninami dochází k těžkému poškození plic, ledvin a CNS [7]. Obzvláště nebezpečné jsou organické sloučeniny rtuti, především methylртуť, které vznikají z elementární rtuti např. působením vodních bakterií. Vzniklé organokovy se akumulují ve tkáních živočichů, odkud pak vstupují do potravinového řetězce člověka [4].

Nejvyšší riziko kontaminace vody rtutí hrozí v okolí chemických závodů, avšak nelze zanedbat ani množství rtuti uvolněné do kanalizace ze zubních ordinací v podobě amalgámů [8]. Mezi běžné postupy odstraňování rtuti z odpadních vod patří srážení na HgS , sorpce nebo feritový proces. Vysoce účinný je postup kombinující koagulaci pomocí FeCl_3 , magnetické očkování Fe_3O_4 a vysokogradientní magnetickou filtraci, jehož účinnost činí až 99,98 % [7].

2.1.5 Nikl

Nikl (Ni) je prvkem 10. skupiny PSP. Je to stříbrobílý, silně lesklý kov, který se vyznačuje dobrou kujností a tažností [7]. V přírodě se vyskytuje převážně ve formě sulfidů a křemičitanů (Tab. 2.1) Kvůli jeho nízkému obsahu v rudách kombinuje výrobní technologie nejprve pyrometalurgické postupy s hydrometalurgickými a konečný elektrolytický proces poskytuje kov o vysoké čistotě. Většina produkce niklu se používá k legování ocelí, výrobě slitin a elektrolytickému pokovování [4].

Sloučeniny niklu se vyznačují nízkou akutní a střední chronickou toxicitou, s výjimkou $\text{Ni}(\text{CO})_4$, který je krajně nebezpečný karcinogen. Jeho působením také dochází k omezení až zástavě dýchacích pohybů, což může vyústit v poškození mozku, eventuálně smrt [4].

Nikl nepatří mezi závažné kontaminanty povrchových vod. Ve zvýšené koncentraci se nachází především v odpadních vodách z textilního průmyslu nebo z hydrometalurgických procesů nutných k úpravě surových rud. Z odpadních vod bývá nejčastěji odstraňován vysrážením vápnem při pH 10 nebo flokulací pomocí alkalických polysulfidů [7].

2.1.6 Olovo

Olovo (Pb) je prvkem 14. skupiny PSP. Jde o modrobílý, na čerstvém řezu lesklý kov, který se vyznačuje dobrou tažností [7]. V přírodě se olovo vyskytuje převážně v rudách (Tab. 2.1), ze kterých je obvykle získáváno procesem zahrnujícím koncentrování, slinování, redukcí a přečišťování. Nejvíce olova se spotřebuje jako přísady při výrobě baterií, slitin nebo alkylsloučenin, které se používají jako antidetonační přísady do benzínu [4].

Olovo je toxický kov, který se snadno kumuluje zejména v kostech. Velmi ochotně se váže na -SH skupiny enzymů a zasahuje do metabolických či imunitních procesů. Při těžkých intoxikacích olovem může dojít k obrně periferních nervů, mozkovým poruchám a poškození kostní dřeně [4].

Z odpadních vod se olovo většinou odstraňuje vysrážením vápnem a následnou sedimentací či filtrací. Organické sloučeniny olova se účinně likvidují působením ozónu při mírně zásaditém pH. Mezi další procesy odstraňování olova z odpadních vod patří flokulace na polysulfid vápenatý, adsorpce (nejúčinnější je adsorpce na popílek upravený cheláty) nebo biosorpce na granule z neživých bakterií a řas [7].

2.1.7 Zinek

Zinek je prvkem 12. skupiny PSP. Je to šedobílý kov se silným leskem, který lze snadno tavit a dobře slévat. Vyznačuje se velkou křehkostí vyjma teplotního rozmezí 100 – 150 °C, ve kterém se stává tažným [7]. Zinek se v přírodě převážně vyskytuje v rudách (Tab. 2.1), ze kterých je izolován tavením. Pro své antikorozivní vlastnosti se v průmyslu využívá k pozinkování železných plechů nebo při výrobě slitin. Jako zinková běloba se také používá při výrobě barev [4].

Zinek je biogenní prvek nezbytný pro správnou funkci enzymů, syntézu bílkovin a transport a využití glukosy v organismu. Deficit zinku má za následek špatné hojení ran a opožděný pohlavní vývoj. Vyšší koncentrace zinečnatých solí působí tlumivě na CNS a při větších expozicích může dojít až k obrně [4].

Zinek se v odpadních vodách sráží pomocí Ca(OH)_2 nebo CaSO_4 , popř. sirovodíkem při kyselém pH. Z dalších postupů jsou používány ionexy (při nízkých koncentracích Zn^{2+}), cementace, sorpce, termické metody, elektrolýza a membránové procesy [7].

2.2 Metody odstraňování kovů z odpadních vod

Odpadní vody tvoří unikátní homogenní disperzní systémy, jejichž chemické složení závisí na vnějších i vnitřních podmínkách. Významným parametrem odpadních vod je jejich teplota, neboť s jejím zvyšováním roste i rozpustnost kyslíku a rychlost biochemických reakcí [9]. Může také docházet ke změně formy výskytu daných kovů, čímž se mohou změnit jejich chemické, fyzikální a toxikologické vlastnosti. Z těchto důvodů je vhodné zvolit pro každý typ odpadní vody optimální metodu odstranění daného kovu na základě posouzení celkového složení vody, vlastností kovu v daných podmínkách a také ekonomie provozu.

V průmyslových odvětvích se k čištění odpadních vod běžně používají několikastupňové metody založené na fyzikálních a chemických procesech. Mnohem častěji se však začínají objevovat také technologické postupy založené na využití mikroflóry, jejichž podstatou je tvorba biologického kalu s vysokými sorpčními účinky (Tab. 2.3). Nespornou výhodou této

metody je schopnost bakterií metabolizovat za vhodných podmínek zároveň další látky, jako je například oxidace amoniaku na dusitany a dusičnany působením nitrifikačních bakterií v aerobních podmínkách [9].

Tabulka 2.3 Biosorpce vybraných kovů v populacích kmene *Saccharomyces Cerevisiae* W303 [10]

Kov	Oblast sorpce	Kmen p416-GFI [mg.g ⁻¹]	Kmen p416-αS [mg.g ⁻¹]	Kmen p1αS-PC2 [mg.l ⁻¹]
Kadmium	BS ¹⁾	0,100 ± 0,009	0,10 ± 0,01	0,130 ± 0,008
	ICP ²⁾	0,030 ± 0,005	0,01 ± 0,00	0,010 1 ± 0,000 3
	S ³⁾	3,0 ± 0,7	2,99 ± 0,02	3,0 ± 0,4
Zinek	BS	0,19 ± 0,02	0,26 ± 0,03	0,35 ± 0,02
	ICP	0,29 ± 0,03	0,48 ± 0,04	0,47 ± 0,03
	S	30 ± 3	29,1 ± 1,8	33 ± 2
Níkl	BS	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,061 ± 0,005
	ICP	0,24 ± 0,02	0,181 ± 0,005	0,16 ± 0,02
	S	23,0 ± 0,5	29 ± 4	28 ± 4

¹⁾ buněčná stěna, ²⁾ intracelulární prostor, ³⁾ bezbuněčný filtrát

2.2.1 Fyzikálně-chemické procesy

2.2.1.1 Sedimentace

Sedimentace je proces rozdělování suspenze založený na rovnováze sil působících na částice v klidné kapalině – síla gravitační, vztlaková (dle Archimédova zákona) a tření odporem prostředí. Výsledná síla se vypočítá dle vztahu (2.1)

$$F = F_g - F_v - F_r = V_s \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_k) - F_r, \quad (2.1)$$

kde V_s je objem suspendované částice, ρ_s je hustota suspendované částice a ρ_k je hustota kapaliny v suspenzi. Podle výslednice působících sil částice v kapalině sedimentuje (hustota částice je vyšší než hustota kapaliny) nebo flotuje. Rychlost usazování pevných částic v kapalině závisí na jejich hustotě, objemu a tvaru [9].

Sedimentace je zásadním procesem při několikasťupňovém čištění odpadních vod. Nejčastěji je využívána k odlučování a následnému odstranění kalů vzniklých při srážecích nebo čiricích procesech od kapaliny. K čištění odpadních vod se nejčastěji používají kruhové usazovací nádrže (tzv. Dorrovy usazovákky). Pro správnou funkci sedimentačních nádrží je třeba zajistit laminární průtok vody, rovnoměrný odtok po celé délce nádrže a pravidelné odkalování, aby nedošlo k zahnívání nebo zahuštění kalu [9].

2.2.1.2 Filtrace

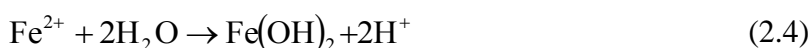
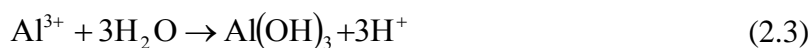
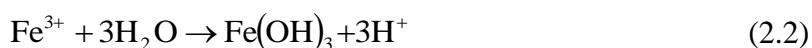
Filtrace je nejpoužívanější technologický proces při úpravě odpadních vod. Upravovaná voda prochází zrnitým nebo porézním materiálem, ve kterém dochází k zachycování částic nerozpuštěných látek určité velikosti. Filtrační metody fungují na principu mechanického cezení, adsorpce působením van der Waalsových či coulombovských sil, chemického působení filtrační vrstvy u aktivních materiálů nebo na základě biologického působení mikroorganismů. Při čištění odpadních vod se častěji využívá objemová filtrace přes vrstvu zrnitého materiálu, při níž se z vody odstraňují částice o velikosti větší než je velikost zrn filtrační náplně [11].

Při odstraňování kovů z odpadních vod jsou nejúčinnější tzv. rychlofiltry, které jsou zároveň nejpoužívanější filtrační technologií ve vodárenství. Mechanismus rychlé filtrace spočívá v zachycování suspendovaných částin na povrchu pískových zrn působením adhezních sil, které musí být větší než tečné síly způsobené prouděním okolní vody. Na opačném principu funguje propírání filtrační náplně, kdy se vlivem silnějších tečných sil způsobených proudem vody nebo vzduchu odtrhávají suspenze z povrchu zrn. Podle režimu proudění se rychlofiltry dělí na otevřené (gravitační) a tlakové filtry [11]. Filtračním materiálem otevřených filtrů je obvykle písek, méně často pak aktivní uhlí nebo jiný anorganický materiál. Používají se zejména při úpravě pitné vody, avšak bývají také zařazovány jako poslední stupeň při úpravě odpadních vod s obsahem těžkých kovů (Zn, Ni, Cu, Pb, Cr), jejichž koncentrace se ve vyčištěné vodě pohybuje v rozmezí 0,2 – 0,5 mg.l⁻¹. Mnohem širší průmyslové využití mají tlakové rychlofiltry, které jsou někdy jsou navrhovány přímo pro dvouvrstevnou filtraci, kdy horní vrstva je z hrubšího materiálu o nižší hustotě a dolní vrstva obsahuje jemnější náplň o nižší hustotě. Tlakové rychlofiltry se používají při čištění chladících okruhů, pro odstranění hydroxidů kovů po čiření či sedimentaci a pro koagulační filtraci [9].

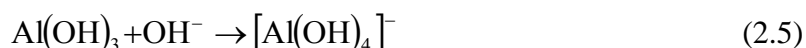
2.2.1.3 Čiření

Čiření je proces používaný pro odstranění koloidních částic a jemných suspenzí z vody. Chemická podstata čiření spočívá v přidavku koagulantů, které po reakci s vodou poskytují hydroxidy, na jejichž povrch se adsorbují ionty. Koagulace probíhá převážně působením coulombovských nebo van der Waalsových sil [11]. Aglomeraci koloidních částic objemnějších struktur lze urychlit přidávkou flokulantů, což jsou látky podporující tvorbu sedimentujících vloček. Agregáty vzniklé koagulací lze následně separovat sedimentací a filtrací [9].

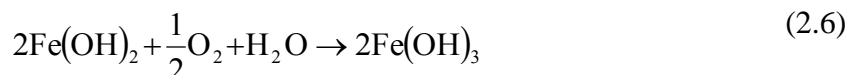
Nejčastěji se při čiření používají anorganické koagulanty na bázi trojmocného hliníku a dvojmocného či trojmocného železa (Tab. 2.4). Jejich přidávkou do vody dochází k hydrolyze za tvorby příslušných hydroxidů dle rovnic (2.2), (2.3) a (2.4):



Tvorba hydroxidů závisí na pH vody. Pro srážení hydroxidů železa je optimální pH 5, pro srážení hydroxidu hlinitého je třeba upravit pH do rozmezí 6,0 – 7,4. Při překročení horní hodnoty dochází k rozpuštění sraženiny Al(OH)_3 a tvorbě rozpustného komplexu $[\text{Al(OH)}_4]^-$ dle rovnice (2.5):



Při použití železnaté soli ke koagulaci se ve vodě sráží hydroxid železnatý, který je však nestálý a snadno se oxiduje vzdušným kyslíkem na hydroxid železitý dle rovnice (2.6). Aby došlo k dokonalé reakci, je vhodné směs po dávkování koagulantu intenzivně provzdušnit [9].



Z rovnic (2.2), (2.3) a (2.4) vyplývá, že při hydrolyze koagulačních solí se uvolňují ionty H^+ , které okyselují roztok. Není-li KNK dostatečně velká (např. přítomnost iontů HCO_3^-), může dojít k tak velkému poklesu pH, že se zastaví koagulační proces. V takovém případě musí být do roztoku přidány zásady neutralizující volné H^+ ionty, např. Ca(OH)_2 , NaOH nebo Na_2CO_3 [9].

Tabulka 2.4 *Nejběžnější anorganické koagulanty [11]*

Koagulanty na bázi hliníku		Koagulanty na bázi železa	
Síran hlinitý	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Síran železitý	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Chlorid hlinitý	AlCl_3	Chlorid železitý	FeCl_3
Hlinitan sodný	NaAlO_2	Síran železnatý	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hlinité polymery	$\text{Al}_n(\text{OH})_q^{r+}$	Cl-síran železitý	$\text{FeClSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Při čiření se používají také organické syntetické koagulanty. Jsou to sloučeniny kationtového charakteru o relativní molekulové hmotnosti řádově $10^4 - 10^5$ a k dispozici jsou jen ve vodných roztocích. Často se používají v kombinaci s anorganickými flokulanty, jejichž dávky snižují o 40 – 50 %. Mezi nejběžnější typy organických flokulantů patří melaminformaldehydové a epichlorhydrindimethylaminové polymery [9].

Při čištění průmyslových odpadních vod se čiření využívá především pro zpracování vod z textilního průmyslu a z výroby celulosy a papíru. Těžké kovy jsou v odpadních vodách z textilního průmyslu vázány především v organických komplexech, proto je nutné je nejprve vhodnými flokulanty převést na nerozpustné sloučeniny. Kovy v iontové formě se odstraňují běžnou koagulací [9].

2.2.1.4 Iontová výměna

Měníče iontů (ionexy) jsou vysokomolekulární látky nesoucí na svém skeletu funkční skupiny, které jsou disociovatelné. Při disociaci těchto funkčních skupin se uvolňují tzv. protiionty, které jsou ke zbytku ionexu vázány slabými coulombovskými silami. Za vhodných podmínek pak dochází k výměně protiiontů z ionexu za jiné ionty obsažené ve vodném

roztoku, s nímž je ionex ve styku. Nosiči funkčních skupin syntetických ionexů jsou polymerní makromolekuly na bázi polystyrenu, fenolformaldehydových pryskyřic, polyakrylátů nebo polyamidu (Tab. 2.5) [9].

Základní dělení ionexů je na katexy (obsahují kladně nabitý protiion) a anexy (obsahují záporně nabitý protiion. Podle druhu protiiontu se definuje tzv. pracovní cyklus ionexu – např. je-li protiiontem H^+ , tak katex pracuje v H^+ -cyklu. Katexy se dále dělí dle funkčních skupin na silně a slabě kyselé. Silně kyselé katexy mají funkční skupiny $-SO_3^-$ a pracují v H^+ - nebo Na^+ -cyklu. Jsou účinné v kyselé i alkalické oblasti. Slabě kyselé katexy mají funkční skupiny $-COOH$ a pracují v H^+ -cyklu. Jsou účinné jen v alkalických roztocích, neboť v kyselém prostředí je potlačena disociace funkční skupiny $-COO^-H^+$. Silně zásadité anexy mají funkční skupiny dvojího typu, jejichž základem jsou čtyři alkylové skupiny navázané na atomu dusíku a hydroxylová skupina. Pracují v OH^- - nebo Cl^- -cyklu a jsou účinné bez omezení. Anexy slabě zásadité mají funkční skupiny tvořené primárními, sekundárními nebo terciárními aminy a pracují v OH^- -cyklu pouze v kyselých roztocích, opět kvůli disociaci funkční skupiny [9].

Tabulka 2.5 Nejčastěji používané nosiče funkčních skupin [9]

Nosič	Typ ionexu
Polystyren	Silně kyselé katexy, silně zásadité anexy
Fenolformaldehyd	Slabě zásadité anexy, (silně kyselé katexy)
Polyakrylát	Slabě kyselé katexy

Iontová výměna se běžně využívá k odstranění těžkých kovů z průmyslových odpadních vod, např. při čištění oplachových vod z galvanického pokovování. Pro zachycení kovů jsou vhodné katexy pracující v H^+ - nebo Na^+ -cyklu. Chceme-li odpadní vodu zcela deionizovat pro další použití, zařazuje se také anex v OH^- -cyklu. Například oplachové vody z alkalického galvanického pokovování obsahují kyanidy a jejich komplexní sloučeniny s kovy. Při průtoku silným katexem v Na^+ -cyklu se komplexy štěpí a kationty kovů jsou na katexu zachyceny. Volné kyanidy se zachytí na silném anexu v OH^- -cyklu, který se následně regeneruje roztokem hydroxidu sodného a CN^- ionty v regenerátu jsou oxidovány chlorem. Některé vody s obsahem určitého kovu je vhodné zpracovat odděleně, což poskytuje možnost znovuzískání daného kovu použitím frakční regenerace např. roztokem kyseliny sírové [9].

2.2.1.5 Membránové procesy

Membrány jsou tenké vrstvy biologického nebo syntetického původu, které jsou podle typu propustné jen pro určitou skupinu látek. Transport látek membránou závisí jak na vlastnostech pronikající látky, tak především na charakteru vlastní membrány, která může být porézní, neporézní nebo iontově výměnná. Membrány mohou být použity k separaci směsí plynů a kapalin, k zahušťování roztoků nízkomolekulárních i vysokomolekulárních látek, nebo mohou zadržovat v kapalinách dispergované mikročástice. Vlastní separace probíhá na základě několika mechanismů nebo jejich kombinací. Síťový mechanismus separuje částice

směsi na základě jejich rozdílné velikosti, mechanismus rozpouštění-difuze separuje složky směsi na základě jejich rozdílné afinity k materiálu membrány a jejich různé difuze membránou, nebo mohou být látky separovány na základě elektrochemických interakcí mezi sebou a materiálem membrány. Při úpravě odpadních vod se nejčastěji využívají tlakové membránové procesy, mezi které patří mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza (Tab. 2.6), jejichž hybnou silou je tlakový rozdíl mezi retentátovou a permeátovou vrstvou [12].

Tabulka 2.6 Základní charakteristika tlakových membránových procesů [13]

Proces	Tloušťka membrán [μm]	Velikost pórů [μm]	Mechanismus	Membránové polymery
Mikrofiltrace	10 – 150	0,05 – 10	sítový	PE, PP, PET, PTFE
Ultrafiltrace	150	0,001 – 0,1	sítový	PS, PES, PVDF, PAN
Nanofiltrace	50 – 150 (nosič), 1 (aktivní vrstva)	< 0,002	rozpuštění-difuze	PS (nosič), PA (akt. vrstva)
Reverzní osmóza	50 – 150 (nosič), 1 (aktivní vrstva)	< 0,002	rozpuštění-difuze	PA, acetáty celulosa

Při zpracování odpadních vod se mikrofiltrace využívá k likvidaci olejových emulzí a vodných disperzí polymerů, k odstraňování těžkých kovů a odvodňování kalů. Proces přímého odstraňování kovů z odpadních vod spočívá ve vysrážení hydroxidů kovů přidávkem zásaditých roztoků uhličitanu sodného nebo vápenatého a následné separaci suspenze na mikrofiltračních trubkových membránách. Ultrafiltrace se využívá taktéž k likvidaci olejových emulzí a také při čištění oplachových vod z papírenského a textilního průmyslu. Na separační vlastnosti nanofiltračních membrán má výrazný vliv jejich vlastní náboj a také pH prostředí, které výrazně ovlivňuje dělicí schopnosti membrán při separaci ionizujících organických látek. Nanofiltrace se využívá při čištění barvicích lázní, vod s obsahem kyselin a k odstraňování iontů kovů z velmi zředěných roztoků ve formě komplexních sloučenin s vhodnými funkčními skupinami ve vodě rozpustných polymerů. Reverzní osmózou lze z odpadních vod odstraňovat organická barviva, PAL, soli těžkých kovů, toxické organické látky atd. Účinná je kombinace reverzní osmózy s dalšími tlakovými membránovými metodami jako předstupňovými procesy [13].

2.2.1.6 Adsorpce

Adsorpce je jev, při kterém jsou látky z kapalného nebo plynného prostředí přitahovány k pevné fázi, která je s danými fázemi v kontaktu. Podle typu vazby mezi adsorbátem a adsorbentem se rozlišuje adsorpce fyzikální (působení van der Waalových sil), chemisorpce (chemické vazby) a iontová adsorpce (působení coulombovských sil). Fyzikální adsorpce je vratná, neboť molekuly adsorbátu jsou k adsorbentu vázány jen slabými

nevazebnými interakcemi a mohou tvořit i více vrstev. Chemisorpce je nevratný děj, neboť adsorbáty se vážou na konkrétní místa povrchu adsorbentu, kde dochází k chemické reakci. Iontová adsorpce může být nevratná (adsorpce kovů na hydroxidech) i vratná (iontová výměna). Opačným dějem je desorpce, které se využívá při regeneraci adsorbentu [9].

Rovnovážný stav, při kterém dochází k rozdělení adsorbované látky mezi adsorbent a okolní prostředí, je podán adsorpční izotermou. Freundlichova izoterma modeluje povrch adsorbentu obecně dle rovnice (2.7):

$$q_e = k_f \cdot c_e^{\frac{1}{n}}, \quad (2.7)$$

kde q_e vyjadřuje adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], c_e je koncentrace roztoku po adsorpci [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] a k_f a n jsou Freundlichovy konstanty závislé na podmínkách prostředí, které indikují kapacitu a intenzitu adsorpce. Tyto konstanty se zjistí z experimentálních dat linearizací Freundlichovy izotermy na logaritmický tvar (2.8) [14]:

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \cdot \log(c_e) + \log k_f \quad (2.8)$$

Langmuirova izoterma popisuje jednovrstvou adsorpci na povrch s konečným počtem vazebných míst dle rovnice (2.9):

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

kde q_e vyjadřuje adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], c_e je koncentrace roztoku po adsorpci [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] a Q_{max} a k_l jsou Langmuirova konstanty vyjadřující maximální adsorpční kapacitu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] a vztah mezi adsorpcí a desorpcí. Langmuirovy konstanty se zjistí z experimentálních dat linearizací Langmuirovy izotermy na tvar (2.10):

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

kde $1/Q_{max}$ je směrnici přímky funkce $f(c_e) = \frac{c_e}{q_e}$ [9].

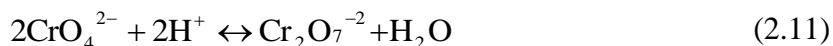
Základními faktory ovlivňujícími adsorpční proces jsou vlivy adsorbátu, rozpouštědla, pH a teploty. Adsorpce látek stejného typu na nepolárním adsorbentu roste s jejich relativní molekulovou hmotností až do určitého maxima závislého na charakteru adsorbentu. Velikost molekuly se za tímto limitem stává limitujícím faktorem pro průnik adsorbátu k povrchu adsorbentu. Relativní molekulová hmotnost ovlivňuje i rychlost adsorpce, především u rychle míchaných systémů. Pro zajištění co největší adsorpční kapacity je tedy třeba před každým experimentem optimalizaci podmínek pro každý testovaný adsorbát [9].

2.2.1.7 Redoxní reakce

Při redoxních reakcích se mění oxidační čísla sloučenin, prvků nebo iontů na základě transportu elektronů mezi oxidačním a redukčním činidlem. Mezi oxidačními a redukčními ději se při reakcích ustanovuje rovnováha. Oxidační činidla přijímají elektrony od oxidovaných látek, tím pádem se samy redukují. Ve vodním hospodářství se jako oxidovadla nejčastěji používají chlor, oxid chloričitý, ozón, peroxid vodíku nebo manganistan draselný. Oxidační látky zároveň působí i desinfekčně, proto se používají také k úpravě pitné vody.

Redukční činidla odevzdávají elektrony redukovaným látkám a samy se oxidují. Jako redukovač se používají organické látky nebo oxid siřičitý či siřičitan, disiřičitan a hydrogensiřičitan sodný [9].

Redoxních reakcí se využívá především při odstraňování chromu z odpadních vod, neboť chrom lze z vodných roztoků vysrážet pouze v trojmocné formě a alkalickém prostředí. Chromany a dichromany přecházejí ve vodných roztocích z jedné formy do druhé podle pH prostředí dle rovnice (2.11):



Dichromany jsou obsaženy v kyselých odpadních vodách zejména z povrchové úpravy kovů při pH 2,5 – 5. Na chromitou sůl se redukuje použitím oxidu siřičitého a jeho derivátů dle rovnice (2.12):



Tato redoxní reakce probíhá nejlépe v kyselém prostředí při pH 1 – 1,5 a po ní následuje přidávkou vhodného koagulantu vysrážení hydroxidu chromitého [9].

2.3 Spektrometrické metody analýzy adsorbovaného množství kovů

Analýza adsorbovaného množství kovů spočívá v rozdílech koncentrací roztoků před a po adsorpci. K přesnému měření koncentrací se používají zejména spektrofotometrické metody založené na studiu vlastností elektromagnetického záření interagujícího s hmotou.

2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda založená na měření úbytku elektromagnetického záření (absorbance) způsobeném absorpcí volnými atomy prvků v plynném stavu [15]. Základem AAS je excitace valenčních elektronů z energeticky nižších na energeticky vyšší hladiny vyvolaná absorpcí odpovídajících fotonů. Přejít elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami je spojen s příjmem nebo vyzářením energie dle Planckova vztahu (2.13) [16]:

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad (2.13)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626\,176 \cdot 10^{-34}$ J.s) a ν je frekvence. Výstupem AAS je spektrum absorpčních čar odpovídajících energetickým rozdílům hladin. Pro sledování atomové absorpce prvků s jednoduchou stavbou atomu se nejvíce užívá rezonančních čar, které jsou nejcitlivější a odpovídají přechodu s největší pravděpodobností. U dalších prvků se využívá i rezonančních čar s menší citlivostí [15].

Experimentální uspořádání AAS sestává ze čtyř základních částí: zdroje primárního záření, absorpčního prostředí, monochromátoru a detekčního systému (Tab. 2.7). Primární záření musí mít vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu a dlouhodobě stabilní zářivý tok. Jako zdroje splňující tyto parametry se nejčastěji používají čárové zdroje realizované spektrálními výbojkami. V absorpčním prostředí jsou stanovované prvky převáděny z roztoku do plynného atomárního stavu, ve kterém absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. Je nutné, aby atomizátor poskytoval co nejvyšší koncentraci volných atomů v základním energetickém stavu a aby byla zajištěna úměrnost mezi touto

koncentrací atomů a koncentrací stanovovaného prvku ve vzorku. V monochromátoru se pak izolují spektrální intervaly, ve kterých se nachází příslušné rezonanční čáry, které jsou následně vyhodnoceny v detekčním systému [15].

2.3.2 Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie (AES) je metoda založená na měření a interpretaci spekter volných atomů. Dodáváním energie je vzorek převeden do excitovaného atomárního stavu a při návratu do energetického stavu vysílá polychromatické záření složené z vlnových délek charakteristických pro prvky přítomné v látce. Rozkladem tohoto záření vzniká čárové spektrum, ze kterého se dle jednotlivých vlnových délek určuje kvalitativní složení vzorku. Spektrální čáry se projevují v oblasti vlnových délek 10 – 1 500 nm, pro analytické účely se využívá oblast 110 – 900 nm [15].

Experimentální uspořádání AES sestává z budícího zdroje, optického systému s disperzním prvkem a detektoru (Tab. 2.7). V budícím zdroji je vzorek dodáním energie, rozložen, atomizován a převeden do plazmatu, kde jsou atomy excitovány. Je nutné, aby zdroj energie poskytoval při konstantní teplotě stabilní plazma a aby byla distribuce vzorku v plazmatu rovnoměrná a konstantní. Polychromatický paprsek vycházející z excitovaného vzorku je disperzním prvkem rozložen na monochromatické paprsky, které vstupují na detektor [15].

2.3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) je metoda sledující emise záření atomy v plynném stavu, které byly excitovány absorpcí elektromagnetického záření. Spojuje výhody emisní spektrální analýzy a atomové absorpce s elektrotermickou atomizací. Atomová fluorescence se vyhodnocuje na základě velikosti toku fluorescenčního záření. Významnou charakteristickou vlastností atomů je kvantový výtěžek fluorescence, který je definován jako poměr fluorescenčního zářivého toku k absorbovanému toku záření. V podstatě se jedná o podíl fotonů, které jsou reemitovány, z celkového počtu absorbovaných fotonů. Experimentální uspořádání AFS je analogické jako u AAS, fluorescenční záření se však měří kolmo k budícímu zdroji (Tab. 2.7). Navíc jsou potřeba intenzivní zdroje záření (lasery) a dobrá světelnost optických částí, neboť fluorescence je proces s nízkou účinností [15].

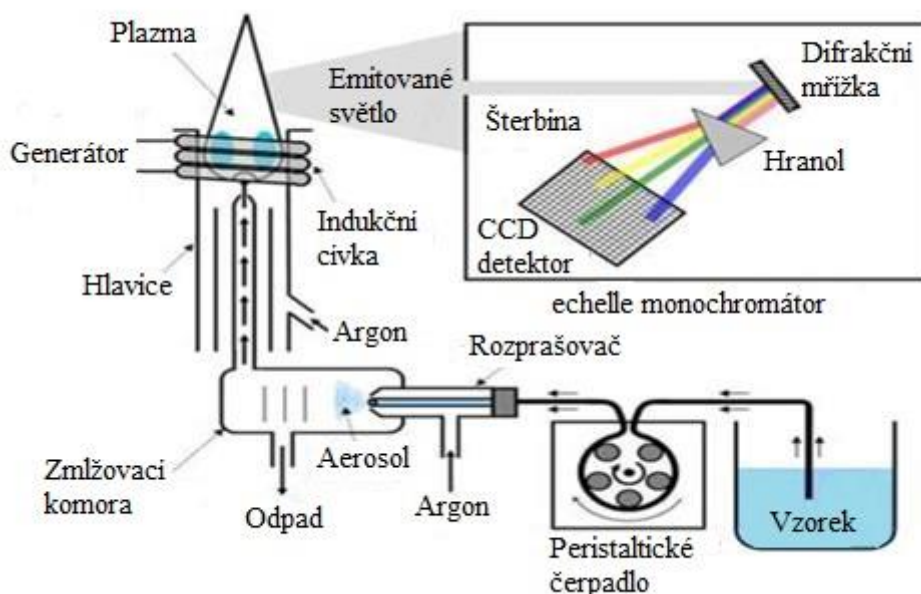
2.3.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Optická emisní spektrometrie (OES) je metoda založená na registrování fotonů vzniklých přechody excitovaných valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na nižší. Emisní spektrum je čárové a rozsah vlnových délek přechodů elektronů je v rozmezí 10 – 1 500 nm, stejně jako u AES [15].

Tabulka 2.7 Instrumentace spektrometrických metod [15], [16]

Metoda	Zdroj primárního záření	Atomizátor / Budící zdroj	Disperzní prvek	Detektor
AAS	výbojky s dutou katodou (HCL), bezelektrodové výbojky (EDL), laserové diody, superlamps, kontinuální zdroje	plamenová (FA), elektrotermická (ETA)	monochromátor (Czerny-Turner, Ebert, Littrow, echelle)	fotonásobič, fotocitlivá dioda, polovodičové detektory
AES	–	plamen, elektrický výboj, plazma (DCP, MIP, ICP), doutnavý výboj (GD), laser	monochromátor (Czerny-Turner, echelle), polychromátor (Paschen-Runge)	fotografická deska, fotonásobič,
AFS	výbojky s dutou katodou (HCL), bezelektrodové výbojky (EDL), laserové diody, superlamps, kontinuální zdroje	plamenová (FA), elektrotermická (ETA), indukčně vázané plazma	monochromátor (Czerny-Turner, Ebert, Littrow, echelle), interferenční filtry	fotonásobič, fotocitlivá dioda

Experimentální uspořádání ICP-OES (Obr. 2.1) se skládá ze zmlžovacího zařízení, plazmové hlavice, optického systému a detektoru. Vzorek je pomocí peristaltického čerpadla přiveden do zmlžovací komory, kde se upraví na aerosol, který je následně zaveden do nosného plynu, ve kterém je poté veden do plazmové hlavice, kde je pomocí střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 5 000 – 10 000 K. V těchto podmínkách dojde k okamžitému odbourání matrice vzorku a excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Protože je však excitovaný stav atomu nestabilní, vrací se excitované elektrony zpět do nižších energetických hladin a přitom emitují záření o přesně definované vlnové délce určené energetickým podílem obou hladin dle Planckova vztahu (2.13). Emitované záření je následně vedeno do optického systému, kde dojde k jeho rozdělení na jednotlivé vlnové délky a uvolněné fotony poté dopadají na detektor, který převádí intenzitu záření na měřitelný elektrický signál. Intenzita signálu odpovídající charakteristické vlnové délce je přímo úměrná množství analyzovaného prvku v roztoku [17].

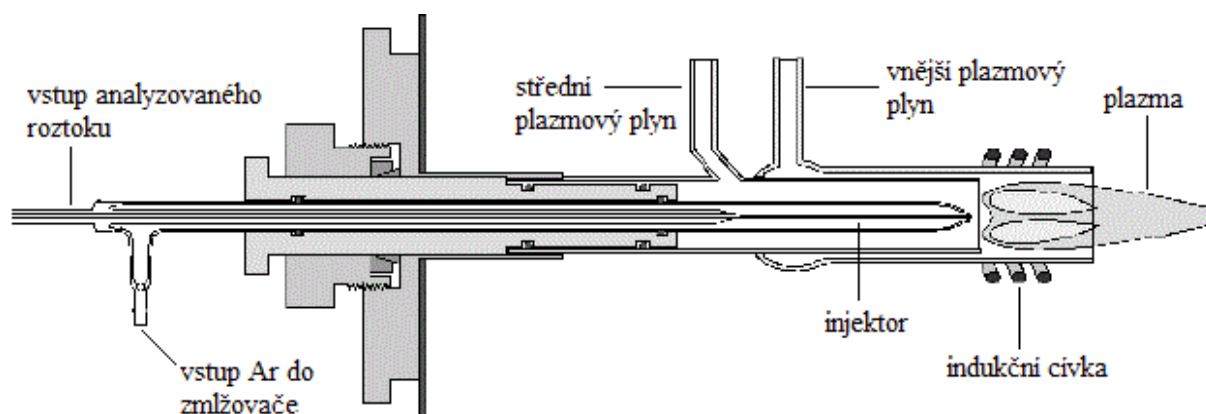


Obrázek 2.1 Schéma ICP-OES s CCD detektorem [18]

2.3.4.1 Zavádění vzorku do výboje

V současné době je vzorek zaváděn do plazmového výboje nejčastěji ve formě aerosolu nebo těkavých hydridů. Kapalný vzorek je pneumaticky, mechanicky či za zvýšené teploty transformován na aerosol, případně se z něj chemickou reakcí uvolní těkavý hydrid. Generátory hydridů ve srovnání s pneumatickými zmlžovači umožňují 10 – 100krát lepší meze detekce prvků tvořících plynné hydridy. Transport vzorku do zmlžovače je prováděn peristaltickým čerpadlem [17].

Principem pneumatických zmlžovačů je vstřikování kapaliného vzorku tenkou tryskou do proudu argonu. Stabilita tvorby aerosolu a rozdělení velikosti jeho částic jsou závislé na průtoku nosného plynu, odolnosti zmlžovače vůči zarůstání ústí plynové kapiláry krystalizujícími solemi, na funkci peristaltické pumpy, na teplotě ve zmlžovací komoře a na konstrukci samotného zmlžovače. Peristaltické zmlžovače se dělí na dva typy – se sacím účinkem a bez sacího účinku. U sacích zmlžovačů mohou být roztoková a plynová kapilára v koncentrickém nebo pravoúhlém uspořádání. Vzájemná poloha kapilár je buď neměnná (např. koncentrický zmlžovač typu Meinhard – Obr. 2.2) nebo nastavitelná (např. pravoúhlý zmlžovač podle Boumanse). U pneumatických zmlžovačů bez sacího účinku Babingtonova typu vzniká aerosol narušováním filmu, který je tvořen stékáním vzorku po kulovém povrchu nebo V-žlábků přes malý otvor, jímž je přiváděn nosný plyn. Vzájemná poloha roztokové a plynové kapiláry je u těchto zmlžovačů obvykle nastavitelná. Sací zmlžovače mají oproti typům bez sacího účinku několik nevýhod. Zejména mají malý průměr roztokové kapiláry (200 – 300 μm oproti 1 mm u zmlžovačů bez sacího účinku), která se tak snadno může ucpat pevnými částicemi z analyzovaného vzorku. Při úpravě roztoků s koncentrací solí nad 5 % dochází v ústí plynové kapiláry zmlžovačů se sacím účinkem ke krystalizaci, zatímco u zmlžovačů Babingtonova typu je ústí kapiláry neustále omýváno roztokem. Oproti zmlžovačům bez sacího účinku však mají sací zmlžovače vyšší účinnost (cca 5 %) při nižší spotřebě roztoku [17].



Obrázek 2.2 Pneumatický zmlžovač typu Meinhard s přímým připojením k plazmové hlavici [19]

Mezi další typy zmlžovačů patří ultrazvukové zmlžovače a elektrotermické odpařovačky. Při zmlžování ultrazvukem vzniká aerosol při styku kapaliny s povrchem destičky kmitající s frekvencí 1 – 10 MHz. Výhodou těchto zmlžovačů je vysoká účinnost tvorby aerosolu, která se projevuje až 100krát lepšími mezemi detekce, vyloučení limitujících průměrů kapilár a řízení tvorby aerosolu generátorem. Ultrazvukové zmlžovače bývají vybaveny desolvatačním zařízením, neboť vlivem vysoké účinnosti se dostává do výboje větší množství rozpouštědla, což snižuje jeho stabilitu. Elektrotermické odpařovačky (ETV) umožňují vytvoření suchého aerosolu vhodného pro transport do plazmového výboje. Při elektrotermickém odpaření vzniká přechodně oblak atomů s podstatně vyšší hustotou než při zmlžování, proto dochází k mnohonásobnému zlepšení mezí detekce [17].

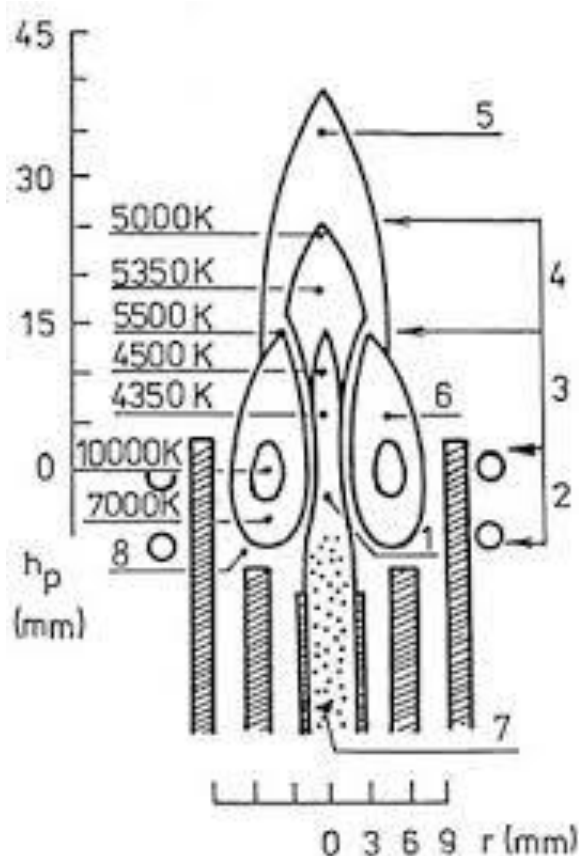
2.3.4.2 Zdroj plazmatu

Plazmový výboj vzniká za atmosférického tlaku v proudu plynu procházejícím soustavou koncentricky uspořádaných žárupevných trubic umístěných koaxiálně v indukční cívce, která je tvořena třemi až šesti vodou chlazenými závity (Obr. 2.2). Energie do cívky je dodávána z vysokofrekvenčního generátoru. V plazmové hlavici jsou vedeny tři toky plynu (Tab. 2.8): nosný plyn s aerosolem vzorku, střední plazmový plyn a vnější plazmový plyn [17].

Tabulka 2.8 Označení jednotlivých proudů pracovních plynů v Ar/Ar a Ar/N₂ ICP [17]

Prostor	Mezi plazmovou a prostřední trubicí		Mezi prostřední trubicí a injektorem		Injektor
Výboj	Ar/Ar	Ar/N ₂	Ar/Ar	Ar/N ₂	Ar/Ar i Ar/N ₂
Pracovní plyn	Ar	N ₂	Ar	Ar	Ar
Označení plynu	vnější plazmový	chladicí	střední plazmový	plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	odvádí přebytek energie	stabilizuje výboj	vytváří výboj	vytváří centrální kanál a vnáší aerosol

Plazmový výboj je iniciován ionizací vysokofrekvenčním jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru nebo indukčně zahřátým uhlíkem. Vytvořené elektrony jsou urychleny vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem a ionizují nárazem další atomy argonu. Lavinovitá ionizace ustavuje nepřetržitý výboj, kterému je dodávána energie vysokofrekvenčními proudy indukovanými v povrchové vrstvě plazmatu v toku plazmového plynu v prostoru indukční cívky. Při vhodné kombinaci rozměrů plazmové hlavice a frekvenci generátoru prorazí nosný plyn o dostatečné rychlosti do plazmového výboje úzký kanál, do kterého zavádí aerosol z analyzovaného roztoku. Výboj ICP lze rozdělit na dvě hlavní oblasti: indukční zónu, ve které dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu, a analytický kanál, ve kterém dochází k vypařování matrice vzorku, atomizaci, ionizaci a excitaci volných atomů a iontů. Analytický kanál se dále vertikálně dělí na čtyři oblasti: předehřívací zónu, počáteční zářivou zónu, analytickou zónu a chvost výboje (Obr. 2.3). V předehřívací zóně dochází k desolvataci aerosolu, vypařování pevných částic a atomizaci většiny molekul a radikálů, v počáteční zářivé zóně pak probíhá samotná ionizace a excitace atomů a iontů [17].



Obrázek 2.3 Topografie výboje ICP: 1 – analytický kanál, 2 – předehřívací zóna, 3 – počáteční zářivá zóna, 4 – analytická zóna, 5 – chvost výboje, 6 – indukční zóna, 7 – aerosol, 8 – základna výboje, h_p – výška pozorování, r – vzdálenost od osy výboje [17]

Nejrozšířenějším typem ICP výboje je dosud argonové plazma, avšak vysoká spotřeba argonu značně zvyšuje provozní náklady a cenu analýzy při použití klasické plazmové hlavice. Snížením spotřeby plazmového plynu a energie je dosahováno modifikacemi původních plazmových hlavice, jako miniaturizací, optimalizací konfigurace či externím nebo

radiačním chlazením. I přes náročné udržování provozu poskytuje buzení v ICP výboji oproti jiným technikám řadu výhod, jako jsou nízké meze detekce, relativně malé interference, snadná kalibrace a hlavně lineární závislost intenzity emise na koncentraci v rozsahu 4 – 6 koncentračních řádů [17].

2.3.4.3 Optický systém

Úkolem optického systému je vést paprsek polychromatického záření do monochromátoru, který izoluje příslušný spektrální interval, a po výstupu z monochromátoru fokusovat záření na detektor. Optické systémy obvykle obsahují čočky, zrcadla, rotační zrcadlové sektory a polopropustná zrcadla, avšak čím více optických prvků je v systému, tím větší jsou ztráty záření, které pak mají za následek zvýšení detekčních limitů [16].

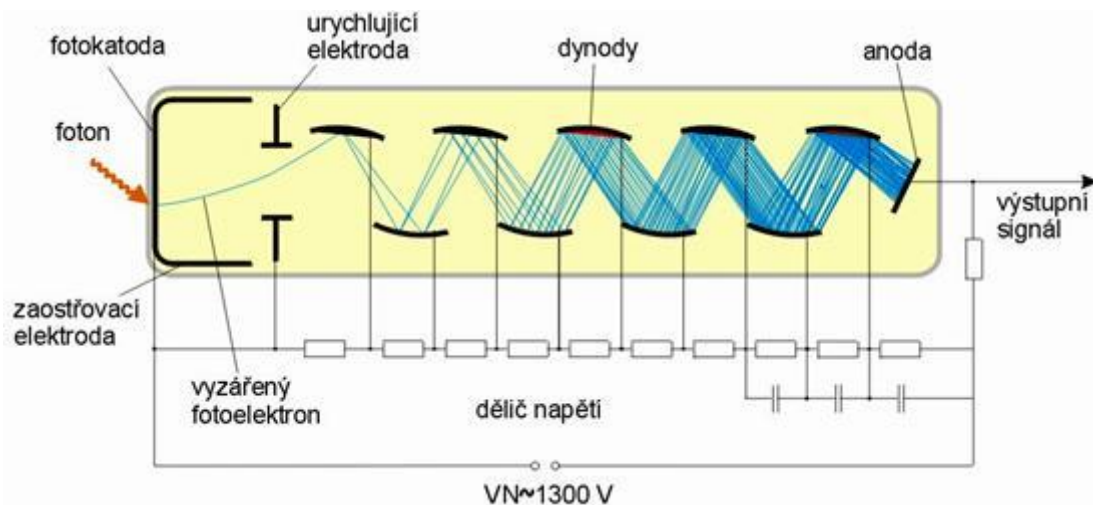
K rozkladu polychromatického záření se používají monochromátory nebo polychromátory různých typů (Tab. 2.7). V metodě OES je pro detekci nutné vymezit úzký spektrální interval, což vyžaduje monochromátory s vysokou rozlišovací schopností. Monochromátory se skládají ze vstupní štěrbin, disperzního prvku a výstupní štěrbin, popřípadě ještě mohou být doplněny pomocnými optickými prvky. Jako disperzní prvek se nejčastěji používá rovinná difrakční mřížka s počtem vrypů 1 200 – 2 400 na mm, avšak v posledních letech se začínají používat monochromátory s echelle mřížkou, která oproti rovinné mřížce využívá odrazu od úzkých ploch od jednotlivých vrypů (8 – 80 na mm) stupňovitě uspořádaných. Mezi monochromátory patří také různé druhy optických filtrů, které pracují na principu absorpce, interference, rozptylu či polarizace záření [16].

2.3.4.4 Detekce

Detektory se dělí na dvě základní skupiny podle typu fotoelektrického jevu. Mezi detektory pracujícími na principu vnějšího fotoelektrického jevu patří fotokatody, fotonky a fotonásobiče. Z této skupiny detektorů se v OES nejvíce používají fotonásobiče s diskretními dynodami (Obr. 2.4), které fungují na principu násobení počtu elektronů odrazy mezi jednotlivými diodami v elektrickém poli, z nichž má každá vyšší potenciál než předchozí dynoda. Elektrony uvolněné dopadem záření z fotokatody jsou urychleny elektrickým polem a putují mezi dynodami. Nárazem do dynody se vždy uvolní odpovídající počet elektronů, které jsou taktéž urychleny elektrickým polem. Geometrickou řadou se tak tvoří odezva ve formě elektrického proudu, které se nakonec odebírá z anody. Zesílení fotonásobiče závisí exponenciálně na urychlovacím napětí, proto je požadována vysoká stabilita napájecího zdroje s minimálním šumem [20].

Mezi detektory pracujícími na principu vnitřního fotoelektrického jevu patří fotodiody, diodová pole a plošné CCD detektory. Polovodičové fotodiody se obvykle realizují jako PIN diody z křemíku. Na podložce s velkou vodivostí typu N se vypěstuje intrická vrstva I, která se pokryje tenkou, dobře vodivou, vrstvou P. Okraj této vrstvy se spojí s kovovým kontaktem a její povrch se pokryje antireflexní vrstvou, např. SO_2 , o tloušťce $\lambda/4$ dopadajícího záření. Při absorpci fotonu vzniká v polovodiči dvojice elektron-díra, jejichž přechodem k příslušným elektrodám vzniká elektrický fotoproud. V současné době se začínají více používat také diodová pole a plošné CCD detektory, které fungují na principu spojených fotodiód, které integrují vzniklé fotoproudy v kapacitách spojených s diodami. Akumulované náboje se pak postupně čtecími obvody převádějí na vstupoperačního zesilovače, na jehož výstupu vznikají

napětové impulzy odpovídající velikosti náboje u jednotlivých diod. U plošných CCD detektorů vstupují akumulované náboje na koncích řad do dalšího lineárního CCD, které je k řadám kolmé, a tímto CCD teprve postupují k jedinému zesilovači na jeho konci [20].



Obrázek 2.4 Schéma fotonasobiče s diskretními dynodami [21]

2.3.4.5 Interference

Z nespektrálních interferencí v ICP-OES, které byly dokázány především experimentálními výsledky, jsou významné zejména transportní interference pro roztoku vzorku, interference snadno ionizovatelných prvků v plazmatu a vliv minerálních kyselin. Nespektrální interference jsou závislé na geometrii plazmové hlavice, frekvenci a typu oscilátoru. Interference ionizačního a excitačního typu jsou pozorovány především v počáteční zářivé zóně, zatímco další nespektrální interference byly zaznamenávány při zmlžování a transportu aerosolu v důsledku změn fyzikálních vlastností roztoku v přítomnosti vysoké koncentrace soli alkalického kovu. Přestože peristaltické čerpadlo eliminuje vliv viskozity a hustoty roztoku na účinnost transportu vzorku do zmlžovače, tak při zmlžování roztoků obsahujících vyšší koncentrace kyselin bylo pozorováno až 20% snížení signálu atomových a iontových čar v celém rozsahu axiální rozdělení intenzity záření, zatímco tvar tohoto rozdělení a polohy maxim zůstaly zachovány. Podobný jev byl pozorován také při zmlžování roztoků obsahujících soli, i když v takovém případě se současně uplatňovaly také excitační a jiné nespektrální interference kationtů. Vliv proměnné koncentrace kyselin a solí v analytu lze eliminovat použitím porovnávacího prvku [17].

Spektrální interference v ICP-OES jsou doposud zásadním problémem, zejména jsou-li ve vzorku přítomny vyšší koncentrace prvků s komplexním emisním spektrem nebo intenzivními emisními čarami. Spektrální interference zahrnují skutečný překryv dvou nebo více emisních čar, částečný překryv analytické čáry křídlem rozšířené interferující čáry, nedostatečné rozlišení emisních čar, záření pozadí a rozptyl světla. Spektrální interference se dají částečně minimalizovat použitím disperzních prvků s vysokým rozlišením [17].

2.4 Odpady z potravinářského průmyslu jako adsorbenty kovů z odpadních vod

Adsorpce na odpadní materiály z potravinářského průmyslu představuje ekologicky a ekonomicky výhodný způsob čištění odpadních a znečištěných vod nejen od těžkých kovů. Široká rozmanitost typů potravinářské biomasy nabízí rozsáhlé možnosti studií za účelem nalezení ideálního sorbentu pro konkrétní látky či prvky a optimalizace podmínek před zavedením do průmyslového provozu.

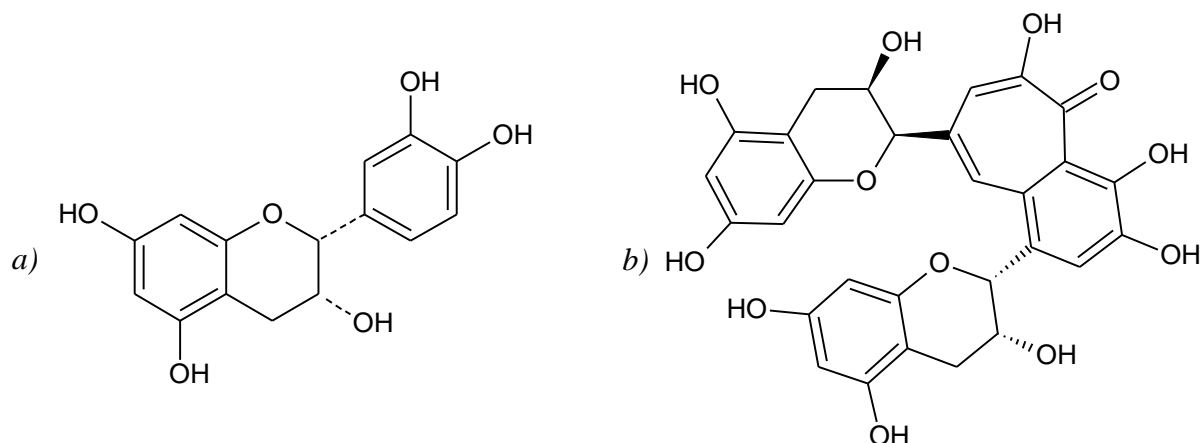
2.4.1 Čajový odpad

Odpad z výroby čaje je jedním z nejpoužívanějších přírodních adsorbentů, ať už se jedná o surovou biomasu nebo vyluhované čajové lístky. Velkou výhodou používání čaje k adsorpci je jeho druhová rozmanitost, které lze využít při hledání nejefektivnějšího adsorbentu pro každý kov. Každý druh čaje má totiž svou specifickou biologickou strukturu a chemické složení, což jsou klíčové faktory při optimalizaci adsorpčního procesu. Přihlédneme-li navíc k faktu, že jen v Indii, odkud pochází přibližně čtvrtina roční světové produkce, se za rok vyprodukuje 190 tun čajového odpadu, získáváme ideální a ekonomicky výhodný adsorbent pro široké průmyslové využití [22].

Nepropustná buněčná stěna čajových lístků se skládá z celulózy, hemicelulózy, ligninů a strukturálních proteinů [22]. Vlastní chemické složení čajových lístků je velmi pestré a bohaté především na aminokyseliny, polyfenolické látky, alkaloidy, vitamíny a barviva. Všechny tyto složky obsahují ve své chemické struktuře množství funkčních skupin, které mimo jiné ovlivňují adsorpční schopnosti čajové biomasy (Obr. 2.5).

AMK jsou důležitou složkou zelených odrůd čaje. V Japonsku bylo provedeno mnoho studií prokazujících pozitivní vztah mezi obsahem aminokyselin a kvalitou zeleného čaje. Čajové lístky zelených odrůd obsahují zejména vysoké množství theaninu a u vysoce kvalitních japonských zelených čajů byl zjištěn také vyšší obsah argininu. Theanin (γ -glutamylethylamid) je charakteristický nasládlou chutí (tzv. "pátá chuť") a podílí se mimo jiné na regulaci obsahu noradrenalinu a serotoninu v mozku prostřednictvím neurotransmiteru GABA (kyselina γ -aminomáselná), což je další významná aminokyselina. Její přirozený obsah v zeleném čaji činí méně než 0,1 %, avšak úprava čerstvých lístků v anaerobním prostředí před průmyslovým zpracováním několikanásobně zvyšuje obsah GABA ve finálním produktu. Na trhu jsou tyto čaje prodávány jako doplněk stravy proti hypertenzi neboť jejich pravidelná konzumace prokazatelně snižuje krevní tlak [23].

Polyfenolické sloučeniny jsou nejrozšířenější skupinou aromatických látek obsažených v čaji. Největší procento zastoupení tvoří katechiny (Obr. 2.5), které se v čerstvých čajových lístcích vyskytují jako různé deriváty – epikatechin (EC), epigallokatechin (EGC) atd. Tyto sloučeniny jsou známé pro své antioxidantní a antihypertenzivní vlastnosti. Katechiny nejsou v alkalických podmínkách stabilní a také zahřívání podporuje jejich degradaci, proto je při přípravě vzorku čaje k adsorpci nutno dbát opatrnosti, pokud je přítomnost katechinů ve vzorku v dalších fázích experimentu žádoucí. Oxidační kondenzací katechinů v lístcích černých čajů vznikají načervenalé pigmenty theaflaviny (Obr. 2.5) [23].



Obrázek 2.5 Chemická struktura epikatechinu (a) a theaflavinu (b) [23]

Stimulační účinky čaje, zejména zelených odrůd, jsou způsobeny přítomností purinových alkaloidů, zejména kofeinu a theobrominu. Obsah dalších alkaloidů v čajových lístcích (např. theofylinu) je minimální. Mnohem vyšší zastoupení v čaji mají vitaminy a barviva, avšak i zde jsou značné rozdíly mezi jednotlivými druhy čaje způsobené výrobními procesy. Černý čaj například oproti zeleným druhům neobsahuje kyselinu askorbovou (vitamin C) ani tokoferoly (vitaminy E). Ty se při vyluhování neextrahují z čajové směsi a pomáhají tak zvyšovat adsorpční kapacitu použitých čajových lístků. Mezi běžné pigmenty v čajových lístcích patří např. α -, β -karoteny a chlorofyly [23].

Bylo publikováno již značné množství studií zabývajících se adsorpcí kovů na čajový odpad za různých podmínek. Mezi nejčastěji sledované parametry patřily vliv teploty, hodnoty pH, počáteční koncentrace roztoků, navážka adsorbentu nebo změna maximální adsorpční kapacity při použití smíšených roztoků několika kovů. V mnoha studiích byl také pozorován rozdíl mezi průtokovou a vsádkovou metodou, neboť adsorbované množství kovu velmi závisí na délce a intenzitě kontaktu mezi roztokem a adsorbentem. Před samotnými experimenty bylo třeba adsorbent vhodně upravit. V prvním kroku byl čajový odpad vysušen při laboratorní teplotě a rozemlet na částice vhodné velikosti pro zvětšení adsorpčního povrchu. Poté byly promýváním horkou destilovanou vodou a zředěným roztokem hydroxidu sodného odstraněny z materiálu rozpustné a barevné složky a nakonec byl upravený adsorbent vysušen při laboratorní teplotě nebo v troubě při teplotě 105 °C [22], [24]. Bylo zjištěno, že použití roztoků NaOH při promývání urychluje extrakci rozpustných složek, barviv a také má vliv na odstranění iontů kovů z biomasy, což přispívá ke zvýšení její adsorpční kapacity [22].

V tabulce 2.9 jsou shrnuty poznatky z několika studií zabývajících se adsorpcí dvojmocných forem vybraných kovů na čajový odpad. Z publikovaných výsledků vyplývá, že kovy se z roztoku adsorbovaly nejlépe při mírně kyselém pH. V příliš zásaditém prostředí totiž reagují kovy s nadbytkem hydroxylových skupin za vzniku neutrálních sloučenin, které již nevykazují takovou afinitu vůči adsorbentu, zatímco velmi kyselé roztoky obsahují značné množství volných vodíkových iontů, které konkurují kationtům kovů při vazbě do aktivních míst adsorbentu. Dále byl experimentálně prokázán pozitivní vliv rostoucí teploty na adsorpci všech testovaných kovů v řádech desetin až jednotek $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Největší vliv měla změna teploty na adsorpci olova, jehož maximální adsorpční kapacita se zvýšila z 25,09 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při 15 °C až na 33,49 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při 55 °C [25]. Maximální sledovaná teplota byla 60 °C, neboť její další

zvyšování by již mohlo způsobit chemické či fyziologické změny ve struktuře materiálu, které by měly negativní vliv na jeho adsorpční schopnosti. Čajový odpad se v experimentech ukázal jako nejlepší pro adsorpci dvojmocného olova z vodných roztoků, neboť jeho maximální adsorpční kapacita vypočítaná z Langmuirovy izotermy byla asi o 50 % větší než u dalších testovaných kovů.

Tabulka 2.9 Podmínky adsorpce a maximální adsorpční kapacity vybraných kovů na čajovém odpadu

Kov	pH optimum	Teplotní optimum [°C]	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Kadmium	5,0	55	16,87	[25]
Měď	5,0	55	21,02	[25]
Nikl	4,0	60	18,42	[24]
Olovo	5,0	55	33,49	[25]
Zinek	4,2	60	14,20	[22]

2.4.2 Odpad z výroby vína

Réva vinná (*Vitis vinifera*) je jednou z nejpěstovanějších plodin na světě a její sklizeň se každoročně pohybuje kolem 60 milionů tun. Mezi hlavní producenty vinné révy patří Francie, Španělsko a Itálie, z mimoevropských zemí pak USA, Jihoafrická republika, Čína a Austrálie. Asi 80 % sklizně je využito pro výrobu vína a odpad z technologické výroby činí celosvětově 5 – 9 milionů tun každý rok [26]. Matoliny po lisování hroznů jsou cennou druhotnou surovinou získávanou při výrobě vína. Kromě studií jejich využití jako biosorbentu se v průmyslu běžně zpracovávají pro výrobu destilátu, kyseliny vinné, oleje ze semen nebo kompostování. Při výrobě destilátu (v Itálii grapa, ve Francii marc, v ČR matolinovice) se matoliny obvykle z bílých odrůd upěchují a po rychlém zkvašení ve vodě se okamžitě vypálí. Olej extrahovaný ze semen obsahuje vysoký podíl nenasycených mastných kyselin, lecithin, antioxidant prokyanidin, vitamín E či resveratrol. Ze 40 kg semen (odpovídá asi 2 tunám hroznů) lze získat přibližně 1 kg oleje. Při kompostování pomocí kalifornských žížal se matolinový odpad přetvoří na vydatný substrát s vysokým obsahem humusu. Tuna matolin obsahuje přibližně 150 kg organických látek, 3,5 kg dusíku a je také významným zdrojem oxidů fosforu, draslíku a hořčíku [27].

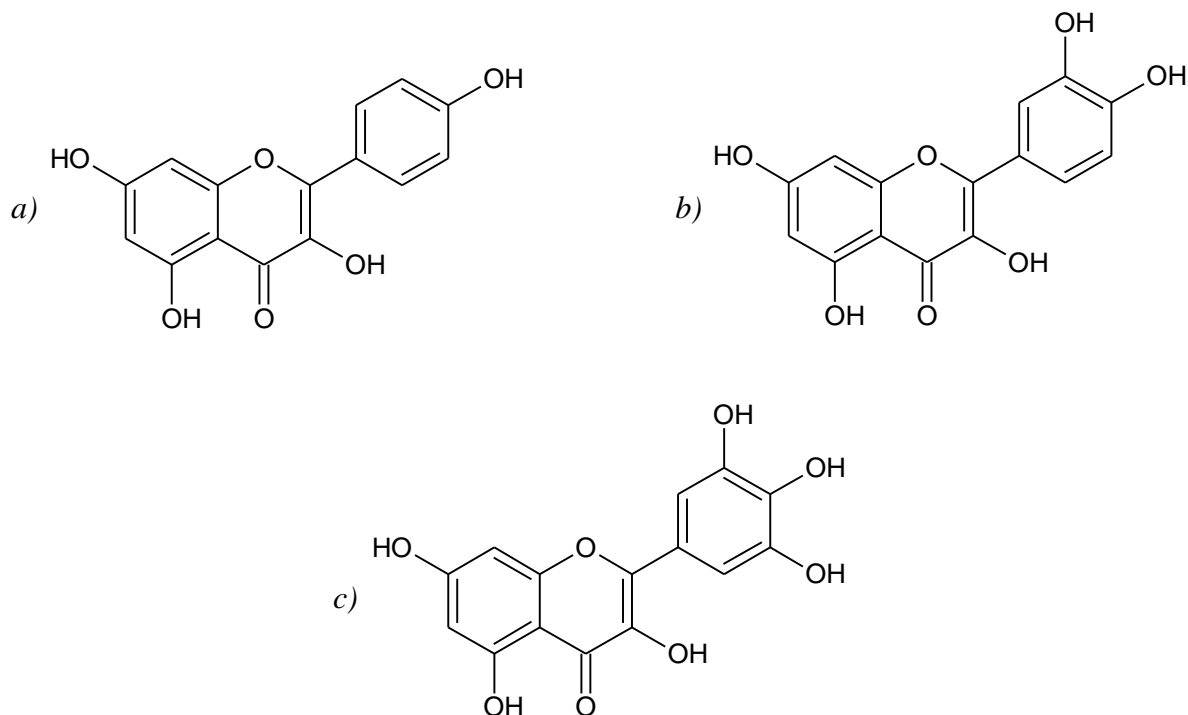
Matoliny se skládají ze slupek, semen a střípin hroznů. Všechny tyto komponenty jsou v syrovém stavu bohaté na organické sloučeniny i minerální prvky, avšak při lisování většina přítomných látek přechází do moštu. Přesto obsahují výsliky z vína vysoký podíl cukrů, organických kyselin, polyfenolů, tříslovin, barviv, dusíkatých, minerálních a dalších látek. Z tabulky 2.10 je patrné, že obsah všech přírodních látek včetně vody je závislý na odrůdě vína [28].

Tabulka 2.10 Obsah vybraných přírodních látek v jednotlivých komponentech matolin [28]

Přírodní látky	Střapiny [%·g ⁻¹]	Slupka [%·g ⁻¹]	Semena [%·g ⁻¹]
Voda	35 – 90	53 – 82	30 – 45
Hexózy	0,1 – 0,2	stopové množství	0,1 – 0,2
Pektin	0,7	0,9	stopové množství
Kyselina vinná	0,1 – 0,5	0,04 – 0,08	stopové množství
Třísloviny	1,3 – 3,2	0,01 – 2,3	1,8 – 5
Dusíkaté látky	0,7 – 2,2	0,8 – 1,9	0,8 – 1,2

Hrozny jsou jediným ovocem v Evropě, které obsahuje významné množství kyseliny vinné. Její syntéza probíhá v listech a zelených hroznech během bylinného růstu hroznů. Ročně se z druhotných surovin při výrobě vína získává ve světě přes 30 tisíc tun kyseliny vinné [27]. Mezi další významné organické kyseliny obsažené v hroznech patří kyselina jablečná, citronová, jantarová, šťavelová a glykolová [28].

Fenolové a polyfenolové sloučeniny jsou nejdůležitější skupinou přírodních látek obsažených v bobulích. Jsou odpovědné za všechny rozdíly mezi bílými a červenými víny a ovlivňují všechny sensorické vlastnosti vína. Mají baktericidní, fungistatický a antioxidační účinky na samotné hrozny i na jejich konzumenty. K hlavním fenolickým látkám patří flavonoidy a neflavonoidy, které se dělí na další skupiny (Tab. 2.11) [29].

**Obrázek 2.6** Chemická struktura kaempferolu (a), kvercetinů (b) a myricetinu (c) [31]

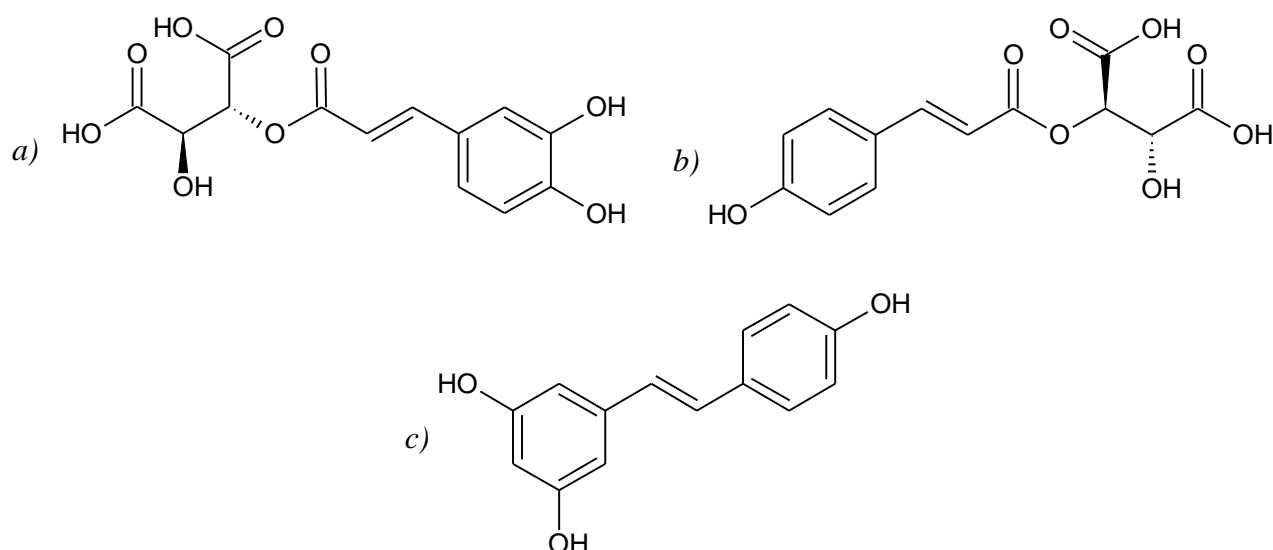
Flavonoidy se vyznačují C6-C3-C6 kostrou sestávající ze dvou fenolových jader spojených středním pyranovým jádrem. Patří mezi ně flavonoly, flavanoly, anthokyany a třísloviny. Flavonoly jsou žluté pigmenty, jejichž chemická struktura je charakteristická dvěmi benzenovými jádry spojenými oksyličeným heterocyklem. Ve slupce se flavonoly vyskytují v buněčných vakuolách, kde spolu s anthokyany absorbují škodlivé UV záření. Jejich koncentrace v hroznech se pohybuje od 1 do 10 % všech polyfenolů v závislosti na odrůdě a podmínkách stanoviště. V bobulích se flavonoly nachází ve formě glykosidů jako kaemferol, kvercetin a myricetin (Obr. 2.6) [30]. Anthokyany jsou velmi významnou skupinou fenolických látek, která je odpovědná za barevnost červených a růžových vín. Jejich obsah v bobulích se zvyšuje od fáze zaměkání hroznů k fázi zralosti. U většiny odrůd révy vinné se anthokyany nachází pouze v horních vrstvách buněk slupky ve formě 3-glukosidů a jen u několika odrůd jsou obsaženy také v dužnině. Hlavním anthokyanovým barvivem je malvidin, dále bobule obsahují delphinidin, kyanidin, petunidin a peonidin. Taniny (nebo také flavanoly) mají v hroznech největší zastoupení, avšak jejich množství závisí na teplotních podmínkách. Koncentrace a struktura taninů se v průběhu dozrávání hroznů mění. V semenech jejich obsah klesá po začátku vybarvování hroznů do doby zralosti, zatímco taniny ve slupce mají v průběhu dozrávání komplexnější strukturu. Mezi taniny patří katechin, epikatechin (Obr. 2.5) a jejich oligomery, které se označují jako prokyanidiny [29].

Tabulka 2.11 *Přehled fenolických látek obsažených v hroznech [29]*

Fenolické látky	Komponenta hroznů	Obsah [g.kg⁻¹]
FLAVONOIDY		
Flavonoly	slupka	0,01 – 0,1
Anthokyany	slupka	0,5 – 4
	semena	1 – 8
Taniny – flavanoly	slupka	0,3 – 3
	třapina	0,03 – 0,4
NEFLAVONOIDY		
Fenolové kyseliny	slupka	0,06 – 0,8
	semena	0 – 0,035
Stilbeny	slupka	0 – 0,02

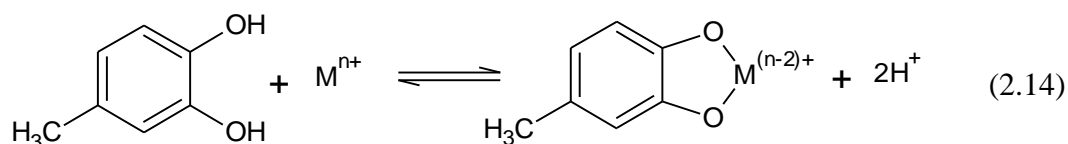
Neflavonoidy jsou strukturálně jednodušší sloučeniny syntetizované z fenylalaninu, které se vyskytují především v buněčných vakuolách slupky a dužniny a po rozdrčení bobule jsou snadno extrahovatelné. Neflavonoidy mohou v hroznech vznikat také z kyseliny octové metabolickou činností kvasinek. Patří mezi ně fenolové kyseliny a stilbeny. Mezi běžné

fenolové kyseliny v hroznech patří kyseliny benzoové a skořicová, kyseliny benzoové v bobulích zahrnují kyselinu gentisovou, salicylovou a gallovou, které se liší podle substituce jejich benzenového jádra. V bobulích se zpravidla nacházejí ve formě glykosidů a esterů, ze kterých se uvolňují hydrolýzou. Nejrozšířenějšími fenolovými kyselinami v bobulích jsou kyseliny kaftarová, kutarová (Obr. 2.7) a fertarová – estery kyseliny vinné a kávové, *p*-kumarové, ferulové v uvedeném pořadí. Stilbeny mají dvě benzoová jádra svázaná ethanem nebo ethylenem. Jejich obsah se v bobulích zvyšuje od počátku zaměkání a koncentrace se liší podle odrůdy, stanovištních a stresových podmínek. Vznik stilbenů je reakcí na vnější podněty jako UV-záření, mechanické poškození, nedostatek kyslíku, ionty kovů či patogenní mikroorganismy. Nejběžnějším stilbenem je resveratrol (Obr. 2.7), který se nachází ve slupce bobule. Rostliny odolné vůči infekcím jej umí přeměnit na toxický viniferin, zatímco citlivější odrůdy jej transformují na netoxický piceid [30]. Bylo prokázáno, že resveratrol je přirozený antioxidant, zpomaluje degeneraci mozkové kůry, zvyšuje podíl HDL cholesterolu a ovlivňuje metabolismus lipidů. Pravděpodobně tedy stojí za tzv. francouzským paradoxem [8].



Obrázek 2.7 Chemická struktura kyseliny kaftarové (a), kutarové (b) a *trans*-resveratrolu (c) [30]

Adsorpce kovů u odpadu z výroby vína probíhá především na polyfenolické látky a další sloučeniny s hydroxylovými skupinami. Obecný adsorpční mechanismus kovů je popsán rovnicí (2.14) [26]:



Před adsorpčními experimenty byl materiál propláchnut destilovanou vodou za účelem odstranění nečistot, vysušen do konstantní hmotnosti, nadsycen a přesítován pro získání částic požadované velikosti. Připravený adsorbent nebyl dále upravován fyzikálními ani chemickými zásahy. Povrch adsorbentu byl studován elektronovým mikroskopem, přítomnost a charakter funkčních skupin byly detekovány Fourierovou transformací infračerveného spektra materiálu. Po optimalizaci pH byly experimenty prováděny vsádkovou i průtokovou metodou při laboratorní teplotě v několika časových intervalech [32].

Tabulka 2.12 Optimální pH a maximální adsorpční kapacity vybraných kovů na odpadu z výroby vína

Kov	Původ odrůdy	pH optimum	Q_{\max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Chrom ^{*)}	–	4	99,32	[26]
Kadmium	oblast Štýrsko, Rakousko	7	87,00	[32]
Měď	oblast Girona, Španělsko	6	10,10	[33]
Nikl	oblast Girona, Španělsko	6	10,62	[33]
Olovo	oblast Štýrsko, Rakousko	3	88,68	[32]

^{*)} šestimocná forma Cr

Z výsledků prezentovaných v tabulce 2.12 je patrné, že adsorpci kovů na odpad z výroby vína výrazně ovlivňuje pH roztoku. Vliv pH na adsorpci byl již rozepsán v kapitole 2.4.1, přesto je zajímavé, že olovo a chrom oproti dalším kovům výborně adsorbovaly v mnohem kyselejších prostředích. Značný rozdíl byl zjištěn také mezi maximálními adsorpčními kapacitami kovů na matolinách. Ze studií vyplývá, že odpadní materiál z výroby vína je výborným adsorbentem pro chrom, kadmium a olovo. U chromových a olovnatých iontů byla zjištěna dobrá adsorpční kapacita i na jiných potravinářských odpadních materiálech, avšak překvapující je zjištěná adsorpce kadmia ve srovnání s dalšími adsorbenty v tabulkách 2.9 a 2.14. Adsorpce mědi a niklu je v porovnání s dalšími přírodními adsorbenty průměrná.

2.4.3 Odpad z výroby kávy

Kromě čajových lístků a matolin z lisování vína se mnoho studií zaměřilo na odpadní materiál z výroby kávy či využití kávové sedliny nebo přímo nezpracovaných kávových bobů. Káva je druhou největší obchodní komoditou na světě. Většina světové produkce kávy pochází z Jižní Ameriky, zejména z Brazílie, ve které se každým rokem vyprodukuje cca 2,3 milionů tun kávy. Při průmyslovém zpracování takové produkce samozřejmě vzniká velké množství odpadu, zejména slupek a sedliny, který se v posledních letech dostává do středu zájmu vědeckých studií [34].

Kávové boby obsahují pestrou škálu organických sloučenin i minerálních látek, jejichž obsah v různých odrůdách se však značně liší (Tab. 2.13). Mezi hlavní chemické složky v syrových bobech patří voda, cukry, dusíkaté sloučeniny, tuky, minerály, alkaloidy a organické kyseliny včetně jejich derivátů, avšak v malém množství mohou obsahovat také polyfenolické látky či ligniny. Během pražení ovšem v chemickém složení bobů dochází k razantním změnám, kdy dochází k rozkladu některých sloučenin a syntéze nových bioaktivních látek odpovědných za sensorické vlastnosti konečného produktu (Tab. 2.13).

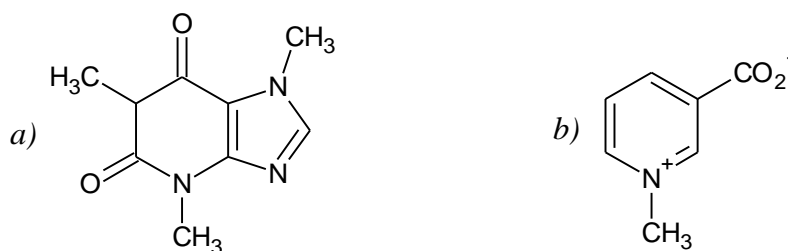
Část proteinů se rozkládá a volné AMK podléhají se sacharosu Maillardovým reakcím za vzniku melanoidinových polymerů, které způsobují hnědé zbarvení kávy. Tuhy včetně triacylglycerolů a sterolů jsou během tepelných úprav bobů relativně stabilní [35].

Tabulka 2.13 Chemické složení bobů z různých odrůd kávovníku po sklizni a zpracování [35]

Složka	Koncentrace před pražením (g/100 g)		Koncentrace po pražení (g/100 g)	
	<i>C. Arabica</i>	<i>C. Canephora</i>	<i>C. Arabica</i>	<i>C. Canephora</i>
Sacharosa	6,0 – 9,0	0,9 – 4	> 4,2	> 1,6
Polysacharidy	34 – 44	48 – 55	31 – 33	37
Proteiny	10 – 11	11 – 15	7,5 – 10,0	7,5 – 10,0
Kofein	0,9 – 1,3	1,5 – 2,5	1,1 – 1,3	2,4 – 2,5
Trigonelin	0,6 – 2,0	0,6 – 0,7	0,2 – 1,2	0,3 – 0,7
Lipidy	15 – 17	7 – 10	17	11
Diterpeny	0,5 – 1,2	0,2 – 0,8	0,9 *)	0,2 *)
Chlorogenové kyseliny	4,1 – 7,9	6,1 – 11,3	1,9 – 2,5	3,3 – 3,8
Kyselina chinová	0,4	0,4	0,8	1,0
Minerály	3,0 – 4,2	4,4 – 4,5	4,5	4,7
Melanoidiny	–	–	25	25

*) ve formě esterů

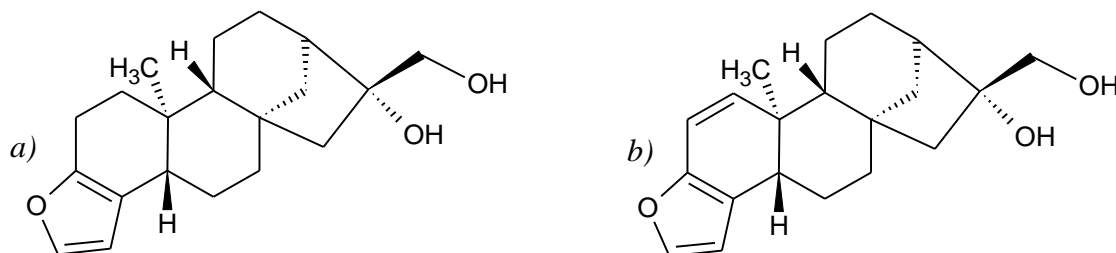
Mezi hlavní bioaktivní látky v kávových bodech patří kofein, trigonelin, kyselina chlorogenová a diterpeny kafestol s kahweolem. Kofein (Obr. 2.8) je alkaloid patřící mezi metylxanthiny, který je zodpovědný za více než 10 % pocíťované hořké chuti při pití kávy. Při vyšších teplotách zůstává stabilní, takže při pražení bobů se jeho koncentrace nijak výrazně nemění. Kofein stimuluje CNS a jeho nízký příjem je obvykle spojován s lepší pozorností, učením či podáváním lepších výkonů, avšak jeho vliv na lidské zdraví je stále předmětem odborných diskusí. Trigonelin (Obr. 2.8) je alkaloid, který vzniká methylací kyseliny nikotinové. Přispívá k hořké chuti kávy, ale především slouží jako prekursor pro vznik mnoha těkavých sloučenin během pražení, zejména pyrolů a pyridinů. Bylo také prokázáno, že trigonelin tlumí agresivitu nádorových buněk. Demethylací trigonelinu během pražení vzniká B-komplex niacin [35].



Obrázek 2.8 Chemická struktura kofeinu (a) a trigonelinu (b) [35]

Chlorogenové kyseliny jsou hlavními fenolickými látkami v kávových bobech, které vznikají především esterifikací *trans*-skořicové a chinové kyseliny. Rozdělují se podle typu a počtu substituentů vázaných na kyselině skořicové a pozice esterifikační vazby na cyklohexanový kruh chinové kyseliny. Chlorogenové kyseliny se podílejí na hořké a svíravé chuti kávy. Během pražení se rozkládají na fenoly a katecholy, které mohou nepříznivě ovlivňovat sensorické vlastnosti pražených bobů [35].

Kafestol a kahweol (Obr. 2.9) jsou pentacyklické diterpenové alkoholy založené na kauranovém skeletu, které spolu s jejich deriváty pokrývají asi 20 % celkového obsahu lipidů v kávě. Oba diterpeny ve studiích vykazovaly antikarcinogenní a hepatoprotektivní účinky, avšak jejich vyšší konzumace je spojována se zvyšováním hladiny homocysteinu a cholesterolu v krvi, což může vést ke kardiovaskulárním onemocněním. Značné množství těchto sloučenin je přítomno v nepřefiltrované kávě, jelikož jsou málo rozpustné ve vodě [35].



Obrázek 2.9 Chemická struktura kafestolu (a) a kahweolu (b) [35]

Adsorpce kovů z vodných roztoků byla testována zejména na odpadu ze zpracování surových kávových bobů a kávové sedlině. Studie byly prováděny na vysušeném nebo chemicky ošetřeném materiálu. Úprava adsorbentu spočívala v promytí destilovanou vodou pro odstranění rozpustných barviv a nečistot, následném vysušení v horkovzdušné troubě a propláchnutí 2% roztokem formaldehydu. Ve studiích byla sledována zejména změna morfologie povrchu adsorbentu před a po adsorpci kovů pomocí elektronového mikroskopu, kinetika reakce, optimální pH, kontaktní čas a maximální adsorpční kapacita materiálu. Z výsledků prezentovaných v tabulce 2.14 je patrné, že kávová sedlina má mnohem větší adsorpční potenciál než odpad získaný zpracováním bobů před pražením. Je to dáno hlavně tím, že většina biologicky aktivních látek se nachází právě v bobech a další vzniknou během pražení. Ve vodě nerozpustné látky pak zůstávají po přípravě kávy v sedlině a zvyšují její adsorpční kapacitu. Z experimentů dále vyplývá, že adsorpce kovů probíhala při stálé hodnotě pH kromě kadmia, jehož pH adsorpce i adsorpční kapacita na kávové sedlině byly mnohem vyšší než na surových bobech.

Tabulka 2.14 *Optimum pH a maximální adsorpční kapacity vybraných kovů na odpadu z výroby kávy*

Kov	Odpad ze zpracování surových bobů			Kávová sedlina		
	pH	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie	pH	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Chrom ^{*)}	4	7	[36]	5	45,00	[37]
Kadmium	4	6,9	[36]	7	15,65	[38]
Měď	4	7,5	[36]	5	70,00	[37]
Zinek	4	5,6	[36]	5	4,40	[39]

^{*)} šestimocná forma Cr

2.4.4 Další využitelné odpady

Studie adsorpce kovů byly prováděny na různorodých odpadních materiálech z potravinářského průmyslu, biomase a rozličných mikroorganismech. Ve všech experimentech byl adsorbent nejprve promyt destilovanou vodou, popř. jiným roztokem, vysušen a zmonogenizován na částice požadované velikosti. Další chemické ošetření či úprava adsorbentu již závisely na typu materiálu a zaměření studie. Před samotným měřením byl ještě vhodnými metodami prostudován povrch adsorbentu a přítomnost, včetně charakteristiky, funkčních skupin. Při vlastních experimentech, které většinou probíhaly vsádkovou metodou, byly sledovány morfologické změny povrchu adsorbentu, optimální podmínky adsorpce, kinetika reakce, optimální navážka a maximální adsorpční kapacita adsorbentu. Vybrané výsledky studií adsorpce kovů na různých materiálech z potravinářského průmyslu jsou shrnuty v tabulce 2.15. Výsledky studií potvrzují specifické podmínky a adsorpční potenciál kovů pro každý testovaný materiál.

Tabulka 2.15 *Maximální adsorpční kapacity kovů na různých odpadech z potravinářského průmyslu*

Kov	Adsorbent	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Chrom	skořápky z kokosových ořechů	21,59	[40]
Kadmium	pecky z oliv	12,56	[38]
Měď	sojové lusky	38,70	[41]
Nikl	pekařské droždí	11,40	[24]
Olovo	odpad ze zpracování jablek	59,47	[32]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Laboratorní vybavení

3.1.1 Chemikálie

Tabulka 3.1 Přehled používaných chemikálií

Chemikálie	Výrobce	Vzorec	Mr [g.mol ⁻¹]	Hustota [g.cm ⁻³]
Kyselina dusičná 65%	PENTA, s.r.o.	HNO ₃	63,013	1,400
Hydroxid sodný	Lach-Ner, s.r.o.	NaOH	39,997	2,130 ¹⁾
Síran měďnatý bezvodý	Biogema VD Košice	CuSO ₄	159,600	3,600

¹⁾ při 25 °C

3.1.2 Pomůcky a přístroje

- Laboratorní sklo
- Jednotka pro přípravu ultračisté deionizované vody ELGA, PURELAB® Classic
- Analytické laboratorní váhy Kern & Sohn GmbH, typ ABJ 80-4M
- pH metr WTW 3210
- Mikropipeta HAMILTON, GASTIGHT®
- Filtrační papír MUNKTELL
- Peristaltické čerpadlo KrosFlo Research I Peristaltic Pump, Model 900-1613
- Vratná třepačka GFL 3006, NaturTech
- Topná deska ETA 2107
- Tyčový mixér Turbo-Fixstab, BOSCH
- Síta Preciselekt o průměrech ok 0,1; 2 a 5 mm
- Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Ultima 2, HORIBA Scientific (Tab. 3.2)

3.2 Charakteristika materiálu

Jako materiál k adsorpci byly použity matoliny z výroby vína na podzim roku 2015 (Obr. 3.1). Patně se jednalo o směs červených a bílých hroznů neboť při sušení promytého materiálu se na filtračním papíru objevilo několik modro-fialových skvrn charakterizujících přítomnost rozpuštěných anthokyanových barviv.

3.3 Příprava adsorbentu

Matoliny z výroby vína vysušené při laboratorní teplotě byly nahrubo rozmělněny pomocí tyčového mixéru, pomocí sít byly izolovány částice mezi 2 a 5 mm a semínka byla následně rozdracena ve třecí misce. Upravený materiál byl poté proprán destilovanou vodou, aby byl odstraněn zbytkový cukr, barevné složky a další rozpustné nečistoty, scezen přes síto o průměru oka 0,1 mm a vysušen při laboratorní teplotě (Obr. 3.2).



Obrázek 3.1 *Matoliny z výroby vína*



Obrázek 3.2 *Upravené matoliny pro adsorpci*

3.4 Příprava roztoků

3.4.1 Příprava roztoků pro úpravu pH

Pro kyselou úpravu pH zásobních roztoků mědi byl připraven roztok kyseliny dusičné o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Výpočtem bylo zjištěno, že pro přípravu 100 ml 1M HNO_3 je potřeba 6,7 ml 65% HNO_3 . Odměřené množství koncentrované kyseliny dusičné bylo naředěno postupným přidáváním do kádinky s přiměřeným množstvím destilované vody. Připravený roztok byl poté kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku.

Pro zásaditou úpravu pH zásobních roztoků mědi byl připraven roztok hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Výpočtem bylo zjištěno, že pro přípravu 100 ml 1M NaOH je potřeba 3,99 g pevného NaOH . Navážka hydroxidu sodného byla rozpuštěna v přiměřeném množství destilované vody, roztok byl poté kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku.

Tabulka 3.2 *Technická specifikace přístroje ICP-OES Ultima 2 [42]*

Generátor:	rádiová frekvence 40,68 MHz.
Chladicí systém:	typ GenCo pro chlazení generátoru a cívky
Odsávání:	přímé napojení na plazmovou komoru
Čerpadlo:	3-kanálová peristaltická pumpa
Mlžná komora:	cyklonová, zmlžovač typu Meinhard
Plazma:	průměr vstřikovací trysky 3 mm, průtok plazmového plynu 12,5 l/min, průtok nosného plynu 0,2 l/min, plně demontovatelný hořák
Optický systém:	termoregulovatelný, ohnisková vzdálenost 1 m, optická mřížka s rozlišením 2 400 g/mm, optické rozlišení < 5 pm pro 160 – 320 nm a < 10 pm pro 320 – 800 nm
Vlnová délka:	160 – 800 nm
Detekce:	Dual PMT s HDD [®] systémem
Příslušenství:	zvlhčovač argonu, autosampler AS-500

3.4.2 Příprava standardních roztoků mědi

Pro kalibraci přístroje ICP-OES před experimentálním proměřováním roztoků byly ze zásobního roztoku mědi o přesné koncentraci 1,000 0 g.l⁻¹ připraveny standardní roztoky o koncentracích 20 mg.l⁻¹ a 100 mg.l⁻¹. Výpočty bylo zjištěno, že pro přípravu 100 ml roztoku Cu o koncentraci 20 mg.l⁻¹ jsou potřeba 2 ml zásobního roztoku Cu a pro přípravu 100 ml roztoku Cu o koncentraci 100 mg.l⁻¹ je potřeba 10 ml zásobního roztoku Cu. Vypočítané objemy zásobního roztoku mědi byly automatickou pipetou odpipetovány do odměrných baněk o objemu 100 ml a doplněny destilovanou vodou po rysku. Přesná koncentrace standardních roztoků byla proměřena na přístroji ICP-OES.

3.4.3 Příprava zásobních roztoků mědi

3.4.3.1 Příprava zásobních roztoků mědi pro stanovení optimálního pH

Pro stanovení optimálního pH pro adsorpci byly připraveny zásobní roztoky mědi o teoretické koncentraci 100 mg.l⁻¹ rozpuštěním vypočítaného množství bezvodého síranu měďnatého ve stanoveném objemu destilované vody. Navážka pro přípravu 250 ml roztoku Cu o koncentraci 100 mg.l⁻¹ činila 0,062 8 g CuSO₄. Odvážené množství síranu měďnatého bylo rozpuštěno

v přiměřeném objemu destilované vody a poté byl roztok v kádince doplněn destilovanou vodou těsně pod značku požadovaného objemu roztoku. Opatrným přidáváním 1M roztoků HNO₃ nebo NaOH byly připraveny roztoky o pH 2, 3, 4, 5 a 6. Přidávky se pohybovaly v rozmezí 5 – 1 000 µl. Roztoky s upraveným pH byly poté kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 250 ml a doplněny destilovanou vodou po rysku. Přesná koncentrace zásobních roztoků byla proměřena na přístroji ICP-OES.

3.4.3.2 Příprava zásobních roztoků mědi pro adsorpční experimenty

Pro experimentální stanovení adsorpční izotermy byla připravena sada zásobních roztoků mědi o teoretických koncentracích 5, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100, 200, 300, 400 a 500 mg.l⁻¹ rozpuštěním vypočítaného množství síranu měďnatého ve stanoveném objemu destilované vody. Při přípravě roztoků o koncentracích 200 – 500 mg.l⁻¹ byla pro výpočet navážky CuSO₄ použita molekulová hmotnost monohydrátu síranu měďnatého, neboť podle analýzy předchozí sady zásobních roztoků na přístroji ICP-OES již síran měďnatý vázal určité množství vzdušné vlhkosti. Navážka pro přípravu 250 ml roztoku Cu o koncentraci 200 mg.l⁻¹ činila 0,139 7 g CuSO₄ · H₂O. Odvážené množství síranu měďnatého bylo rozpuštěno v přiměřeném objemu destilované vody a poté byl roztok v kádince doplněn destilovanou vodou těsně pod značku požadovaného objemu roztoku. Opatrným přidáváním 1M HNO₃ (v rozmezí 5 –10 µl) byly roztoky upraveny na pH 4, kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 250 ml a doplněny destilovanou vodou po rysku. Přesná koncentrace zásobních roztoků byla proměřena na přístroji ICP-OES.

3.5 Stanovení optimálního pH pro adsorpci

Proměření závislosti adsorpce mědi na pH roztoku proběhlo průtokovou metodou. Kolona byla naplněna cca 20 g připraveného adsorbentu a promývána 100 ml zásobního roztoku mědi o teoretické koncentraci 100 mg.l⁻¹. Průtok při plnění kolony roztokem byl udržován na 16,8 ml.min⁻¹, poté byl regulován mezi 4,2 a 5,6 ml.min⁻¹. Takto byla dvakrát proměřena celá sada zásobních roztoků mědi o různém pH. Koncentrace mědi v eluátech byla změřena na přístroji ICP-OES a byly vypočítány procenta adsorbovaného množství mědi.

3.6 Experimentální stanovení adsorpční izotermy

3.6.1 Průtoková metoda

Do suché kolony bylo vpraveno 20 g adsorbentu odvážených s přesností na čtyři desetinná místa. Materiál byl poté proplachován 100 ml zásobního roztoku mědi o pH 4 průtokem 5,6 ml.min⁻¹. Po ukončení experimentu byl materiál z kolony opět zvážen a kolona byla vyčištěna a vysušena. Tímto způsobem byla proměřena celá sada zásobních roztoků mědi o daném pH a koncentrace mědi ve všech eluátech byla změřena na přístroji ICP-OES.

3.6.2 Vsádková metoda

Do Erlenmeyerových baněk o objemu 100 ml byly vpraveny 4 g adsorbentu odvážené s přesností na čtyři desetinná místa a 20 ml zásobního roztoku mědi o pH 4. Poté byly baňky vloženy na třepačku a nechaly se promíchávat rychlostí 160 ot./min po dobu 30 minut. Poté byly roztoky přefiltrovány přes filtrační papír a následně i přes mikrofiltr a materiál byl opět zvážen. Tímto způsobem byla proměřena celá sada zásobních roztoků mědi o daném pH také

při kontaktních časech 60 a 90 minut. Roztoky po adsorpci o počátečních koncentracích nad 100 mg.l^{-1} byly desetkrát zředěny a koncentrace mědi ve všech eluátech byla změřena na přístroji ICP-OES.

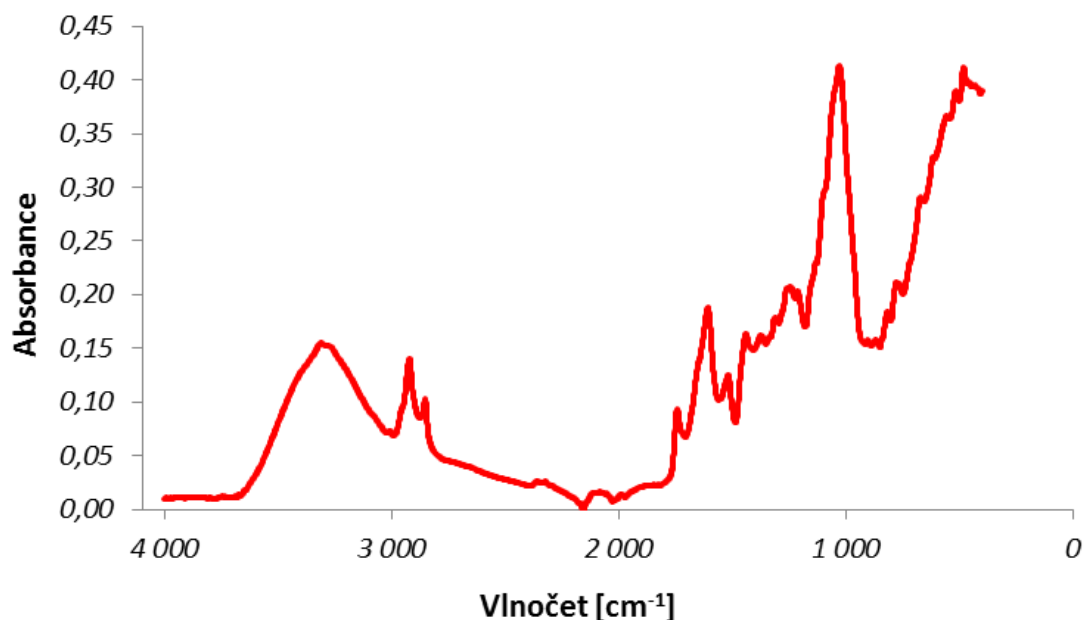
3.7 Analýza adsorbovaného množství mědi

Analýza roztoků na přístroji ICP-OES probíhala při vlnové délce 327,396 nm. Z rozdílů naměřených koncentrací, experimentálního objemu roztoků a navážek materiálu byly vypočítány adsorbovaná množství mědi na gram adsorbentu. Z naměřených dat byla poté dle vztahu (2.10) vypočítána maximální adsorpční kapacita materiálu a na základě zjištěných výsledků byly sestrojeny Langmuirovy izotermny v prostředí programu MS Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakteristika adsorbentu

V grafu 4.1 je znázorněno infračervené spektrum upravených matolin před adsorpcí charakterizující specifickou absorbcí funkčních skupin. V oblasti vlnočtu $3\,300\text{ cm}^{-1}$ byly detekovány volné hydroxylové skupiny přítomné ve fenolických látkách. Následující píky při vlnočtech $2\,920\text{ cm}^{-1}$ a $2\,850\text{ cm}^{-1}$ odpovídají výskytu jednoduchých C-H vazeb v uhlíkatých skeletech jednotlivých sloučenin. Při vlnočtu $1\,740\text{ cm}^{-1}$ absorboval ketonicky vázaný kyslík ve flavonoidech a fenolových kyselinách, vlnočet $1\,600\text{ cm}^{-1}$ odpovídá různým valenčním vibracím násobných vazeb v uhlíkatém skeletu a pík při vlnočtu $1\,510\text{ cm}^{-1}$ charakterizuje disociovanou -COO^- skupinu. V následující oblasti vlnočtů $1\,210 - 1\,430\text{ cm}^{-1}$ byly poté detekovány alkoholy a fenoly a dominantní pík při vlnočtu $1\,020\text{ cm}^{-1}$ pravděpodobně charakterizuje přítomnost etherových vazeb ve struktuře flavonoidů. Série malých píků v oblasti vlnočtů $475 - 800\text{ cm}^{-1}$ pak odpovídá deformačním vibracím uhlíkatých vazeb způsobených přítomností různých *cis*- a *trans*-izomerů (např. resveratrol) [43].



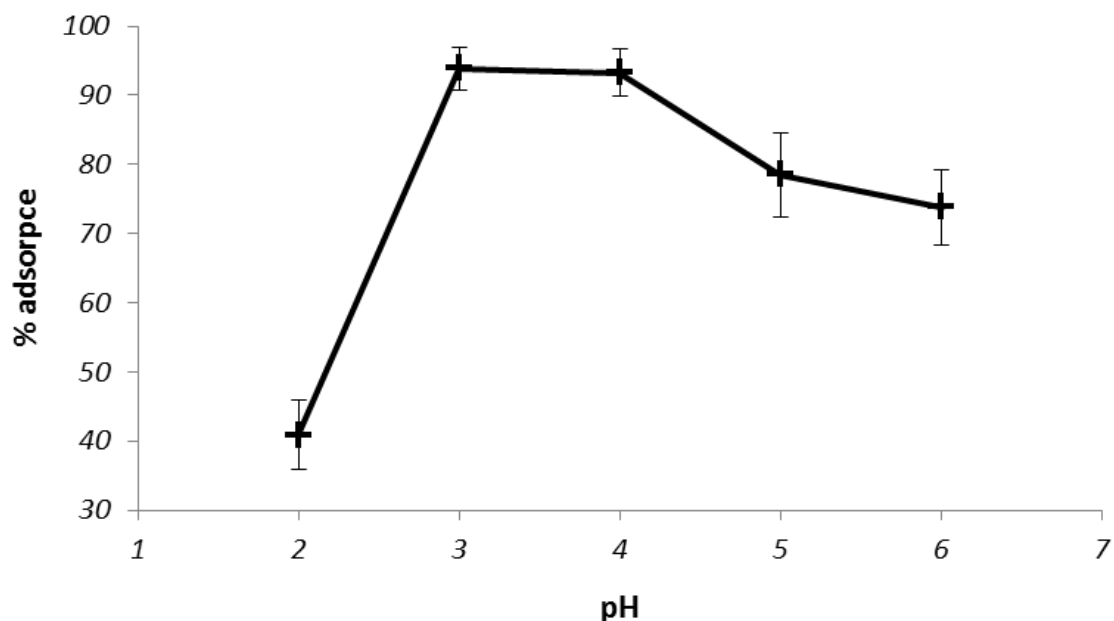
Graf 4.1 IČ spektrum matolin před adsorpcí

4.2 Vliv pH roztoku

Hodnota pH vodných roztoků je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících adsorpci kovů. Biosorbenty z potravinářského průmyslu obsahují ve své struktuře velké množství hydroxylových a karboxylových funkčních skupin, jejichž disociace podle pH roztoku umožňuje adsorpci kovových iontů. U odpadních materiálů z výroby vína jsou hlavním zdrojem kyslíkatých funkčních skupin fenolické látky (Tab. 2.11), které jsou bohaté zejména na obsah hydroxylů (Obr. 2.6).

Závislost adsorbovaného množství mědi na pH byla stanovena průtokovou metodou se sadou zásobních roztoků mědi v rozmezí pH 2 – 6. Z naměřených výsledků prezentovaných v grafu 4.2 vyplývá, že v rozmezí pH 2 – 3 dochází k prudkému zvýšení adsorpce, která pak od pH 4 začíná mírně klesat. Minimální adsorpce při nízkém pH je způsobena přebytkem

a vyšší pohyblivostí H^+ iontů, které se přednostně adsorbují na ligandy vzniklé disociací funkčních skupin. Pokles adsorpce při vyšších hodnotách pH je důsledkem přítomnosti hydroxylových aniontů, které reagují s Cu^{2+} ionty za vzniku elektroneutrální sraženiny $Cu(OH)_2$. Původní pH připravených roztoků mědi bylo cca 4,7, jako optimální byla pro adsorpci zvolena hodnota pH 4. Dle zjištěných výsledků byla sice adsorpce účinnější při pH 3, avšak u více protonovaných roztoků bylo větší riziko výskytu nespektrálních interferencí při měření koncentrace na přístroji ICP-OES.



Graf 4.2 Vliv pH roztoku na adsorpci mědi

Tabulka 4.1 Naměřené hodnoty při průtokové metodě: c_1 – počáteční koncentrace, c_2 – rovnovážná koncentrace, m_1 – hmotnost suchého adsorbentu, m_2 – hmotnost adsorbentu po adsorpci

c_1 [$mg.l^{-1}$]	c_2 [$mg.l^{-1}$]	% sorpce	m_1 [g]	m_2 [g]	m_{vody} [ml]	t [min]
3,338	1,586	52,49	20,015 8	27,160 0	7,144 2	10,0
6,426	2,641	58,90	20,030 4	27,949 4	7,919 0	8,0
17,200	7,800	54,65	19,995 9	28,926 0	8,930 1	8,5
36,300	19,500	46,28	20,001 1	32,375 1	12,374 0	10,0
50,400	27,300	45,83	20,034 6	27,862 0	7,827 4	8,5
64,320	37,457	41,76	20,047 4	28,787 3	8,739 9	8,0
77,200	43,300	43,91	20,093 6	33,040 6	12,947 0	9,0
86,800	54,700	36,98	20,094 4	30,751 3	10,656 9	9,0

4.3 Vliv počáteční koncentrace roztoku

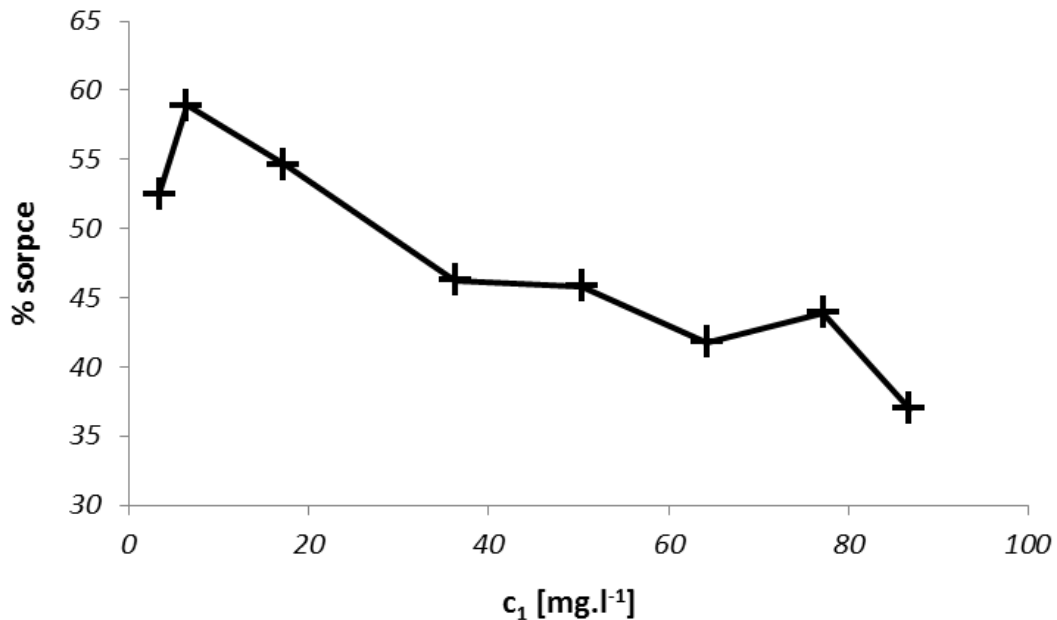
Efekt počáteční koncentrace roztoku na adsorpci byl stanoven z proměřených sad zásobních roztoků mědi při průtokové (Tab. 4.1) a vsádkové metodě pro kontaktní časy 30, 60 a 90 minut. Naměřené hodnoty pro kontaktní čas 30 minut při vsádkové metodě jsou uvedeny v tabulce 4.2, zatímco hodnoty rovnovážné koncentrace a adsorbovaného množství mědi při kontaktních časech 60 a 90 minut jsou již vyneseny v grafu 4.4.

Tabulka 4.2 Naměřené hodnoty při vsádkové metodě pro kontaktní čas 30 minut

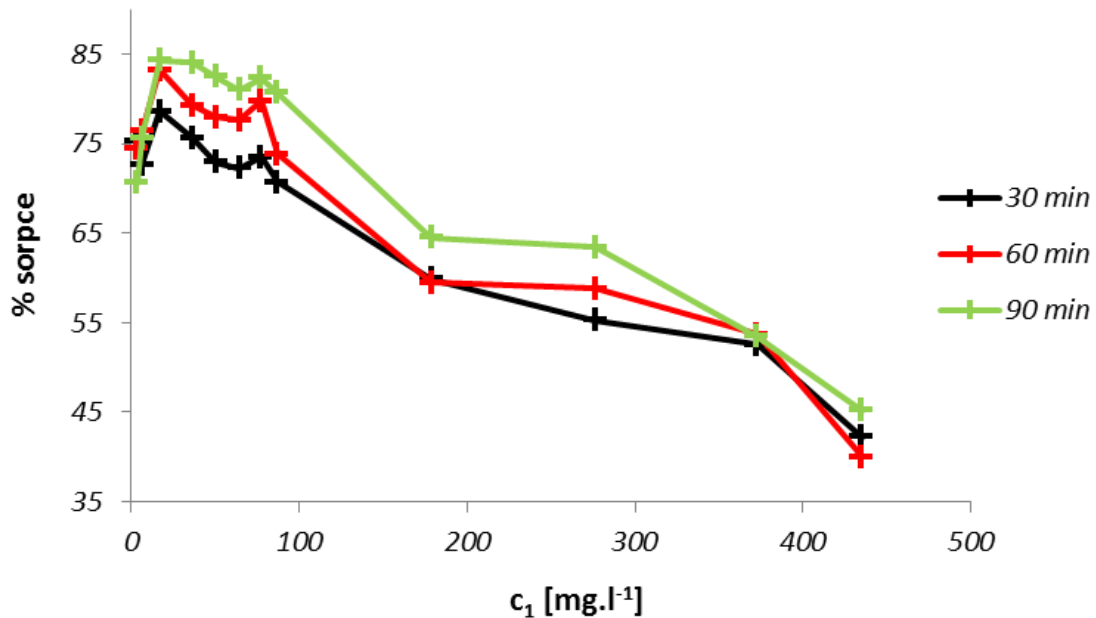
c_1 [mg.l ⁻¹]	c_2 [mg.l ⁻¹]	% sorpce	m_1 [g]	m_2 [g]	m_{vody} [ml]
3,338	0,824	75,31	3,993 9	10,754 3	6,760 4
6,426	1,755	72,69	3,969 3	10,864 9	6,895 6
17,200	3,668	78,67	4,045 0	11,702 8	7,657 8
36,300	8,835	75,66	3,976 1	10,765 1	6,789 0
50,400	13,632	72,95	4,003 3	10,217 0	6,213 7
64,320	17,813	72,31	4,048 4	9,793 4	5,745 0
77,200	20,422	73,55	4,144 1	12,008 4	7,864 3
86,800	25,338	70,75	4,027 7	10,754 3	6,726 6
178,784	71,699	59,90	3,964 6	12,069 5	8,104 9
276,268	123,490	55,30	3,957 9	12,774 4	8,816 5
372,672	176,753	52,57	3,952 3	12,369 2	8,416 9
435,222	251,343	42,25	3,998 5	12,928 8	8,930 3

Z grafického znázornění naměřených hodnot je patrný podobný průběh adsorpce v závislosti na rostoucí počáteční koncentraci zásobních roztoků mědi u průtokové (Graf 4.3) i vsádkové (Graf 4.4) metody. Při nízkých počátečních koncentracích (pod 20 mg.l⁻¹) dochází nejprve k prudkému nárůstu adsorbovaného množství mědi, což je důsledek adsorpční kinetiky. Při velmi nízkých koncentracích adsorbátu totiž dochází při určitém poměru adsorbovaných iontů a záporně nabitých ligandů k rychlému nasycení aktivních míst adsorbentu před ustálením reakční rovnováhy. S rostoucí počáteční koncentrací zásobních roztoků mědi pak dochází k postupnému poklesu adsorbovaného množství mědi, neboť se zvyšuje poměr počáteční koncentrace měďnatých iontů k počtu aktivních míst na povrchu adsorbentu, jehož množství zůstává stále přibližně stejné. U všech měření bylo při adsorpci roztoku o koncentraci 77,2 mg.l⁻¹ zjištěno opětovné mírné zvýšení množství adsorbované

mědi, které patrně opět souvisí s adsorpční kinetikou. Při všech experimentech bylo také absorbováno určité množství vody z roztoku, což mělo za následek zakoncentrování eluátů a následnou chybu při stanovení parametrů adsorpčních izoterm. U vsádkové metody bylo navíc experimentálně prokázáno, že při delším kontaktním čase je adsorpce účinnější. Z grafického znázornění je také patrné, že při obou metodách byla adsorpce neúčinnější při počáteční koncentraci roztoku mědi $17,2 \text{ mg.l}^{-1}$.



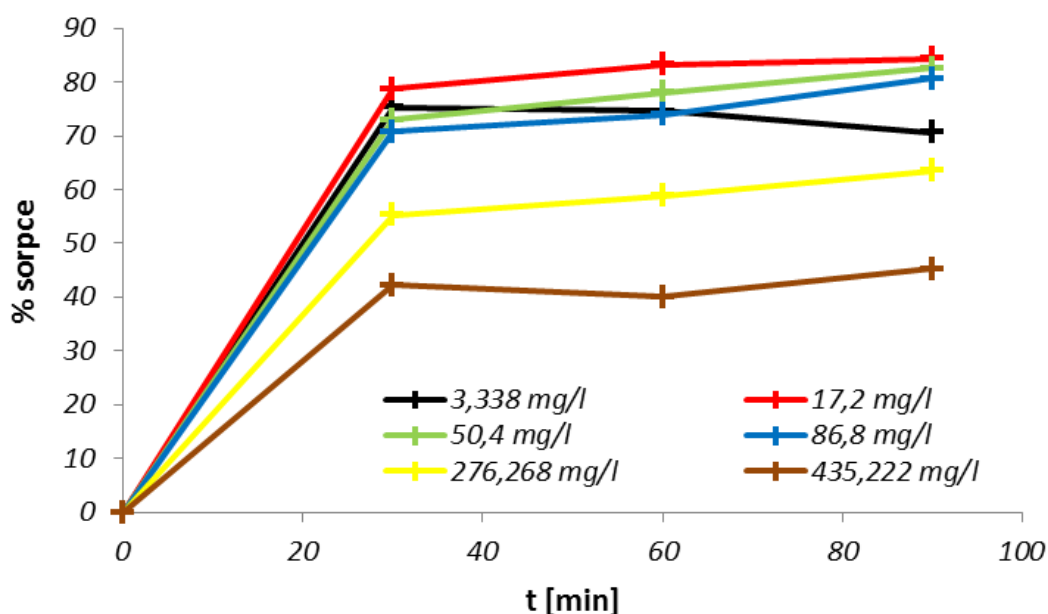
Graf 4.3 Vliv počáteční koncentrace roztoku na adsorpci mědi při průtokové metodě



Graf 4.4 Vliv počáteční koncentrace na adsorpci mědi při vsádkové metodě

4.4 Vliv kontaktního času

Doba kontaktu mezi roztokem a adsorbentem hraje při adsorpci důležitou roli, neboť na ní závisí výsledné adsorbované množství konkrétní látky při daných podmínkách experimentu. Z tabulky 4.1 je patrné, že při průtokové metodě se kontaktní čas v koloně pohyboval v rozmezí 8 – 10 minut, což mělo negativní vliv na adsorbované množství mědi ve srovnání se vsádkovou metodou. V grafu 4.5 je znázorněna rychlá počáteční adsorpci v prvních 30 minutách experimentů probíhajících vsádkovou metodou a poté téměř lineární pokračování adsorpčních křivek s rostoucím kontaktním časem. U adsorpčních křivek pro počáteční koncentrace roztoků $3,338 \text{ mg.l}^{-1}$ a $17,2 \text{ mg.l}^{-1}$ je patrné, že po nasycení adsorbentu v daných časech dochází k jejich mírnému poklesu, což může být opět důsledkem specifické reakční kinetiky nebo postupné desorpce mědi po úplné saturaci adsorbentu. Z grafu 4.5 je také patrný celkový pokles adsorbovaného množství mědi s rostoucí počáteční koncentrací roztoků, kromě těch o velmi nízké koncentraci, což bylo diskutováno v kapitole 4.3.



Graf 4.5 Vliv kontaktního času na adsorpci mědi ve vsádce pro různé počáteční koncentrace

4.5 Adsorpční izotermy

Pro zjištění maximální adsorpční kapacity použitého adsorbentu byly naměřené hodnoty rovnovážných koncentrací mědi analyzovány modelem Langmuirovy izotermy. Nejprve bylo vypočteno adsorbované množství mědi dle rovnice (4.1):

$$Q_{ad} = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{m_1}, \quad (4.1)$$

kde V vyjadřuje použitý objem roztoku pro adsorpci [ml]. Poté byly z vypočítaného poměru c_2/Q_{ad} aplikováním vztahu (2.10) sestrojeny linearizované tvary Langmuirových izoterm, z jejichž směrnic byly vypočítány maximální adsorpční kapacity. Langmuirovy izotermy popisující jednotlivé adsorpční experimenty na základě rovnovážných koncentrací pak byly sestrojeny jako funkce $f(c_2) = Q_{ad}$.

4.5.1 Průtoková metoda

Vypočtené adsorbované množství a poměr c_2/Q_{ad} pro stanovení maximální adsorpční kapacity použitého materiálu při průtokové metodě jsou prezentovány v tabulce 4.3. Vypočtené parametry Langmuirovy izotermy jsou uvedeny v tabulce 4.4.

Tabulka 4.3 Naměřené a vypočtené hodnoty pro stanovení maximální adsorpční kapacity při průtokové metodě

c_1 [mg.l ⁻¹]	c_2 [mg.l ⁻¹]	m_1 [g]	Q_{ad} [mg.g ⁻¹]	c_2/Q_{ad} [mg.l ⁻¹]
3,338	1,586	20,015 8	0,008 8	181,193 3
6,426	2,641	20,030 4	0,018 9	139,763 0
17,200	7,800	19,995 9	0,047 0	165,923 4
36,300	19,500	20,001 1	0,084 0	232,155 6
50,400	27,300	20,034 6	0,115 3	236,772 5
64,320	37,457	20,047 4	0,134 0	279,535 2
77,200	43,300	20,093 6	0,168 7	256,652 8
86,800	54,700	20,094 4	0,159 7	342,418 6

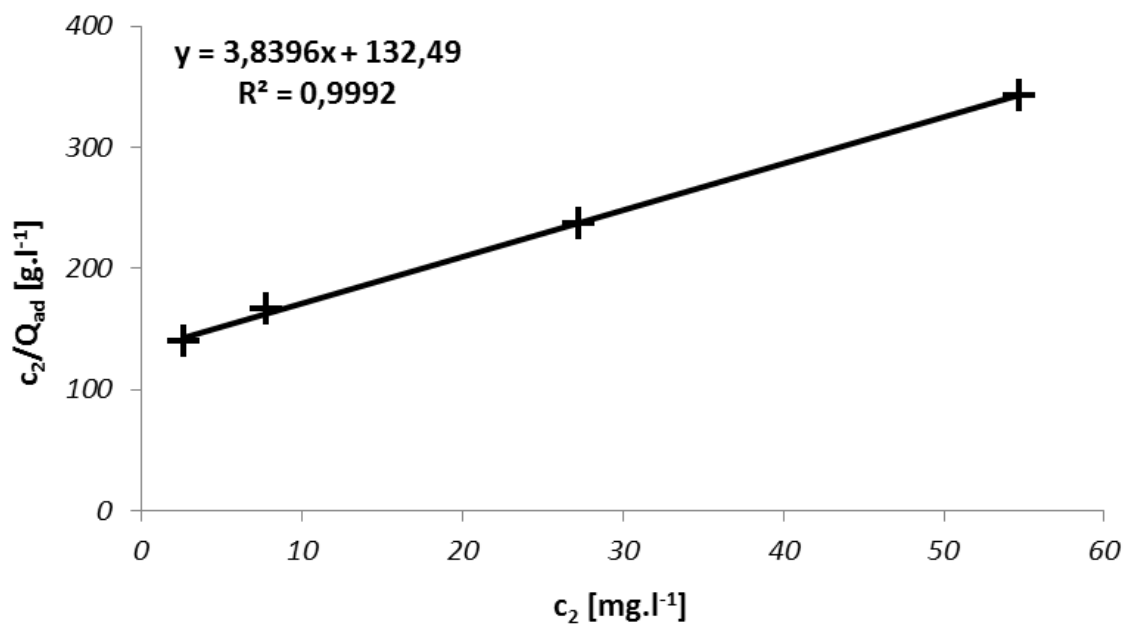
Tabulka 4.4 Parametry Langmuirovy izotermy při průtokové metodě

Q_{max} [mg.g ⁻¹]	k_1 [l.mg ⁻¹]	R^2
0,260 4	0,028 9	0,999 2

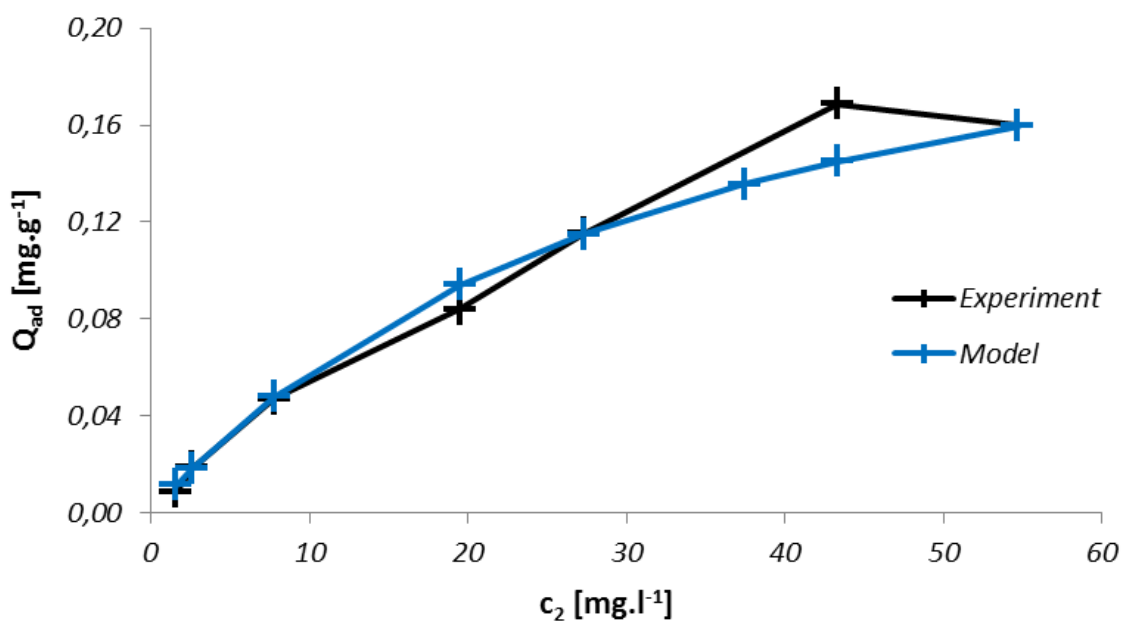
Pomocí lineární regrese linearizované Langmuirovy izotermy () byla zjištěna maximální adsorpční kapacita matolin z výroby vína průtokovou metodou 0,260 4 mg.g⁻¹, korelační koeficient měl hodnotu 0,999 2. Linearizace Langmuirovy izotermy je znázorněna v grafu 4.6, porovnání experimentální Langmuirovy izotermy s modelovou izotermou sestavenou na základně vypočítaných parametrů je zobrazeno v grafu 4.7.

4.5.2 Vsádková metoda

Vypočtené adsorbované množství a poměr c_2/Q_{ad} pro stanovení maximální adsorpční kapacity použitého materiálu pro kontaktní čas 30 minut při vsádkové metodě jsou prezentovány v tabulce 4.5. vypočtené hodnoty pro kontaktní časy 60 a 90 minut jsou pak vyneseny v grafech 4.8 a 4.9. Vypočtené parametry Langmuirových izoterm pro všechny kontaktní časy jsou uvedeny v tabulce 4.6.



Graf 4.6 Linearizace Langmuirovy izotermy při průtokové metodě



Graf 4.7 Experimentální a modelová Langmuirova izoterma při průtokové metodě

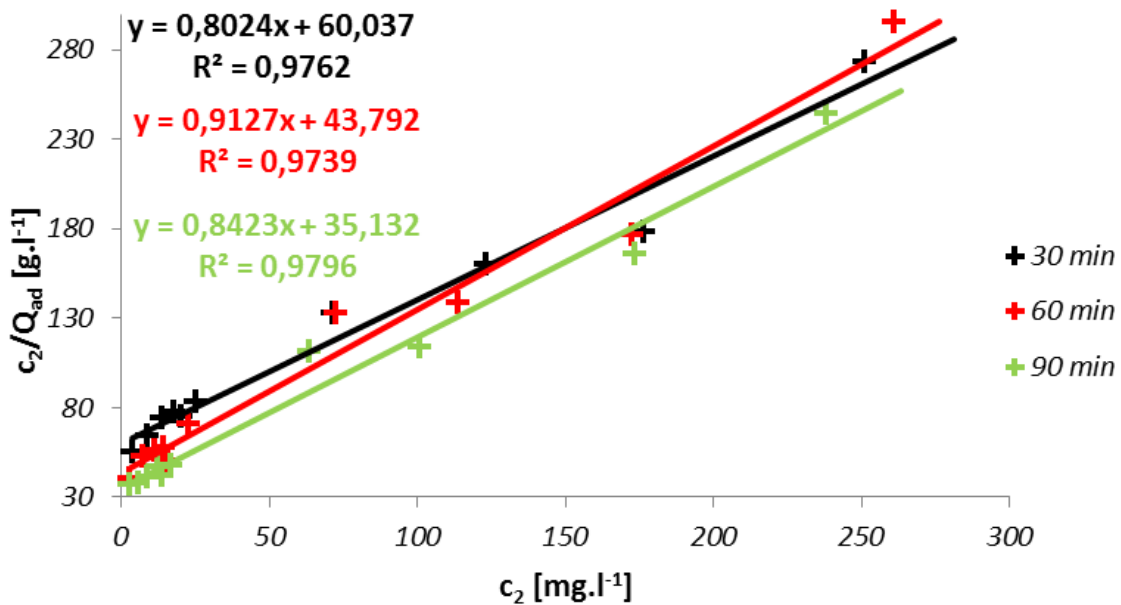
Tabulka 4.5 Naměřené a vypočtené hodnoty pro stanovení maximální adsorpční kapacity pro kontaktní čas 30 minut při vsádkové metodě

c_1 [mg.l ⁻¹]	c_2 [mg.l ⁻¹]	m_1 [g]	Q_{ad} [mg.g ⁻¹]	c_2/Q_{ad} [mg.l ⁻¹]
3,338	0,824	3,993 9	0,012 6	65,452 9
6,426	1,755	3,969 3	0,023 5	74,567 8
17,200	3,668	4,045 0	0,066 9	54,822 1
36,300	8,835	3,976 1	0,138 2	63,952 0
50,400	13,632	4,003 3	0,183 7	74,212 6
64,320	17,813	4,048 4	0,229 8	77,530 4
77,200	20,422	4,144 1	0,274 0	74,527 8
86,800	25,338	4,027 7	0,304 9	83,253 5
178,784	71,699	3,964 6	0,540 2	132,725 3
276,268	123,490	3,957 9	0,772 0	159,957 9
372,672	176,753	3,952 3	0,991 4	178,283 1
435,222	251,343	3,998 5	0,949 7	273,276 2

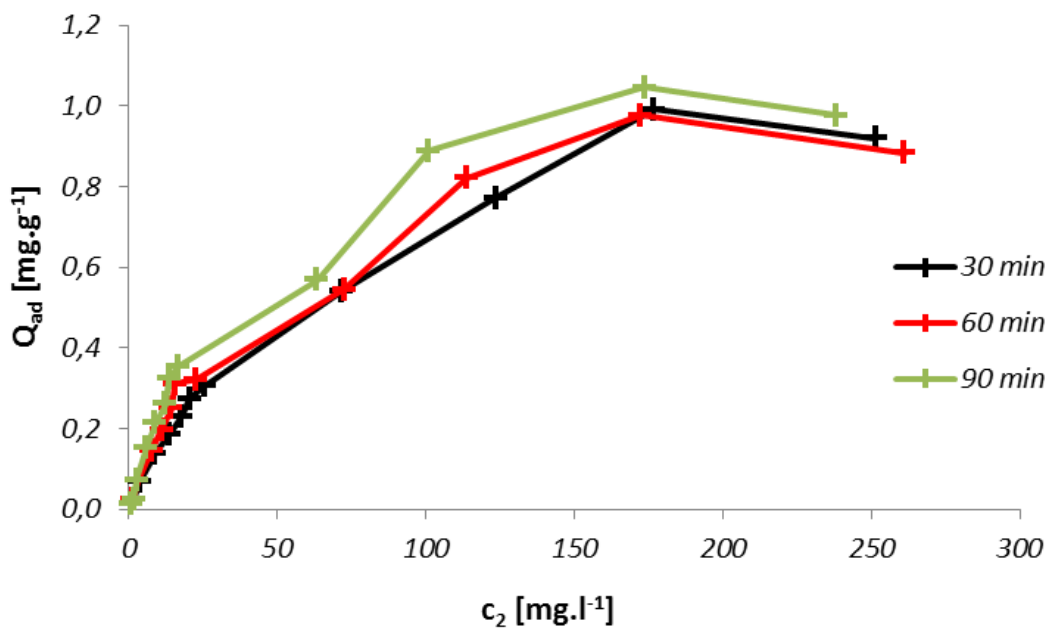
Tabulka 4.6 Parametry Langmuirových izoterm pro různé kontaktní časy při vsádkové metodě

Kontaktní čas [min]	Q_{max} [mg.g ⁻¹]	k_1 [l.mg ⁻¹]	R^2
30	1,246 2	0,013 4	0,976 2
60	1,095 7	0,020 8	0,973 9
90	1,1873	0,023 9	0,979 6

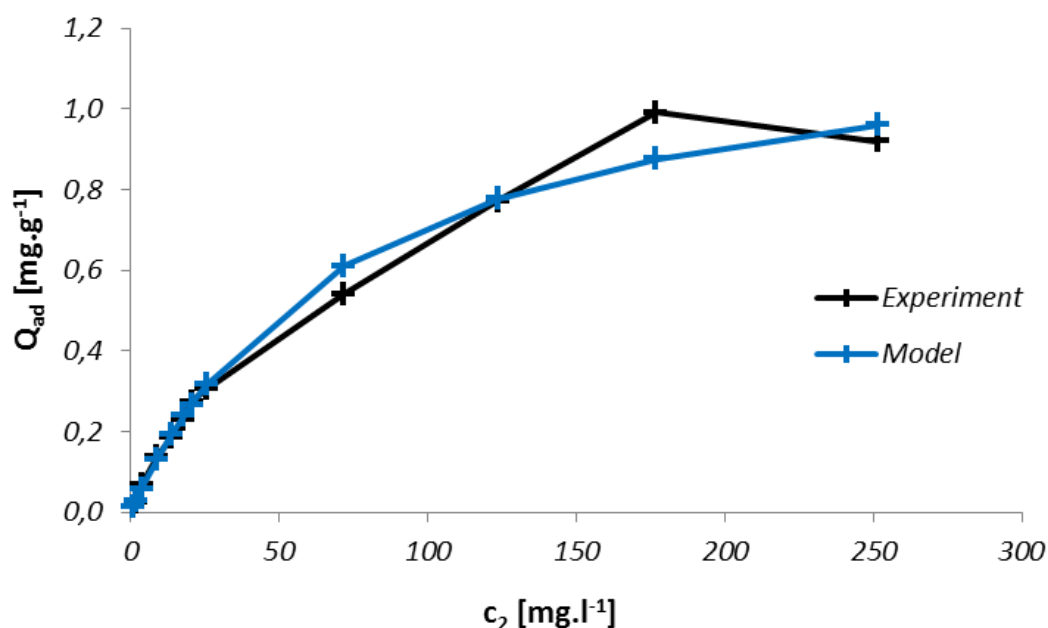
Pomocí lineární regrese u vsádkové metody zjištěna asi šestkrát vyšší maximální adsorpční kapacita než u průtokové metody, což bylo způsobeno jednak delšími kontaktními časy adsorpce a také mícháním směsí na třepačce. Nejvyšší maximální adsorpční kapacita matolin při vsádkové metodě byla zjištěna při kontaktním čase 30 minut a činila 1,246 2 mg.g⁻¹, korelační koeficient byl 0,976 2. Linearizace Langmuirových izoterm pro jednotlivé kontaktní časy jsou znázorněny v grafu 4.8, experimentální izotermy jsou pak zobrazeny v grafu 4.9. Porovnání experimentální Langmuirovy izotermy s modelovou izotermou sestavenou na základě vypočítaných parametrů pro kontaktní čas 30 minut je zobrazeno v grafu 4.10.



Graf 4.8 Linearizace Langmuirových izoterm pro různé kontaktní časy při vsádkové metodě



Graf 4.9 Experimentální Langmuirovy izotermy pro různé kontaktní časy při vsádkové metodě



Graf 4.10 Experimentální a modelová Langmuirova izoterma po 30 minutách při vsádkové metodě

Tabulka 4.7 Maximální adsorpční kapacity a podmínky adsorpce mědi na různých biosorbentech

Biosorbent	pH	t [min]	Q_{\max} [mg.g ⁻¹]	Studie
Matoliny z výroby vína	4,0	30	1,246	tato práce
Pecky z oliv	5,0	10	1,970	[44]
Skořápky z kešu oříšků	5,0	30	20,000	[45]
Mořská řasa <i>Ulva fasciata sp.</i>	5,0	20	26,880	[46]
Skořápky z palmy olejné	6,5	600	32,455	[47]
Pšeničné otruby	5,0	30	51,500	[48]
Zahradní tráva	6,0	360	58,340	[49]

4.6 Porovnání zjištěných výsledků s dalšími studii a jinými adsorbenty

Vypočítaná maximální adsorpční kapacita mědi je o mnoho nižší, než zjištěná maximální adsorpční kapacita v experimentu uvedeném v tabulce 2.12, která činila 10,1 mg.g⁻¹. Ve španělské studii však byla při vsádkové metodě použita navážka adsorbentu 0,1 g pro 10 ml zásobního roztoku kovu a pro adsorpci byla jako optimální zvolena hodnota pH 6. Průběh

závislosti účinnosti adsorpce na kontaktním čase probíhal podobně u obou experimentů. Rozdíl v hodnotách maximálních adsorpčních kapacit mohl být způsoben nejen různým použitým poměrem množství adsorbentu k objemu roztoku při adsorpci, ale také odlišným chemickým složením vlastního adsorbentu, neboť v tomto experimentu byla k adsorpci použita směs vysušených slupek, střípin a nadrcených semen z lisování vína, zatímco v zahraniční studii adsorpce probíhala na rozdrcené stonky z vinné révy [33]. V tabulce 4.7 jsou pak porovnány maximální adsorpční kapacity mědi na různé přírodní adsorbenty se zjištěnou adsorpční kapacitou na matolinách z výroby vína.

5. ZÁVĚR

V této práci bylo diskutováno potenciální využití odpadu z výroby vína při odstraňování kovů z odpadních vod adsorpcí. Matoliny jsou snadno dostupným a levným materiálem bohatým na polyfenolické a další přírodní látky, jejichž chemická struktura umožňuje tvorbu aktivních míst pro vazbu kovových iontů. Analýzou IČ spektra použitého materiálu byl zjištěn vysoký obsah hydroxylových a karboxylových skupin, na které se přednostně adsorbují ionty kovů. Experimentální část práce byla zaměřena na zjištění optimální hodnoty pH pro adsorpci měďnatých iontů a porovnání maximálních adsorpčních kapacit při průtokové a vsádkové metodě za stejných pracovních podmínek. Největší procento adsorbovaných měďnatých iontů bylo zaznamenáno v rozmezí hodnot pH 3 – 4, pro adsorpční experimenty pak byly zásobní roztoky mědi upravovány na pH 4. Pomocí Langmuirovy izotermy byla zjištěna aximální adsorpční kapacita $0,2604 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Cu}$ při průtokové metodě a $1,2462 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Cu}$ při vsádkové metodě po 30 minutách adsorpce. Na základě experimentů bylo dále prokázáno, že kromě pH prostředí je adsorpce ovlivněna také kontaktním časem a počáteční koncentrací zásobních roztoků. Ze srovnání s dalšími studii vyplývá, že průtoková metoda adsorpce mědi na odpad z výroby vína je kvůli své nízké adsorpční kapacitě nevyhovující, zatímco vsádková metoda má po optimalizaci experimentálních podmínek potenciál pro budoucí průmyslové využití.

Výsledky této práce potvrzují, že odpad z výroby vína je dobrým adsorbentem mědi z vodných roztoků. Byl také potvrzen značný vliv experimentálních podmínek (kontaktní čas, počáteční koncentrace, navážka adsorbentu, velikost částic a teplota), jejichž optimalizace za účelem zvýšení adsorpční kapacity může být cílem další práce. Navazující studie se navíc mohou věnovat také porovnávání zjištěných výsledků s adsorpčními experimenty dalších kovů nebo směsí a termodynamickým parametrům adsorpce.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ATKINS, P., T. OVERTON, J. ROURKE, M. WELLER a F. ARMSTRONG. *Shriver & Atkins' Inorganic chemistry*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010, 824 s. ISBN 978-0-19-923617-6.
- [2] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985, 591 s.
- [3] ĎUŘA, Rudolf a Luboš REJL. *Minerály*. 1. čes. vyd. Praha: Aventinum, 1997, 519 s. Velký průvodce (Aventinum). ISBN 80-715-1030-0.
- [4] BENCKO, Vladimír, Jaroslav LENER a Miroslav CIKRT. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. přepracované a doplněné vyd., v Grada Publishing 1. vyd. Praha: Grada, 1995, 282 s. ISBN 80-716-9150-X.
- [5] Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech: *Emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod*. In: 61/2003 Sb. 2003, 24/2003. Dostupné také z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/Legislativa-ostatni_uplnazneni_narizeni-vlady-2003-61-ukazatele-znecisteni.html
- [6] DUFFUS, J. H. "Heavy metals"-A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2003, 75(9), - [cit. 2015-12-11]. DOI: 10.1351/pac200375091357. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2003.75.issue9/pac200375091357/pac200375091357.xml>
- [7] TREBICHA VSKÝ, Jan, Milan BLOHBERGER a Dagmar HAVRDOVÁ. *Toxické kovy*. Vyd. 1. Kutná Hora: NSO, 1998, 483 s., 26 s. příloh.
- [8] STRUNECKÁ, Anna a Jiří PATOČKA. *Doba jedová*. Vyd. 1. Praha: Triton, 2011-2012, 2 sv. (295, 367 s.). ISBN 978-80-7387-469-8.
- [9] MALÝ, Josef a Petr HLAVÍNEK. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Vyd. 1. Brno: NOEL 2000, 1996, ix, 255 s. ISBN 80-860-2005-3.
- [10] ČERNÍK, Miroslav. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010, 348 s. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [11] SLAVÍČKOVÁ, Kateřina a Marek SLAVÍČEK. *Vodní hospodářství obcí 1: Úprava a čištění vody*. 2. přeprac. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 2013, 200 s. ISBN 978-80-01-05390-4.
- [12] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012, 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.

- [13] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 254 s. ISBN 978-80-7080-862-7.
- [14] AHLUWALIA, S. S. a D. GOYAL Removal of Heavy Metals by Waste Tea Leaves from Aqueous Solution. *Engineering in Life Sciences* [online]. 2005, 5(2), 158-162 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1002/elsc.200420066. ISSN 1618-0240. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elsc.200420066>
- [15] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1997-1998, 2 sv. ISBN 80-718-4365-2.
- [16] ČERNOHORSKÝ, Tomáš, Václav ČERVENÝ, Bohumil DOČEKAL, Josef KOMÁREK, Jan KRATZER, Věra SPĚVÁČKOVÁ a Jiřina SYSALOVÁ. *Atomová absorpční spektrometrie: kurz AAS I*. V Praze: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a VŠCHT, 2015, 134 stran. ISBN 978-80-905704-6-7.
- [17] SOMMER, Lumír. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 151 s. Pokroky chemie. ISBN 80-200-0215-4.
- [18] RAMANAJI, M. ICP-OES: INDUCTIVELY COUPLED PLASMA -OPTICAL EMISSION SPECTROMETER (ICP-OES). *RoHS Testing Laboratory: Centre for Materials for Electronics Technology (C-MET)* [online]. RoHS Division, 2014 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>
- [19] The Meinhard nebulizerr DIHEN. *SPETEC* [online]. Spetec Cleanroom GmbH und Spetec Lab GmbH, 2013 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://en.spetec.de/Englisch/laboratory-technology/atomizer/the--meinhard-atomizer-dihen/index.php>
- [20] *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek 2015*. Brno: Spektroskop. společnost Jana Marka Marci, 2015, 288 stran. ISBN 978-80-905704-7-4.
- [21] REICHEL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Fotonásobič. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2016 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/747-fotonasobic>
- [22] WASEWAR, Kailas L., Mohammad ATIF, Basheshwar PRASAD a Indra Mani MISHRA. Adsorption of Zinc using Tea Factory Waste: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *CLEAN – Soil, Air, Water* [online]. 2008, 36(3), 320-329 [cit. 2016-03-06]. DOI: 10.1002/clen.200700139. ISSN 18630650. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/clen.200700139>
- [23] HORIE, Hideki a Katsunori KOHATA. Analysis of tea components by high-performance liquid chromatography and high-performance capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2000, 881(1-2), 425-438 [cit. 2016-03-05].

- DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01345-X. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002196739901345X>
- [24] MALKOC, E a Y NUHOGLU. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2005, 127(1-3), 120-128 [cit. 2016-03-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.030. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405003572>
- [25] WAN, Shunli, Zhaozhao MA, Yao XUE, Minghai MA, Shengyou XU, Liping QIAN a Qingrui ZHANG. Sorption of Lead(II), Cadmium(II), and Copper(II) Ions from Aqueous Solutions Using Tea Waste. *Industrial* [online]. 2014, 53(9), 3629-3635 [cit. 2016-03-11]. DOI: 10.1021/ie402510s. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie402510s>
- [26] CHAND, Rumi, Kenji NARIMURA, Hidetaka KAWAKITA, Keisuke OHTO, Takanori WATARI a Katsutoshi INOUE. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, 163(1), 245-250 [cit. 2016-03-27]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.084. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408009813>
- [27] MICHLOVSKÝ, Miloš. *Příprava bílých vín*. Vyd. 1. Rakvice: Vinselekt Michlovský, 2014, 289 s. ISBN 978-80-905319-4-9.
- [28] MINÁRIK, Erich a Anton NAVARA. *Chémia a mikrobiológia vína*. 1. vyd. Bratislava: Príroda, 1986, 547 s.
- [29] PAVLOUŠEK, Pavel. *Výroba vína u malovinářů*. 2., aktualiz. a rozš. vyd. Praha: Grada, 2010, 120 s., [8] s. barev. obr. příl. ISBN 978-80-247-3487-3.
- [30] MICHLOVSKÝ, Miloš. *Příprava červených vín*. Vydání první. Rakvice: Vinselekt Michlovský, 2015, 329 stran. ISBN 978-80-905319-5-6.
- [31] KIM, Jong-Deog, Liping LIU, Weimin GUO a Mohsen MEYDANI. Chemical structure of flavonols in relation to modulation of angiogenesis and immune-endothelial cell adhesion. *The Journal of Nutritional Biochemistry* [online]. 2006, 17(3), 165-176 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/j.jnutbio.2005.06.006. ISSN 09552863. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955286305001725>
- [32] FARINELLA, N.V., G.D. MATOS, E.L. LEHMANN a M.A.Z. ARRUDA Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, 154(1-3), 1007-1012 [cit. 2016-03-27]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.005. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940701607X>
- [33] VILLAESCUSA, Isabel, Núria FIOL, María MARTÍNEZ, Núria MIRALLES, Jordi POCH a Joan SERAROLS. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* [online]. 2004, 38(4), 992-1002

- [cit. 2016-03-27]. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.040. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403006195>
- [34] MUSSATTO, Solange I., Ercília M. S. MACHADO, Silvia MARTINS a José A. TEIXEIRA Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology* [online]. 2011, 4(5), 661-672 [cit. 2016-03-17]. DOI: 10.1007/s11947-011-0565-z. ISSN 1935-5130. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11947-011-0565-z>
- [35] *Coffee: emerging health effects and disease prevention*. 1st pub. Ames: Wiley-Blackwell, 2012, 324 s. IFT Press. ISBN 978-0-470-95878-0.
- [36] OLIVEIRA, Waleska E., Adriana S. FRANCA, Leandro S. OLIVEIRA a Sonia D. ROCHA Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, 152(3), 1073-1081 [cit. 2016-03-17]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.085. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407011132>
- [37] KYZAS, George Z. Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Materials* [online]. 2012, 5(12), 1826-1840 [cit. 2016-03-17]. DOI: 10.3390/ma5101826. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/5/10/1826/>
- [38] AZOUAOU, N., Z. SADAOU, A. DJAAFRI a H. MOKADDEM Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, 184(1-3), 126-134 [cit. 2016-03-17]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.014. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410010307>
- [39] WU, Chung-Hsin, Chao-Yin KUO a Shu-Shian GUAN. Adsorption Kinetics of Lead and Zinc Ions by Coffee Residues. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2015, 24(2), [cit. 2016-03-17]. DOI: 10.15244/pjoes/31222. ISSN 1230-1485. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/doi/10.15244/pjoes/31222>
- [40] PRAGNESH, Dave NISHTHA a Thomas HANNAH. Adsorption of Cr(IV) from aqueous solutions on tea waste and coconut husk. *Indian Journal of Chemical Technology* [online]. 2012, 19(7) [cit. 2016-04-03]. ISSN 0975-0991. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/13706/1/IJCT%2019%282%29%2011-117.pdf>
- [41] HANSEN, Henrik K., Fernanda ARANCIBIA a Claudia GUTIÉRREZ. Adsorption of copper onto agriculture waste materials. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, 180(1-3), 442-448 [cit. 2016-04-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.050. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410004966>

- [42] HORIBA SCIENTIFIC, a JOBIN YVON TECHNOLOGY. ULTIMA 2: The Ultimate in ICP-OES. *HORIBA: Explore the future* [online]. Francie, 2013 [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Emission/ULTIMA2.pdf>
- [43] CHURÁČEK, Jaroslav a Stanislav KOTRLÝ. *Analytická chemie II*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1983.
- [44] BLÁZQUEZ, G., M.A. MARTÍN-LARA, E. DIONISIO-RUIZ, G. TENORIO a M. CALERO Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2011, 17(5-6), 824-833 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.08.003. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X11001699>
- [45] SENTHILKUMAR, P., S. RAMALINGAM, V. SATHYASELVABALA, S. Dinesh KIRUPHA a S. SIVANESAN Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination* [online]. 2011, 266(1-3), 63-71 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.003. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916410005680>
- [46] KUMAR, Y. Prasanna, P. KING a V.S.R.K. PRASAD Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green algae. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, 137(1), 367-373 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.010. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406001452>
- [47] HOSSAIN, M.A., H.H. NGO, W.S. GUO a T.V. NGUYEN Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: Experiments and sorption models. *Bioresource Technology* [online]. 2012, 113, 97-101 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.111. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411017226>
- [48] ÖZER, Ahmet, Dursun ÖZER a Ayla ÖZER. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry* [online]. 2004, 39(12), 2183-2191 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.procbio.2003.11.008. ISSN 13595113. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959203004308>
- [49] HOSSAIN, M.A., H.H. NGO, W.S. GUO a T. SETIADI Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology* [online]. 2012, 121, 386-395 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.119. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412010383>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
AES	Atomová emisní spektrometrie (<i>Atomic Emission Spectroscopy</i>)
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie (<i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i>)
AMK	Aminokyseliny
CCD	Snímače s nábojovou vazbou (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CNS	Centrální nervová soustava
DCP	Stejnoseměrná plazma (<i>Direct Current Plasma</i>)
EC	Epikatechin
EDL	Bezelektroodová výbojka (<i>Electrodeless Discharge Lamp</i>)
EGC	Epigallokatechin
ETA	Elektrotermická atomizace (<i>Electrothermal Atomization</i>)
ETV	Elektrotermický odpařovák (<i>Electrothermal Vaporisation</i>)
FA	Plamenová atomizace (<i>Flame Atomization</i>)
GABA	Kyselina γ -aminomáselná (<i>Gamma-Aminonobutyric Acid</i>)
GD	Buzení v doutnavém výboji (<i>Glow Discharge</i>)
HCL	Výbojka s dutou katodou (<i>Hollow Cathode Lamp</i>)
HDD	Vysoká dynamická detekce (<i>High Dynamic Detection</i>)
ICP	Indukčně vázaná plazma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
IČ	Infračervené spektrum (<i>Infrared spectrum</i>)
MIP	Mikrovlnně indukovaná plazma (<i>Microvawe Induced Plasma</i>)
KNK	Kyselinová neutralizační kapacita
OES	Optická emisní spektrometrie (<i>Optical Emission Spectroscopy</i>)
PA	Polyamid
PAL	Povrchově aktivní látky
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylentereftalát
PMT	Fotonásobič (<i>Photomultiplier</i>)
PP	Polypropylen
PS	Polysulfon
PSP	Periodický systém prvků
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
UV	Ultrafialové záření (<i>Ultraviolet Light</i>)