

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDNÍ
Aplikovaná ekologie

**Posouzení odpadu z vinné révy jako levného
biosorbentu pro chrom**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Hana Šillerová
AUTOR: Petr Ouředníček

2012

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Ouředníček Petr

Aplikovaná ekologie

Název práce

Posouzení využitelnosti odpadu z vinné révy jako levného sorbentu pro chrom

Anglický název

Grape stalk waste as a low-cost sorbent of hexavalent chromium

Cíle práce

1. Provést rešerši na dané téma se zaměřením na charakterizaci odpadu z vinné révy a sorpci oxoaniontů chromu (VI) na tyto odpady, zjistit optimální podmínky pro sorpci chromu, zformulovat hypotézy
2. Sledovat sorpci oxoaniontů chromu (VI) v závislosti na koncentraci kovu při daném pH
3. Vyhodnotit výsledky formou sorpčních izoterm
4. Porovnat získané výsledky s literaturou a zhodnotit využitelnost odpadů z vinné révy k sorpci chromu

Metodika

Vlastnímu měření bude předcházet úprava odpadu z vinné révy, tj. mletí a sušení. Vsádkové experimenty (statické testy) budou provedeny v několika blocích, lišících se vstupními podmínkami sorpce (různá koncentrace pracovních roztoků chromu, různé pH). Na základě získaných dat student sestaví sorpční izotermy a posoudí, za jakých podmínek byla sorpce chromu nejúčinnější. Součástí práce bude také separace Cr (III) a Cr (VI) po vsádkových experimentech pomocí selektivního ionexu pro zjištění změny oxidačního stavu Cr (VI).

Harmonogram zpracování

- Do 30. 9. 2011 – studium literatury a odevzdání rešerše
- Do 31. 1. 2012 – zpracování metodiky a laboratorní měření
- Do 28. 2. 2011 – datum odevzdání první verze práce
- Do 25. 4. 2011 – datum odevzdání bakalářské práce

Rozsah textové části

30

Klíčová slova

biosorpce, chrom (VI), odpad z vinné révy, sorpční isotermy, vliv pH

Doporučené zdroje informací

MIRETZKY P., CIRELLI FERNANDEZ A. 2010: Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: Review. *Journal of Hazardous Materials* 180: 1-19.

NURCHI Valeria M., VILLAESCUSA I. 2008: Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination chemistry reviews* 252: 1178-1188.

BARNHART J. 1997: Occurrences, Uses and Properties of Chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology* 26: S3-S7.
FIOL N., VILLAESCUSA I., MARTÍNEZ M., MIRALLES N., POCH J., SERAROLS J. 2003: Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters* 1: 135-139.

GARCIA-REYES R. B., RANGEL-MENDEZ J. R., ALFARO-DE LA TORRE Ma. C. 2009: Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 170: 845-854.

ESCUDERO C., FIOL N., POCH J., VILLAESCUSA I. 2009: Modeling of kinetics of Cr(VI) sorption onto grape stalk waste in a stirred batch reactor. *Journal of Hazardous Materials* 170: 286-291.

FIOL N., ESCUDERO C., VILLAESCUSA I. 2008: Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr (III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology* 99: 5030-5036.

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

Vedoucí práce

Šillerová Hana, Ing.



RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry



V Praze dne 13.10.2011



prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan fakulty

Prohlášení

Prohlašuji, že bakalářskou práci na téma *Posouzení odpadu z vinné révy jako levného biosorbentu pro chrom*, jsem vypracoval samostatně pod vedením Ing. Hany Šillerové a uvedl jsem veškeré literární prameny a zdroje informací, ze kterých jsem čerpal.

V Praze, dne 30.4.2012


.....

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí práce Ing. Haně Šillerové za poskytnutou pomoc při laboratorních měřeních, svým rodičům za podporu při psaní, Ing. Janu Konečnému za kontrolu angličtiny a také Denise Prepslové, za uklidňování a psychické povzbuzení.

V Praze, dne 30.4.2012

Michal Pech
.....

Abstrakt

V této práci bylo zkoumáno využití odpadních materiálů z vinné révy (*Vitis vinifera*), konkrétně plodů (bobule) a stopek z hroznů k odstranění toxického kovu Cr(VI) z vodného roztoku. Tento proces, označovaný jako biosorpce, se jeví být efektivním a relativně levným alternativním postupem k dekontaminaci vod, které jsou znečištěny toxickými kovy.

V laboratorních podmínkách byly provedeny vsádkové sorpční experimenty, na základě kterých byla vyhodnocena účinnost procesu biosorpce Cr(VI). Kromě toho byl zkoumán vliv různých počátečních koncentrací Cr(VI) (25 - 300 mg/l), vliv různých hodnot pH (3; 4,5 a 6) a rozdíl mezi „neupraveným“ materiálem a speciální úpravou materiálu z vinné révy na účinnost biosorpce.

Hlavním výstupem z těchto pokusů jsou rovnovážné sorpční izotermy (Freundlichova a Langmuirova), které byly zkonstruovány pomocí metody nejmenších čtverců. Jedná se o empirické modely, které umožňují porovnat účinnosti sorpce a kapacitu sorbentů. Získané výsledky byly porovnány s výsledky podobných zahraničních výzkumů. Materiál, který se bude jevit jako nejefektivnější pro biosorpci Cr(VI), z tohoto výzkumu bude následně podroben dalším experimentům.

Klíčová slova: Biosorpce, toxické kovy, chrom, vinná réva

Abstract

This work examines utilization of waste materials from grapevine (*Vitis vinifera*), specifically grapes and stems of grapes, to remove toxic metal Cr (VI) from aqueous solution. This process, known as biosorption, appears to be an effective and relatively inexpensive alternative procedure for decontamination of water polluted with toxic metals.

The effectiveness of the biosorption process of Cr (VI) was evaluated in laboratory conditions on batch sorption experiments.

In addition, the influence of various initial concentrations of Cr (VI) (25 - 300 mg/l), the influence of different pH values (3, 4.5 and 6) and the difference between treated and untreated material on the biosorption process, were studied.

The main results of these attempts are equilibrium sorption isotherms (Langmuir and Freundlich), which were constructed by using the method of least squares. These empirical models allow comparing the efficiency and sorption capacity of sorbents. The obtained results were compared with results of similar foreign researches. The material that appears to be the most effective for biosorption of Cr (VI) in this research will be subjected to further experiments.

Keywords: Biosorption, toxic metals, chromium, grape stalks

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíle práce	11
3	Literární rešerše	12
3.1	Konvenční metody odstraňování těžkých kovů	12
3.2	Biosorpce	13
3.3	Biosorpční materiály	14
3.3.1	Biosorpce řasami	14
3.3.2	Biosorpce houbami	15
3.3.3	Biosorpce bakteriemi	15
3.3.4	Biosorpce kvasinkami	15
3.3.5	Biosorpce odpadními materiály ze zemědělství	16
3.4	Chrom	16
3.4.1	Biosorpce chromu	17
3.4.2	Příklady biosorpce chromu odpadními materiály zemědělství	18
3.5	Cr jako znečišťující látka – legislativa ČR	19
3.6	Studium biosorpce Cr	20
4	Metodika	21
4.1	1. část – příprava materiálu	21
4.2	2. část – laboratorní práce	21
4.2.1	Navážení vzorků	22
4.2.2	Příprava roztoků	23
4.2.3	Aplikace	23
4.2.4	Filtrace	23
4.2.5	Analýza pomocí AAS	24
4.3	3. část – vyhodnocení dat	24
5	Výsledky	25
5.1	NEUPRAVENÉ MATERIÁLY	25
5.1.1	Sorpční izotermy	25
5.1.2	Statistické testování	27
5.2	UPRAVENÉ MATERIÁLY	32
5.2.1	Sorpční izotermy	32
5.2.2	Statistické testování	34
5.3	POROVNÁNÍ ÚPRAV MATERIÁLŮ	38
5.3.1	Množství odstraněného Cr	39
5.3.2	Statický model adsorpční rovnováhy	40
5.4	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ	41
6	Diskuze	42
6.1	Rozdíly v úpravách materiálu	42
6.2	Konfrontace se zahraničními studii	43
6.2.1	Maximální sorpční kapacita	43
6.2.2	Množství odstraněného Cr	44
6.3	Výhody studovaného materiálu	45
6.3.1	Úprava pH vodných roztoků s Cr	45
6.3.2	Nízké dodatečné náklady na úpravy materiálu	46
6.4	Možné odchylky měřených dat a požitého modelu	46
6.4.1	Vsádkové experimenty	46
6.4.2	Nezkoumané parametry	46
7	Závěr	49
8	Přehled literatury a použitých zdrojů	50
9	Přílohy	53
9.1	3.Literární rešerše	53
9.2	4.Metodika	54
9.3	5. Výsledky	54

1 Úvod

Zdroje pitné vody jsou kriticky důležité jak pro člověka, tak ekosystém. Hlavními producenty odpadních vod kontaminovaných toxickými kovy jsou průmyslové výroby jako pokovování, těžba nerostných surovin, slévárství, hutnictví, sklářství, výroba elektroniky, výroba baterií, kožedělný, papírenský nebo textilní průmysl a obsahují je též odpadní vody z chladicích systémů, apod. Hlavními polutanty těchto odvětví jsou toxické kovy jako kadmium, chrom, železo, nikl, olovo a měď. Těmito látkami dochází ke kontaminaci půdy, povrchové, podpovrchové, popř. i podzemní vody (GARCIA *et al.*, 2008). Posléze se tyto látky dostávají i do všech živých organismů, flory i fauny, nevyjímaje člověka, který je přijímá v potravě. (VOLESKY, 2003) rozděluje toxické kovy dle významnosti jako polutantu do dvou skupin: „velká trojka“, což jsou rtuť, olovo a kadmium, a kovy „druhého sledu“ jako jsou měď, zinek, nikl, mangan, chrom, arsen, selen a vanad.

Toxické kovy jsou přírodní cestou neodbouratelné a mají tendenci ke kumulování se v živých organismech (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Tyto látky mají velký vliv na zdraví organismů především kvůli své toxicitě – i velmi malé množství (200 – 300 mg) některých toxických kovů může značně negativně ovlivnit či usmrtit kontaminovaného jedince. Díky tzv. bioakumulaci se toxické kovy usazují v živočišných orgánech a tkáních či rostlinných pletivech a zůstávají zde po mnoho let, popřípadě až do zániku organismu. Díky tzv. synergismu se negativní účinky mohou při kombinaci malých množství více druhů toxických kovů rapidně zvyšovat. Toxické kovy jsou všeobecně neodbouratelné, inertní a velmi persistentní v čase a prostoru. Za posledních 100 let dochází k velkému nárůstu koncentrací toxických kovů v životním prostředí (Bencko *et al.*, 1995).

Odpadní vody kontaminované toxickými kovy je třeba před uvolněním do prostředí účinně a ekonomicky čistit. Fyzikálně-chemické metody je možné využít k dekontaminaci, avšak mají řadu nevýhod jako vysoká produkce nebezpečných kalů, náročná obsluha a manipulace, vysoká cena, technologické problémy a další. Nové postupy, založené na principu biosorpce, při použití různých přírodních materiálů (bioodpadů z průmyslu a zemědělství) překonávají výše zmiňované nevýhody a mohou být užity pro dekontaminaci (AHAYLA *et al.*, 2005). Tyto materiály, tzv. biosorbenty, jsou obvykle velmi heterogenní látky a nelze predikovat jejich sorpční schopnosti. Před samotnou aplikací biosorbentu je tedy nezbytné provést laboratorní experimenty, které nám potvrdí či vyvrátí vhodnost daného materiálu pro konkrétní aplikaci.

2 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je ověřit sorpční schopnosti odpadních materiálů z vinné révy v laboratorních podmínkách. Konkrétně budou prováděny vsádkové sorpční experimenty, při kterých bude studována sorpce Cr(VI) z modelového roztoku na tyto materiály. Dílčími cíly bude sledovat průběh sorpce při různých koncentracích Cr(VI) v modelovém roztoku, posouzení vlivu pH na sorpci Cr(VI), porovnat vliv speciální úpravy tohoto materiálu na průběh sorpce s „neupraveným“ materiálem a z těchto studovaných materiálů (plody a stopky vinné révy) vybrat ten, který bude vykazovat lepší sorpční schopnosti.

Pro vyhodnocení experimentů je nutné sestavit empirické modely sorpce (Langmuirova a Freundlichova izoterma), které nám umožní porovnat oba materiály a experimentální podmínky. Tento materiál by se mohl uplatnit v praxi pro dekontaminaci vod obsahujících toxický Cr(VI).

Hlavním předpokládaným přínosem této práce je vyhodnocení získaných výsledků, které budou porovnány s podobnými zahraničními výzkumy posouzení využitelnosti zkoumaného materiálu pro použití v dekontaminačních procesech.

3 Literární rešerše

3.1 Konvenční metody odstraňování těžkých kovů

Běžnými metodami čištění odpadů kontaminovaných toxickými kovy jsou chemická precipitace, čerání vápnem, iontová výměna, reverzní osmóza a solvatační extrakce.

Chemická precipitace spočívá v přidání koagulátu, jako jsou železité, hlinité a vápenaté soli a jiné organické polymery. Tyto postupy využívají nejčastěji hydroxylové, uhličitanové a sulfidové skupiny k vazbě toxických kovů. Velké množství odpadních kontaminovaných kalů je největší nevýhodou tohoto postupu (AHAYLA *et al.*, 2004).

Chemická redukce může být využita k elektrochemické redukci šestimocného chromu na trojmocný, podobně pro vyloučení mědi, kadmia, olova, stříbra a zlata.

Xantogenátový proces spočívá ve využití průmyslově polymerovaného škrobu. Funguje jako iontový měnič – váže toxické kovy a uvolňuje sodík a hořčík.

Solvatační extrakce zahrnuje organickou a vodní fázi. Vodný roztok kontaminovaný kovy je smíchán s vhodným organickým rozpouštědlem a dojde k vazbě na organickou fázi. Pro uvolnění extrahovaných kovů je využit vodný roztok se složením podporujícím vyvázání kovů z organické fáze a reextrakci do extrakčního roztoku. Koncentrace kovů v tomto roztoku může vrůst až stokrát více než ve výchozím roztoku (TAKESHITA *et al.*, 2003).

Reverzní osmóza a elektrodialýza jsou procesy využívající membrán a osmotického tlaku nebo pohybu iontů mezi elektrodami k zachytávání kovů. Využití těchto metod je velmi drahé a složité.

Odpařování vodních roztoků je další způsob zachytávání a koncentrování kovů, nicméně je velmi nákladný podobně jako metody založené na iontové výměně.

Adsorpce Cr(VI) a Cr(III) pomocí aktivního uhlí byla studována TOLEDO *et al.* (1994). Podobně je využíváno aktivní uhlí k adsorpci olova a kadmia. Proces narušuje přítomnost huminových kyselin, trojmocného železa, hliníku a vápníku.

Obecně jsou tyto konvenční metody sorpce málo efektivní při nízkých koncentracích těžkých kovů (1–100 mg/l) a jsou neselektivní (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Výhodným alternativním řešením pro odstranění toxických kovů z vod se tak zdají být tzv. biosorbenty.

3.2 Biosorpce

Biosorpce je vazba polutantů (kovů) na organickou hmotu buněk. Biosorpční mechanismy jsou velmi složité procesy, které dosud nebyly plně vysvětleny. Podle závislosti na metabolismu buněk rozdělujeme mechanismus biosorpce na závislý a nezávislý. Podle místa vázání kovu hodnotíme biosorpci jako extracelulární, na buněčném povrchu a intracelulární, čili uvnitř buněk. Přechod přes buněčnou membránu je podmíněn metabolismem buněk a tento typ intracelulární biosorpce je možný jen na živých buňkách. Při nemetabolické sorpci dochází k vazbě na různé biomolekuly, zejména polysacharidy, bílkoviny a peptidy. Hlavními vazebnými skupinami těchto molekul jsou skupiny karboxylové, aminové, thiolové, fosfátové a hydroxylové (VOLESKY and HOLAN, 1995). Při biosorpci se uplatňuje řada mechanismů jako je transport přes buněčné membrány, fyzikální adsorpce, tvorba komplexních sloučenin, precipitace (AYHALA *et al.*, 2003).

Základní hodnocení sorpčních systémů je založeno na tzv. sorpčních izotermách, které jsou získány za předem definovaných a kontrolovaných podmínek. Kvantitativní porovnání dvou různých sorpčních systémů je možné pouze při shodné rovnovážné koncentraci kovu v roztoku a shodných podmínkách prostředí (pH, teplota, koncentrace ostatních iontů) (AHAYLA *et al.*, 2004).

Důležitým hlediskem při aplikaci biosorpce je zařízení, v jakém je proces prováděn. Jsou dva typy, vsádkový systém a náplňová kolona. U vsádkového systému je určité množství biosorbentu smícháno s určitým objemem roztoku kovu a nechá se vzájemně působit do té doby, až množství kovu v roztoku poklesne na žádanou hodnotu. Vsádkový postup má nevýhodu v tom, že s poklesem koncentrace kovu v roztoku klesá i rychlost sorpce. Sorpční systémy využívající náplňové kolony tuto nevýhodu nemají, neboť biosorbent je kontinuálně v kontaktu s čerstvým roztokem a koncentrace roztoku v kontaktu s danou vrstvou je konstantní (VOLESKY, 2003).

K popisu sorpční rovnováhy jsou používány jednoduché adsorpční izotermy. Jsou to křivky umožňující kvantitativní ohodnocení sorpčních vlastností biosorbentu pro jeden kov v sorpčním systému. Vyjadřují závislost množství navázaného kovu na jeho zbytkové koncentraci v roztoku v rovnováze za konstantní teploty. Nejužívanější jsou Langmuirova izoterma a Freundlichova izoterma. Langmuirův model vychází z předpokladu homogenního povrchu materiálu, konstantních vlastností sorpčního povrchu a adsorpci pouze na jedné vrstvě. Tento model je od reality tedy značně zjednodušený, avšak dostačující pro použití v tomto výzkumu. Freundlichův model je složitějším modelem, který již předpokládá

heterogenní povrch materiálu a průběh adsorpce na více vrstvách. Hodnotící parametr S_{\max} reprezentuje maximální sorpční kapacitu daného sorbentu pro daný kovový iont a je vyjádřena podílem sorbovaného kovu v miligramech na hmotnost suchého sorbentu v gramech (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008; VOLESKY and HOLAN, 1995).

Účinek biosorpce neovlivňuje teplota, pokud není mimo hodnoty 20°C - 35°C. Největší význam má hodnota pH, která má vliv na mocnost iontů kovů v roztoku a aktivitu vazebných skupin v biomase. Dalšími faktory ovlivňujícími účinek biosorpce mohou být koncentrace biomasy a interakce mezi ionty různých kovů v roztoku (AHAYLA *et al.*, 2004).

3.3 Biosorpční materiály

První záznamy poukazující na možnosti využití biologického materiálu vychází z poznatků přítomnosti těžkých kovů vázaných na mikroorganismy. Prvotní studie byly tedy zaměřeny na živé mikroorganismy a biosorpci za využití metabolismu buněk hub, řas a bakterií (VOLESKY and HOLAN, 1995). Odpadní látky průmyslu a zemědělství byly rovněž předmětem řady studií. Jejich důležitou výhodou je, že sorpce probíhají nezávisle na metabolismu, nepotřebují tedy živiny v kontaminovaných roztocích a je možné použít i takové koncentrace kovů v roztoku, které by již mohly být pro sorbující živé buňky toxické. Využití těchto „neživých“ biosorbentů je obvykle levnější a jednodušší, navíc neživá biomasa může být regenerována a znovu použita (NILANJANA *et al.*, 2008).

3.3.1 Biosorpce řasami

Výhody sorpce řasami spočívají v jejich nízké potřebě živin v roztoku, jsou autotrofní, produkují velké množství biomasy a proti bakteriím a houbám většinou neprodukuje toxiny. Vazba kovových iontů na povrchu řas závisí na různých faktorech, jako je iontová přeměna kovů, druh řasy a chemické složení roztoku.

Biosorpce kovů za pomoci řas byla studována na mnoha druzích řas. Sorpce Pb za pomoci sušené biomasy zelené řasy *Chorella vulgaris* byla vedena v jednofázovém vsádkovém reaktoru o koncentracích 25-200 mg/l. Byla objevena zvýšená účinnost sorpce při vyšší pH a teplotě. Studii sorpce Pb a Ni biomasou z mořských řas uvádí VOLESKY and HOLAN (1995). Řada dalších prací uvádí biosorpci kombinace prvků (Cu+Zn, Cu+Cd, Zn+Cd) za použití hnědé mořské řasy (*Ascophyllum nodosum*), nebo Cr(VI) z vodných roztoků pomocí zelené řasy *Spirogyra*. Biosorpce Cu iontů byla zkoušena na *Sargassum sp.* (Chromofyta) a její závislost na počátečním pH, míře promíchávání, době sorpce, teplotě, rovnovážných podmínkách a počáteční koncentraci Cu iontů (NILANJANA *et al.*, 2008; HOLAN and VOLESKY, 1994); ANTUNES *et al.*, 2003; GUPTA *et al.*, 2001).

3.3.2 Biosorpce houbami

Biosorpce houbami byla shledána jako dobře použitelný a levný způsob vyvázání toxických kovů z vodných roztoků. Houbová biomasa poskytuje vysoký procentický podíl buněčných stěn, které mají vynikající sorpční schopnost. Výhodou je i dostatek této odpadní biomasy z farmaceutického a potravinářského průmyslu. Mechanismy biosorpce jsou metabolického i nemetabolického charakteru. V různých studiích biosorpce houbami byly využity *Aspergillus niger* (Pb, Cd, Cu), *Penicillium lanosa-coeruleum* (Pb, Cu, Ni), *Rhizopus nigricans*, *Aspergillus vesicolor*, *Penicillium verucosum* (Pb), *Rhizopus arrhizus* (Zn). Čtyři různé druhy hub byly izolovány z odpadních vod kožedělného průmyslu. *Aspergillus* a *Hirsutella* měly vysokou schopnost vázat Cr (NILANJANA *et al.*, 2008).

Biosorpce vyššími houbami je zatím méně prostudovaná problematika. Práce na toto téma se spíše zaměřovaly na kumulaci kovů v jedlých houbách. Jako biosorbent pro Cd, Pb, Co a Cu byly testovány houby líhovec moučný (*Volvariella volvacea*) nebo lesklokorka lesklá (*Ganoderma lucidium*) (NILANJANA *et al.*, 2008).

3.3.3 Biosorpce bakteriemi

Velké množství potenciálních bakteriálních druhů vhodných k bioakumulaci kovů bylo popsáno ve vědeckých publikacích. Bakterie rodu *Bacillus sp.* vykazovaly nejlepší výsledky a jsou používány ke komerční výrobě biosorbentů. Bakterie *Staphylococcus saprophyticus* byla úspěšně využita k adsorpci Cr, Pb a Cu z průmyslových odpadních vod. Účinná biosorpce Cr(III i VI forma) byla sledována u bakterií *Pseudomonas aeruginosa* (NILANJANA *et al.*, 2008).

3.3.4 Biosorpce kvasinkami

V porovnání s jinými biosorbenty je sorpční schopnost kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae*) pouze průměrná. Zvýšená pozornost je kvasinkám věnována pro jejich unikátní biologické vlastnosti a široké průmyslové využití. Byly tedy předmětem biosorpčních výzkumů s živými i neživými buňkami, imobilizovanými i volnými buňkami, běžnými i mutovanými druhy, rekonstruovanými i nerekonstruovanými buňkami, laboratorními kulturami i odpadními buňkami kvasného průmyslu. Biosorpce chromu byla sledována u kvasinky *Candida tropicalis* kde maximální sorpční kapacita byla 4,6 mg/g (VOLESKY and HOLAN, 1995).

3.3.5 Biosorpce odpadními materiály ze zemědělství

Je známo nepřehledné množství bioodpadů zemědělské a lesnické prvovýroby a průmyslového zpracování zemědělských produktů (rašelina, dřevo, borovicová kůra, vláknitá slupka banánů, sója, tobolky bavlníku, rýžové otruby, piliny, příze, pomerančová kůra a další). Tyto zdroje potenciálních biosorbentů jsou nevyčerpatelné, levné a nepředstavují nebezpečí pro člověka a životní prostředí. Mají selektivní sorpční schopnosti a mohou být snadno likvidovány ve spalovnách.

Byly vypracovány studie sorpčních schopností různých odpadů lisoven ovoce k adsorpci Hg, Pb, Cd, Cu, Zn a Ni z odpadních vod. Byly zjištěny významné sorpční schopnosti těchto odpadů, přičemž hlavní faktor ovlivňující sorpční schopnost bylo pH. Jiná studie uvádí využití zdužnatělých obalů řapíků palem. Tento sorbent byl schopen vázat ionty těžkých kovů selektivně v pořadí Pb>Cd>Cu>Zn>Ni>Cr (NILANJANA *et al.*, 2008).

Byly zjištěny sorpční schopnosti surových a fosfátovaných rýžových otrub pro Ni, Zn, Cd a Cr. Sorpční schopnosti pšeničných otrub byly rovněž potvrzeny. Maximální sorpční kapacita pro Cu byla dosažena při pH 5. Vyšší koncentrace Cu však měly negativní efekt na účinnost biosorpce (NILANJANA *et al.*, 2008). Pšeničné plevy jsou uváděny jako vhodný biosorbent pro Cu a Zn. Sorpční vlastnosti jsou shodné nebo překonávají běžně užívané biosorbenty. Sorpční kolony navržené v této studii dokázaly adsorbovat 10,6 mg/g Cu a 6,7 mg/g Zn (DUPONT *et al.*, 2005).

Využití odpadních třapin ze zpracování vinných hroznů jako biosorbentu olova uvádí MARTÍNEZ *et al.* (2006). Při pH 5,5 a teplotě 25 °C činila maximální sorpční kapacita (S_{max} ; Langmuir) 49,93 mg/g.

Další studie hodnotí biosorpční schopnosti dužniny cukrové řepy, manioku, dýně, pilin borovice lesní, a jiné (NILANJANA *et al.*, 2008).

3.4 Chrom

Chrom je kov široce využívaný v průmyslu (pokovování, těžařský a kožedělný průmysl). Vyskytuje se ve vodě v několika redoxních stavech, nejčastěji v trojmocné formě Cr(III), hlavně v iontové formě a v šestimocné formě Cr(VI), jako chromátový iont CrO_4^{2-} . Obecná charakteristika prvku, viz. 8. Přílohy – tab 8.1a. Biologické účinky chromu jsou silně závislé na mocenství, ve kterém se do organismu dostává. Zatímco trojmocný chrom je pokládán za převážně prospěšný a je nezbytnou součástí každodenní stravy, naopak šestimocný chrom působí negativně a je pokládán za potenciální karcinogen (atsdr.cdc.gov).. Trojmocná a šestimocná forma chromu má rozdílnou míru toxicity, proto jsou pro tyto formy

rozdílné limitní parametry pro přítomnost v pitné vodě, 11 µg/l pro Cr(III) a 50 µg/l pro Cr(VI) (norma USA; EPA – Environmental Protection Agency). V přírodních vodách se přítomnost koncentrace chromu pohybuje v poměrně vysokém rozmezí, od 5,2 do 208 mg/l (MIRETZKY and CIRELLY, 2010). Nejvyšší mezní hodnota Cr v pitných vodách pro Českou republiku je, podle vyhlášky č. 252/2004, 50 µg.l⁻¹. Chrom se ve vodách může vyskytovat až v šesti různých oxidačních stupních, ale v běžném rozmezí hodnot pH a redukčně oxidačního potenciálu (viz. 9. Přílohy – obr. 9.1b) povrchových a podzemních vod jsou nejvýznamnějšími formami Cr(III) a Cr(IV). Při nízkém pH se chrom vyskytuje jako Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃ a Cr(OH)₄⁻. Při pH nižším než 3,6 je převládající formou Cr³⁺. Ve více oxidačním prostředí jsou hlavními formami HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, kdy poměr mezi jednotlivými formami určuje pH a koncentrace celkového Cr v roztoku (GÄRTNER et al., 2007).

V okysličených vodách (pH>5) převládá Cr(VI) forma, což odpovídá parametrům termodynamiky. Nicméně řada faktorů může tento stav ovlivňovat, např. redukce bakteriální, chemické vlivy za přítomnosti Fe(II) v sedimentech nebo přítomnost látek vyvazujících kyslík z roztoku. Dalším faktorem může být fixace Cr(III) do komplexu s rozpuštěnými organickými ligandy (Lewisovy báze, částice se záporným nábojem nebo alespoň volným elektronovým párem) (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Cr(VI) se obvykle vyskytuje jako aniont a není běžná jeho přímá precipitace. Aniontové typy jsou spíše redukovány na trojmocné formy, a potom za pomoci vápence vázány jako hydroxidy chromu. Tento způsob je však efektivní jen při vysokých koncentracích chromu a nese nevýhody jako významná produkce kalů a s tím související další náklady při likvidaci navážek (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008).

3.4.1 Biosorpce chromu

Na biosorpci Cr(VI) lignocelulózními biosorbenty má významný vliv pH roztoku. Disociace aktivních funkčních skupin (-OH, -COOH, -NH₂) je ovlivňována pH a je klíčová pro sorpci Cr(VI). Přítomnost hydroxylových skupin byla zjištěna v pilinách, borovicových jehlicích, hydroxylové a karboxylové skupiny v matolinech, což jsou pevné zbytkové produkty po vylisování vína či ovoce – třapiny, stopky či slupky, dále v modifikovaných pilinách borovice červené a karboxylové skupiny v pšeničných otrubách a rýžové slámě. Amidové skupiny jsou přítomny v rostlinné biomase. Nízké pH zvyšuje schopnost lignocelulózního sorbentu vázat Cr(VI), a to buďto přímo, nebo prostřednictvím redukce na Cr(III) (ESCUADERO *et al.*, 2009). Oproti tomu je adsorpce trojmocné formy Cr(III) zanedbatelná při pH<2 a s rostoucím pH roztoku sorpce roste až do pH~5. Protože biosorpce Cr(VI) a Cr(III) je protichůdně ovlivňována pH, optimální hodnota pro celkovou vazbu Cr

z roztoků je mezi 4 a 5 (MIRETZKY and CIRELLY, 2010). Sorbce Cr(III) biosorbenty je složitý děj využívající chemickou adsorpci, iontovou výměnu s kationty vápníku a hořčíku a fyzikální adsorpci elektrostatickými interakcemi (BERNARDO *et al.*, 2009).

3.4.2 Příklady biosorpce chromu odpadními materiály zemědělství

NURCHI and VILLAESCUSA (2008) uvádí přehled biosorbentů (odpady z výroby čaje, skořápky lískových jader, kaktusové vlákno, listy lebedy, šištice *Thuja orientalis*), které byly zkoušeny při biosorpci Cr(III) a Cr(VI). Maximální sorpční kapacita (S_{max} ; Langmuir) u těchto materiálů byla v rozmezí 17,2-126,9 mg/g pro Cr(VI) a 3,08 mg/g pro Cr(III).

MIRETZKY and CIRELLI (2010) uvádí široký výčet lignocelulózních bioodpadů, které mohou být využity k biosorpci Cr(VI) a Cr(III). Maximální biosorpční kapacita Cr(VI) kolísala mezi 0,20 mg/g pro dřevné piliny a 285,71 mg/g pro rýžovou slámu. Pro Cr(III) pak S_{max} byla mezi 0,30 mg/g u smrkových pilin a 232,50 mg/g pro odpadní biomasu mandarinek (*Citrus reticulata*). Efektivita biosorpce uváděných materiálů (cukrová třtina, borka, otruby, rákos, pokrutiny, kokosové vlákno, slupky, lusky, skořápky, listy, piliny, rýžová sláma, atd..) je obtížně porovnatelná mezi sebou, spíše je vhodné zaměřit se na praktickou stránku a hodnotit materiály levně dostupné v daném regionu ve větším množství. Bylo konstatováno, že ačkoliv chemická modifikace těchto odpadů může významně zvýšit sorpční schopnost, bohužel dochází k ztrátě výhody nízkých nákladů. Rovněž vysoké sorpční schopnosti některých biosorbentů prokázané v laboratorních podmínkách je nutné dalším výzkumem dovést do praktického využití. Aktuální témata této problematiky jsou nízký podíl redukce Cr(VI) u biosorbentů v porovnání s chemickými, rozpustné organické produkty které jsou uvolňovány během biosorpce a musí být eliminovány, dále musí být brány na zřetel rozdílné podmínky pH vhodné pro biosorpci Cr(VI) a Cr(III).

Práce ESCUDERA *et al.* (2009) a FIOLA *et al.* (2007) popisují mechanismy a účinnost biosorpce třapin (stopky – zbytky po odzrnění vinných hroznů). Výsledky potvrzují již uváděná fakta o biosorpci Cr(VI), která probíhá ve dvou fázích (redukce na Cr(III) a následná adsorpce). Procento adsorbovaného Cr(VI) a Cr(III) z roztoků o koncentracích v rozmezí 47,6 – 179,7 mg/l bylo 40 – 50% pro Cr(VI) a 60% pro Cr(III).

3.5 Cr jako znečišťující látka – legislativa ČR

Hlavním legislativním nástrojem v ČR upravujícím zastoupení chromu ve vodním prostředí je nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, které stanovuje emisní standardy pro obsah chromu v odpadních vodách vypouštěných z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví, imisní standardy pro obsah chromu v povrchových vodách a požaduje nezvyšování jeho obsahu v sedimentech, plaveninách a živých organismech. Chrom je v příloze č. 1 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách, v platném znění, jmenovitě uveden jako nebezpečná závadná látka.

Vzhledem ke škodlivosti chromu jsou zavedeny v České republice limity pro koncentrace jeho sloučenin v pracovním prostředí, a to pro sloučeniny šestimocného chromu na $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pro ostatní sloučeniny chromu na $1,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vypouštění chromu do životního prostředí je povinné v České republice ohlašovat do integrovaného registru znečišťování, pokud podnik vypouští do ovzduší, vody nebo v odpadech více než 50 kilogramů za rok. Tento ohlašovací práh do vod 50 kg za rok si lze například představit jako objem vypuštěné vody 5000 m^3 o koncentraci chromu 10 mg/l . V případě chromu ve vzduchu koncentraci $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ představuje ohlašovací práh 100 kg ročně objem vzduchu $1\,000\,000 \text{ m}^3$ (za stejné teploty a tlaku jako je uvedena koncentrace) (irz.cz).

Číslo předpisu	Název předpisu
166/2006/ES	Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES), kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES.
25/2008 Sb.	Zákon o integrovaném registru znečišťování a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů.
77/2011 Sb.	Zákon, kterým se mění zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony
145/2008 Sb.	Nařízení vlády, kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.
450/2011 Sb.	Nařízení vlády, kterým se mění nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí

Tabulka 1: Právní předpisy pro ohlašování údajů do IRZ za rok 2011

3.6 *Studium biosorpce Cr*

V této práci byly provedeny vsádkové laboratorní experimenty za použití materiálů z vinné révy (*Vitis Vinifera*), viz. 4. Metodika – příprava materiálu., které sloužily jako biosorbenty. Speciálně upravené plody a dále speciálně upravené stopky. Ve většině podobných publikovaných studií je k výzkumu biosorpce použita výhradně stonky a ostatní biomasa z vinné révy, mimo plody. V této práci je tedy zkoumána i variabilita biosorpce, při použití stonků i plodů.

Pokud jsou materiály, používané pro biosorpci, mimo standardní úpravy (viz. níže), ošetřeny také dalšími chemickými metodami (např. louhování v kyselině, viz níže), je zde určitý vliv na maximální sorpční kapacitu materiálu (GARCIA *et al.*, 2008). V této práci je tedy zkoumán i shodný materiál z vinné révy, který byl takto upraven.

Faktor pH je považován za jeden, na průběh biosorpce, z nejdůležitějších, jelikož přímo ovlivňuje mobilitu toxických kovů v roztoku (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Ve většině publikovaných prací, zabývajících se problematikou biosorpce, je pro dvojmocné kovy uváděno pH 5 – 5.5 pro maximální sorpci na biosorbent (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Pro Cr(VI) jsou za nejvhodnější pro biosorpci považovány nízké hodnoty pH, jako pH 2 – 3. Mezi pH 1 – 4 jsou v Cr – roztoku v nejvyšší míře zastoupeny HCrO_4^- a CrO_4^{2-} a jejich stabilita závisí na pH a koncentraci Cr(VI). Při nízkých koncentracích pH se aktivní složky materiálu, který slouží jako biosorbent, stávají akceptorem vodíkových protonů H^+ a tímto mohou elektrickými vazebnými silami na svůj povrch připoutat již zmíněné anionty (NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). Pro tento experiment byl zkoumán vliv pH 3, pH 4,5 a pH 6 na biosorpci.

Studované vzorky byly analyzovány AAS. Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednou z nejrozšířenějších analytických metod. Jejím principem je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizérech. Volné atomy v plynném stavu absorbují fotony určité energie, záření o určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovených atomů. Metoda umožňuje stanovení více než 60 prvků, kovových prvků a metaloidů (KOMÁREK, 2000). Detekční limit této metody pro Cr je 0,01 mg/l, což je pro účely této práce dostačující hodnota. Analyzátor AAS měří Cr jako element, nelze tedy usuzovat na formu, v jaké se Cr v roztoku vyskytuje.

Získaná data byla testována statistickými metodami a aplikována na model adsorpční rovnováhy (Freundlichova, Langmuirova izoterma) Tyto izotermy byly použity pro zpracování dat.

4 Metodika

V této práci je kapitola Metodika rozdělena do dílčích kapitol. Každá kapitola popisuje použité postupy, výpočty, modely a předpoklady, ze kterých bylo vycházeno a popisuje význam získaných parametrů a dále použité techniky, materiál, postupy pro přípravu vzorků a následné získání dat.

4.1 1. část – *příprava materiálu*

V této části proběhlo shromáždění odpadního materiálu z vinné révy. Vinná réva byla získána od firmy České vinařství Chrástce, s.r.o. Obdržený materiál byl rozdělen na plody (bobule) a stopky. Materiál byl sušen při pokojové teplotě $22\pm 1^\circ\text{C}$ do dosažení konstantní hmotnosti. Následně byl materiál rozemlet, pro zajištění homogenity a možnost použití v laboratorních podmínkách. Touto úpravou byly získány materiály, používané v první sérii měření, dále nazývané jako „neupravené“ materiály.

Pro získání dalších dvou materiálů pro sorpční experimenty, dále nazývané jako „upravené“ materiály, byla s částí „neupravených“ materiálů provedena speciální úprava za účelem odstranění škrobu, bílkovin a jednoduchých cukrů ze struktury biosorbentů. Cílem bylo zvýšit sorpční schopnosti biosorbentů. Materiál byl podroben varu v $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ po dobu 30 min, následně proplachován deionizovanou vodou do dosažení neutrálního pH a poté 24 hodin míchán s $0,5\text{M NaOH}$. Na závěr byly tyto „upravované“ materiály opět proplachovány deionizovanou vodou do neutrálního pH a sušeny při teplotě 80°C po dobu 24 hodin (DUPONT and GUILLON, 2003).

4.2 2. část – *laboratorní práce*

V druhé části byly provedeny vsádkové sorpční experimenty v laboratoři. Byly použity dvě sady vzorků – „upravené“ a „neupravené“, viz, část 1.

V průběhu experimentů byla použita následující laboratorní zařízení a pomůcky, pokud jsou dále v textu zmiňovány, již pouze odkazem na tuto část.

Laboratorní váha METTLER TOLEDO – s přesností na 0,001 g.

Plastové kyvety (V =60 ml) se šroubovacím uzávěrem – Tyto kyvety byly použity pro aplikaci roztoku na materiál z vinné révy.

Poloautomatická pipeta METTLER TOLEDO SL-10MLXLS – přesné dávkování kyselin či zásad do roztoku, pro dosažení požadovaného pH.

pH metr InoLab pH 720 – pro dosažení požadovaných hodnot pH při experimentu.

„Třepačka“ GFL 3006 – pro zajištění dobrého smísení materiálu s roztokem a urychlení biosorpce.

Centrifuga Hettich Zentrifugen, Universal 320 – sedimentace materiálu, usnadnění následné filtrace

Filtry Millipore 0,45 μm – odfiltrování přebytečných částic materiálu z vinné révy.

Skleněné zkumavky a parafilm – pro uchování zfiltrovaného roztoku a transportu na AAS

Pro přípravu roztoků byly používány následující chemikálie:

K₂Cr₂O₇, Sigma Aldrich, čistota 99,5%

NaNO₃, Penta chemie, čistota 99,5%

Pro úpravu pH použity:

HNO₃, 65%, Penta chemie

NaOH, Penta chemie, čistota 99,5%

KOH, Penta chemie, čistota 99,5%

Pro úpravu materiálů byly použity:

NaOH, Penta chemie, čistota 99,5%

H₂SO₄, 95%, Penta chemie

Pro ředění byla použita deionizovaná ultračistá H₂O.

4.2.1 Navážení vzorků

V každé sérii měření byl navážen 1 vzorek „neupraveného“ materiálu „plody“ a 1 vzorek „neupraveného“ materiálu „stopky“ pro všechny připravené koncentrace (viz. Příprava roztoků) roztoku K₂Cr₂O₇. V každé sérii měření byl navážen 1 vzorek „upraveného“ materiálu „plody“ a 1 vzorek „upraveného“ materiálu „stopky“ pro všechny připravené koncentrace roztoku K₂Cr₂O₇. Pro zmenšení náhodných chyb a vyloučení systematických chyb, byl každý vzorek navážen ve dvou replikách a výsledná data jsou aritmetickým průměrem hodnot dvou vzorků. Hmotnost materiálu každého vzorku byla 0,400±0,005 g

Celkem bylo připraveno pro všechny materiály a pro všechny sledovaná pH 274 vzorků (včetně duplikátů a kontrolních vzorků). 130 vzorků ze skupiny s použitým materiálem a 144 ze skupiny s „upraveným“ materiálem. Vyšší počet vzorků s „upraveným“ materiálem byl potřebný kvůli neočekávanému průběhu biosorpce s tímto materiálem a tyto vzorky byly doměřovány až po prvním vyhodnocení dat (viz. 5. Výsledky, 6. Diskuze). Pro každé měřené pH a každou koncentraci, byly odebrány tzv. kontrolní vzorky, tzn. bez aplikace biosorbentu. Tyto kontrolní vzorky sloužily při vyhodnocení dat pro výpočet množství adsorbovaného chromu a dále sloužily jako ověření modelových koncentrací. Schematicky je model tohoto měření znázorněn v tabulkách 8.2.a – 8.2.c., část 8. Přílohy

4.2.2 Příprava roztoků

Následovala příprava roztoků požadovaných koncentrací. Roztoky byly upraveny na požadované pH. Roztoky $K_2Cr_2O_7$ byly připraveny rozpouštěním pevného dichromanu draselného v 0,01M roztoku $NaNO_3$. Hodnota pH roztoků byla upravena přidávkem 2% HNO_3 či 2% HCl nebo 2% $NaOH$ či 2% KOH . Experimenty probíhaly při počáteční hodnotě pH 3; 4,5 a 6.

Byly postupně připraveny roztoky o koncentracích 5,10, 15, 25, 50, 100, 150,200, 250 a 300 mg/l. Tyto koncentrace byly aplikovány na „neupravené“ materiály (viz. 1. část – příprava materiálu). Dále byly připraveny roztoky o koncentracích 5,10, 15, 25, 30, 35, 50, 100, 150, 200, 250 a 300 mg/l. Tyto koncentrace byly aplikovány na „upravené“ materiály (viz. 1. část – příprava materiálu). Rozdíl v použitých koncentracích mezi „upraveným“ a „neupraveným“ materiálem se zde vyskytuje z důvodu neočekávaného průběhu sorpce na „upravený“ materiál. Při použití dat z „upraveného“ materiálu v modelu sorpčních izoterem se vyskytly problémy, které se jevily jako chyba měření, proto bylo nutné měření zopakovat a pro upřesnění použít menší rozptyl počátečních koncentrací. Tento problém je podrobněji komentován v části 5. Výsledky a 6. Diskuze.

4.2.3 Aplikace

Do každé kyvety s materiálem bylo přidáno 40 ml roztoku $K_2Cr_2O_7$. Kyvety byly umístěny do zařízení GFL 3013 a po dobu 24 hodin třepány při konstantních otáčkách 200/min

4.2.4 Filtrace

Po vyjmutí kyvet z třepačky byl roztok s materiálem centrifugován po dobu 15 minut při 3600 ot./min., za účelem oddělení pevné a kapalné fáze. Následně byl roztok filtrován pro odstranění případných pevných částic materiálu, které nemohou být přítomny v analyzovaném roztoku.

4.2.5 Analýza pomocí AAS

Vyhotovené vzorky nebyly analyzovány bezprostředně po přípravě, z tohoto důvodu byly zmrazeny a uchovány v chladicím zařízení při teplotě – 20°C. Před AAS byly zmražené vzorky ponechány při pokojové teplotě až do rozmrzutí celého objemu vzorku. Tato analýza byla provedena na České zemědělské univerzitě – FAAPZ, katedra Pedologie a ochrany půd.

Analýza sloužila k velmi přesnému změření koncentrace Cr (VI) v roztoku po biosorpci. Tato koncentrace je nazývána rovnovážnou koncentrací. Přístroj byl kalibrován pouze na množství látky v roztoku do 100 mg/l, z tohoto důvodu musely být předpokládáné vyšší koncentrace ředěny n-krát. Výsledná rovnovážná koncentrace u těchto vzorků byla tedy získána přenásobením zjištěné hodnoty o n.

4.3 3. část – vyhodnocení dat

Následovalo vyhodnocení získaných dat. Z hodnot rovnovážné koncentrace a koncentrace kontrolních vzorků (tzn. počáteční koncentrace) bylo možné zjistit množství adsorbovaného Cr. Toto množství Cr bylo tedy získáno rozdílem počáteční koncentrace a rovnovážné koncentrace. Tato hodnota byla dále přepočítána na hmotnost navážky materiálu, používaného v modelu, tj. 0,4 (g). Se získáním množství adsorbovaného Cr bylo možné sestavit závislost rovnovážné koncentrace na množství adsorbovaného Cr. Tímto způsobem byly vytvořeny sorpční izotermy (Freundlichova a Langmuirova) (viz. 5.Výsledky). Pro analýzu variance, která byla provedena v programu STATISTICA 8.0, bylo nutné ověřit, jestli rozdělení dat odpovídá normálnímu. Tato hypotéza byla testována pomocí Smirnovova – Kolmogorovova testu normálního rozdělení na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Pokud data tuto podmínku nespĺňovala, byla použita transformace dat (sinusová transformace, logaritmická transformace či transformace do pořadí). Pokud transformovaná data nespĺňovala podmínku normality, statistické testy ANOVA nemohly být provedeny. Dále vyhodnocená data byla aplikována do statického modelu adsorpční rovnováhy, vytvořeného v programu MS EXCEL. Tento model byl naprogramován Carlem H. Bolsterem v roce 2007. Model vychází z předpokladů $S = \frac{S_{max}KC}{1+KC}$ pro Langmuirovu izotermu a $S = K_f C^n$ pro Freundlichovu izotermu, kde K, n, S_{max} jsou parametry závislé na teplotě a charakteristické pro danou trojici látek – rozpouštědlo, rozpuštěnou látku a adsorbát, S je množství rozpuštěné látky (adsorbátu) adsorbované jednotkovou hmotností adsorbentu, C je rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky (vscht.cz).

Veškeré získané hodnoty byly zaznamenány a porovnány. Výsledné shrnutí popisuje část 5. Výsledky.

5 Výsledky

Z vyhodnocených dat je patrné, že adsorpce Cr z roztoku na testovaný materiál proběhla. Hlavními sledovanými parametry pro posouzení vhodnosti materiálu bylo množství odstraněného chromu z roztoku (tzv. rovnovážná koncentrace v jednotkách mg/l) a množství adsorbovaného chromu na konkrétní materiál (absolutní množství Cr v jednotkách mg). Dále byl hodnocen vliv pH, hodnota počáteční koncentrace a vliv úpravy materiálů. Ze statického modelu adsorpčních rovnováh byly získány hodnoty n , S_{\max} , K . Dílčí analýzy byly vyhodnoceny v počítačovém programu STATISTICA 8.0 (viz. 4. Metodika).

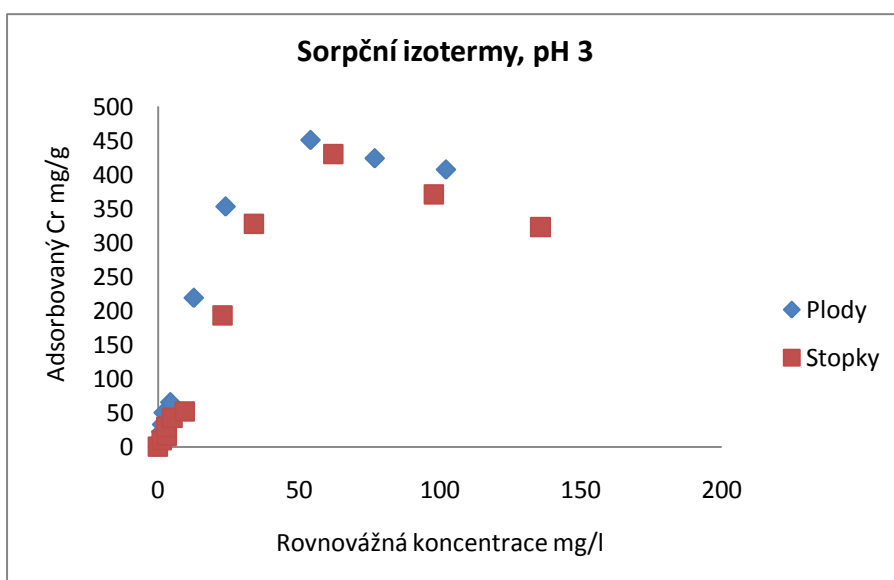
5.1 NEUPRAVENÉ MATERIÁLY

5.1.1 Sorpční izotermy

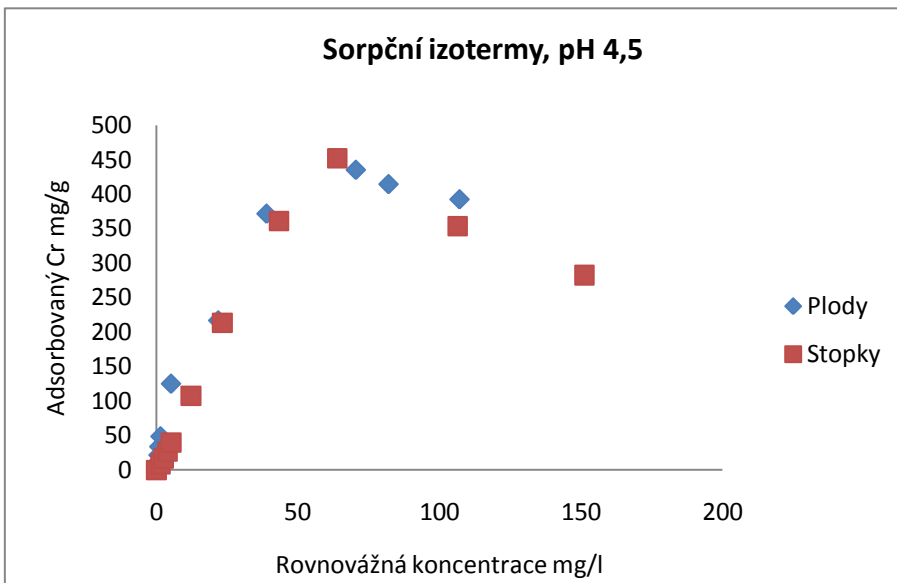
Závislost množství adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace vyjadřují sorpční izotermy, které byly sestaveny z analyzovaných dat pro všechna pH.

Nejvyšší sorpční kapacita byla zjištěna při pH 3, s rostoucím pH kapacita klesala, obecně lze říci, že typ materiálu plody měl mírně vyšší kapacitu než typ materiálu stopky. Výsledky jsou zpracovány do grafů, (viz. Obr.5.1.1a, obr. 5.1.1b a obr. 5.1.1c).

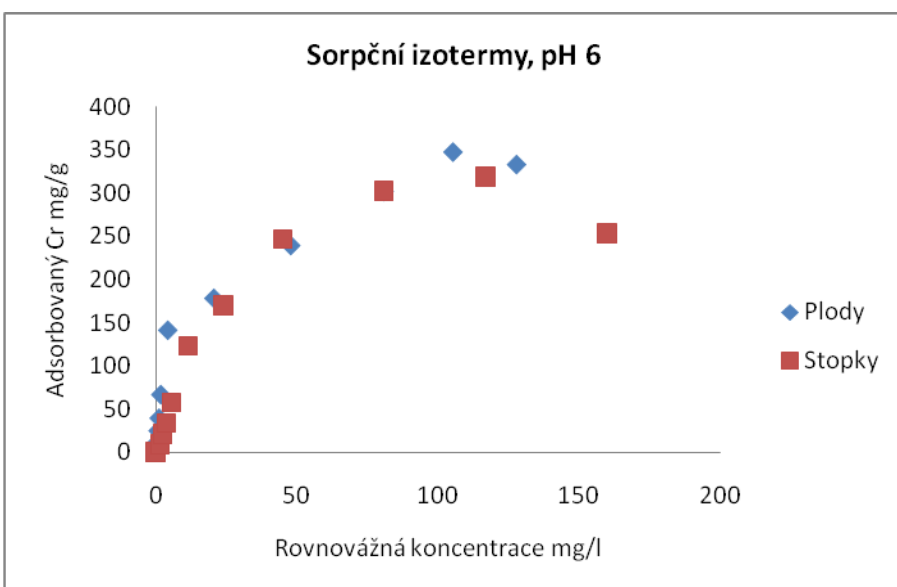
Pro podrobnější analýzu studovaného materiálu byly provedeny statistické testy, viz. část 5.1.2 - statistické testování.



Obr. 5.1.1a – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace, nejvyšších hodnot dosahuje typ materiálu plody.



Obr. 5.1.1b – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace při pH 4,5 dosahuje nejvyšších hodnot sorpce materiál typu stopky.

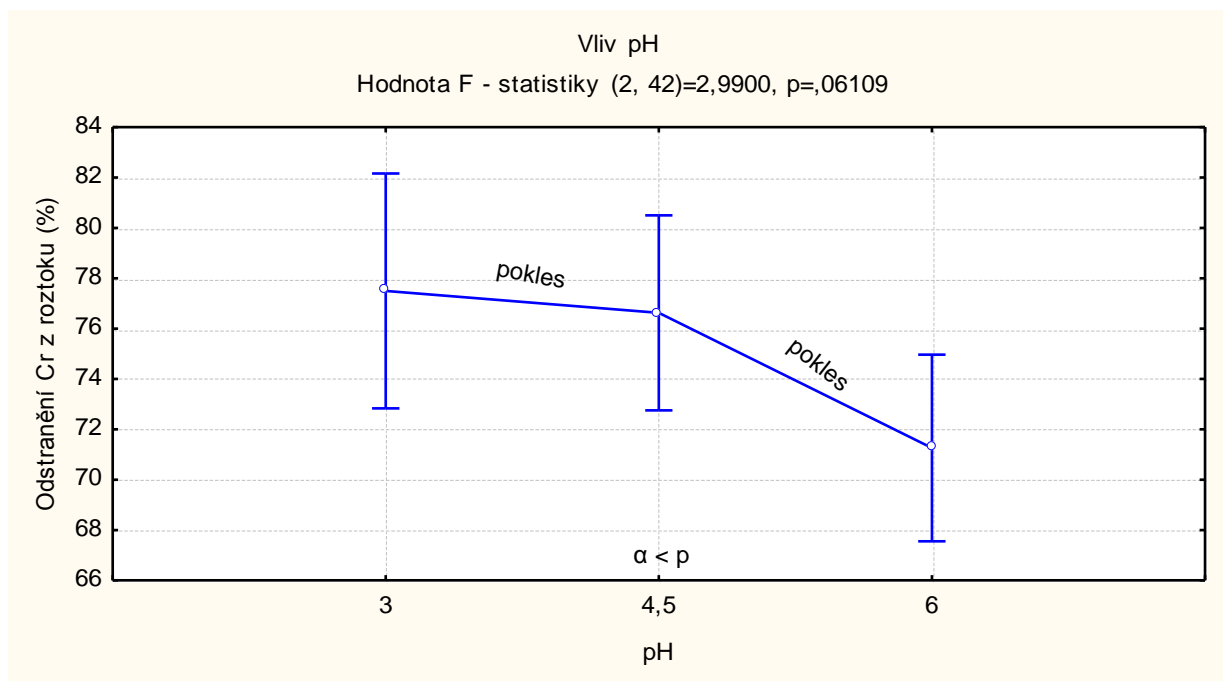


Obr. 5.1.1c – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace při pH 6 dosahuje nejvyšších hodnot sorpce materiál typu plody.

5.1.2 Statistické testování

Data skupiny „neupravených“ materiálu splňují podmínku rozdělení blízké normálnímu, která je při použití těchto analýz nezbytná. Nemusely být provedeny žádné transformace dat.

Vliv pH



Obr. 5.1.2a – Efekt pH na množství adsorbovaného Cr.

Pro studium vlivu pH byly stanoveny následující hypotézy:

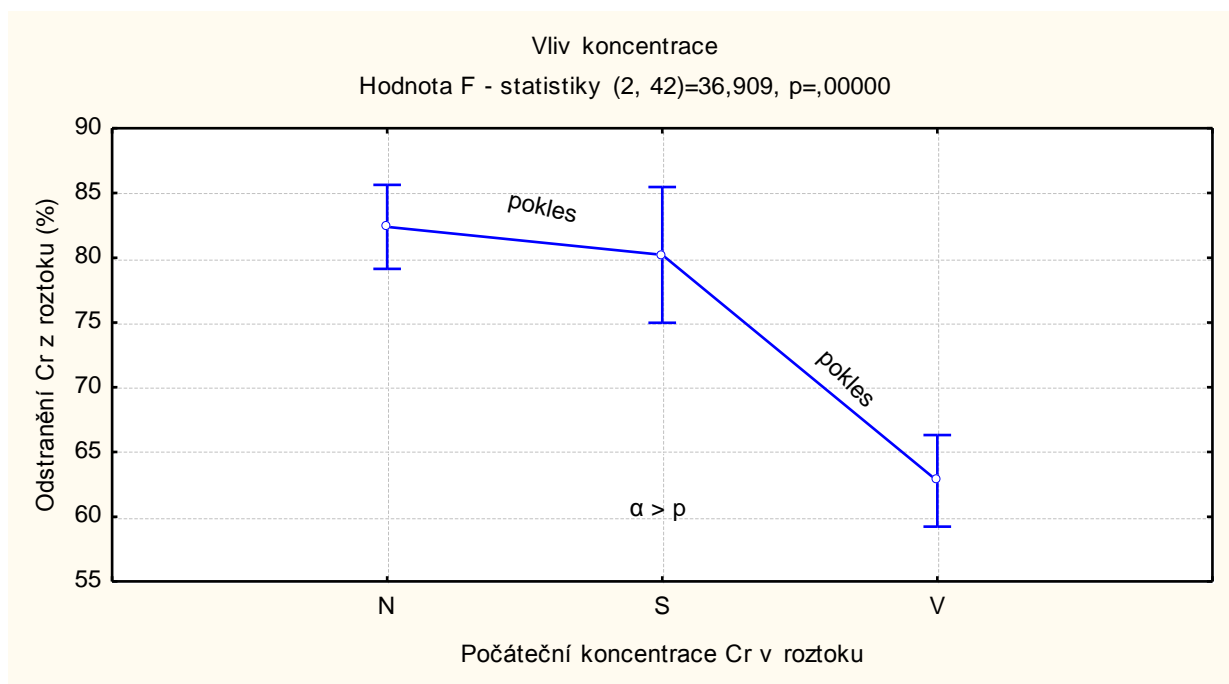
H_0 : Hodnota pH na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Hodnota pH má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku.

I když testovaný soubor vykazuje pokles množství odstraněného Cr z roztoku při zvyšování pH, hypotéza H_0 se nezamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05$; $0,01$ i $0,001$.

Vliv koncentrace

Pro zjednodušení statistického testování vlivu počáteční koncentrace na procentuální množství odstraněného Cr z roztoku byly hodnoty počáteční koncentrace kategorizovány do tříd N, S, V, kde N značí nízkou počáteční koncentraci Cr (do 50 mg/l), S vyjadřuje střední koncentraci Cr (51 – 150 mg/l) a V označuje vysokou hodnotu počáteční koncentrace Cr v roztoku (151 a výše).



Obr. 5.1.2b – Efekt počáteční koncentrace na množství adsorbovaného Cr.

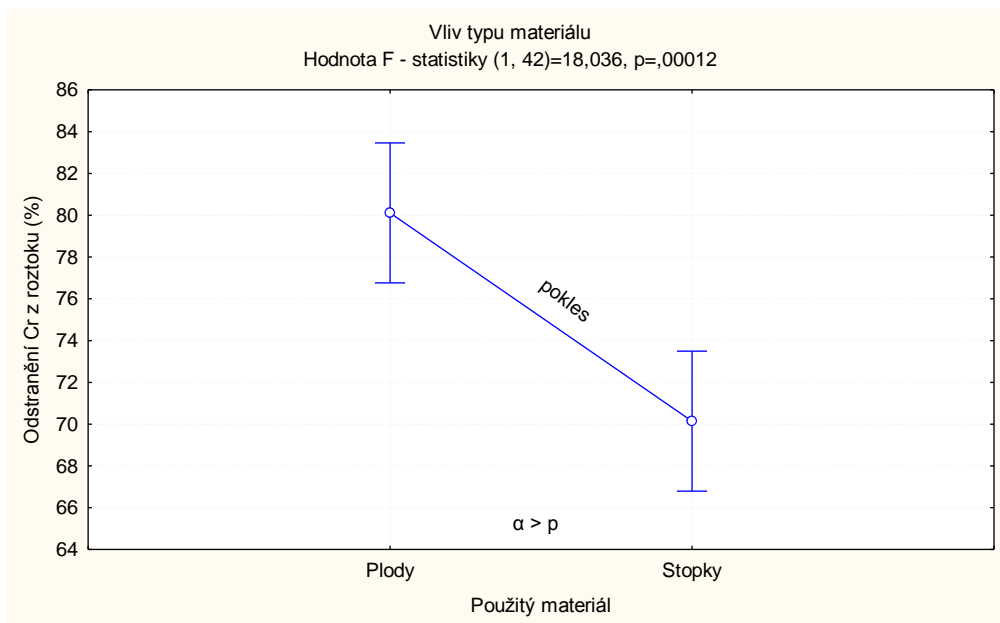
Pro studium vlivu koncentrace byly stanoveny následující hypotézy:

H_0 : Hodnota počáteční koncentrace na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Hodnota počáteční koncentrace má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku.

Analýza ukazuje, že „nejvyšší míra“ adsorpce Cr „neupraveným“ materiálem probíhá při nízkých a středních koncentracích Cr v roztoku. Při zvyšování koncentrace se velikost adsorpce snižuje. Hypotéza H_0 se zamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05; 0,01$ i $0,001$.

Vliv typu materiálu



Obr. 5.1.2c – Vliv použití rozdílných typů materiálu na množství adsorbovaného Cr.

Pro studium odlišností v množství odstraněného Cr z roztoku při použití rozdílných typů materiálu byly stanoveny následující hypotézy:

H_0 : Užitý typ materiálu na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Užitý typ materiálu má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku.

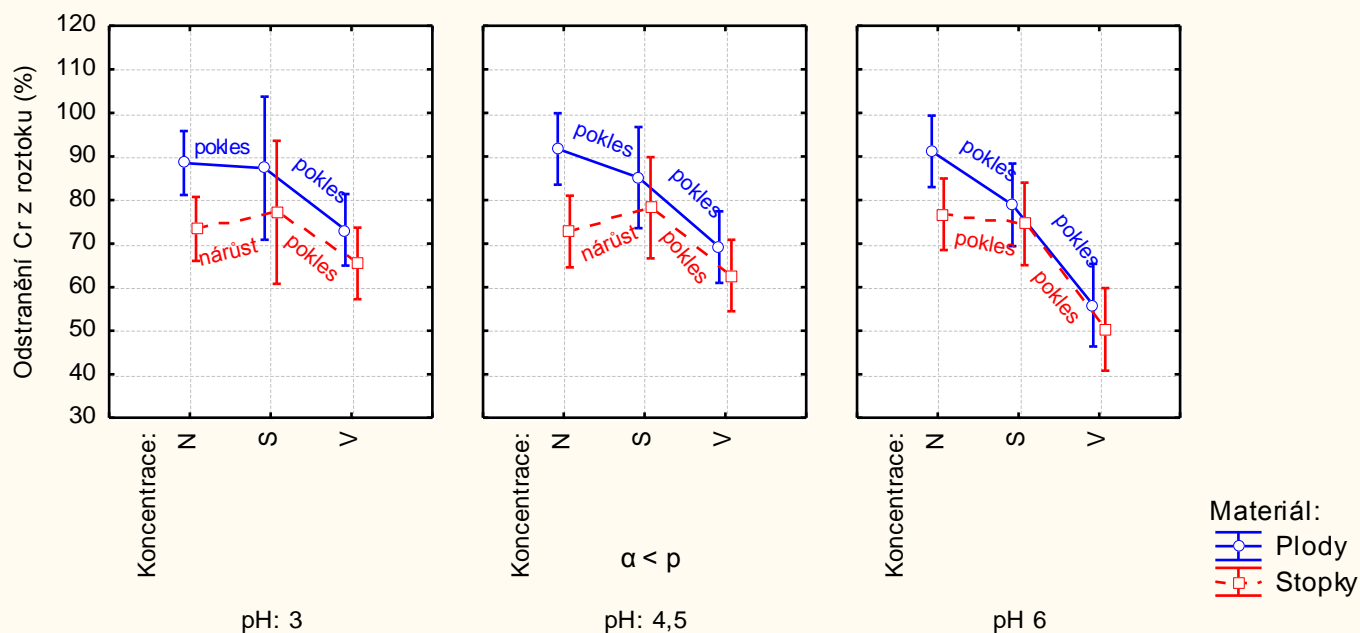
Analýza ukazuje, že materiál z plodů (bobulí) vinné révy, je na odstranění Cr z roztoku efektivnější. Hypotéza H_0 se zamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05$; $0,01$ i $0,001$.

Interakce použitého typu materiálu, pH a počáteční koncentrace

Pro upřesnění sorpčních procesů bylo nutné vzít v úvahu mimo samotné vlivy také kombinace různých vlivů, označovaných jako interakce. Nejvýznamnější interakcí je typ materiálu, vliv pH a počáteční koncentrace.

Interakce vlivu pH, typu materiálu a počáteční koncentrace

Hodnota F - statistiky (4, 42)=,07885, p=,98838



Obr. 5.1.2d – Interakce počáteční koncentrace a pH při užití rozdílných typů materiálu na množství adsorbovaného Cr.

Analýza poukazuje na odlišné chování materiálů v interakci pH a počáteční koncentrace.

Obecná zjištění:

- Množství odstraněného Cr z roztoku ve skupině plody a stopky v rámci jednotlivých pH není příliš variabilním (tzn. podobný trend v rámci skupin použitých materiálů při různých pH).
- Při pH 6 dochází k poklesu množství odstraněného Cr z roztoku při všech koncentracích u obou typů materiálu

Materiál plody:

- Vykazuje vyšší sorpci
- Největších hodnot sorpce je dosahováno u nízkých koncentrací při pH 4,5 a 6.
- Při středních a vysokých počátečních koncentracích je sorpce nejvyšší u při pH 3 a
- Zvyšováním pH sorpce klesá.

Materiál stopky:

- Při nízkých a středních koncentracích dochází k nárůstu adsorpčních vlastností – za stejných podmínek dochází k poklesu množství odstraněného Cr u materiálu plody.
- Nejvyšších hodnot sorpce u nízkých počátečních koncentrací dosahováno při hodnotě pH 6.
- Při středních počátečních koncentracích u tohoto materiálu je velikost adsorpce téměř konstantní u všech zkoumaných pH.
- U vysokých koncentrací průběh sorpce koresponduje s materiálem plody, tj. klesá se zvyšujícím se pH.

Pro statistické ověření vlivu interakce pH, a koncentrace na vliv sorpce při různých typech materiálu byly stanoveny tyto hypotézy:

H_0 : Interakce pH a koncentrace nemá statisticky významný vliv na sorpční schopnosti použitých materiálů.

H_1 Interakce pH a koncentrace má statisticky významný vliv na sorpční schopnosti použitých materiálů.

I přes zjištěné odlišnosti se hypotéza H_0 se nezamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05; 0,01$ i $0,001$.

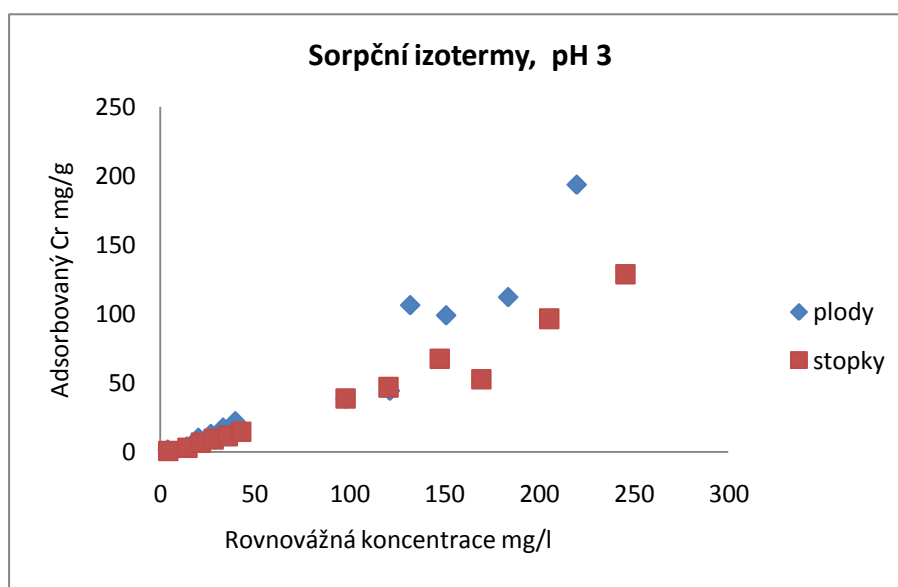
5.2 UPRAVENÉ MATERIÁLY

5.2.1 Sorpční izotermy

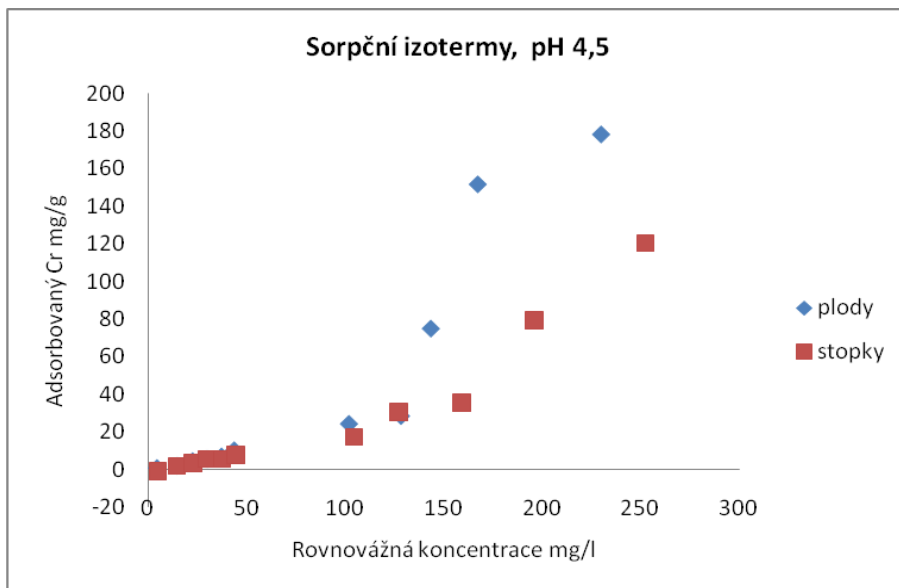
Závislost množství adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace vyjadřují sorpční izotermy, které byly sestaveny z analyzovaných dat pro všechna pH.

„Upravené“ materiály jsou velmi variabilní skupinou v porovnání s materiály „neupravenými“, ale také mezi sebou při různých pH. Všeobecně vykazují nižší sorpční kapacitu než materiály „neupravené“. Jako efektivnější se jeví typ materiálu plody, u kterých byla zjištěna nejvyšší sorpční kapacita při pH 3, avšak při hodnotě pH 6 byl typ materiálu stopky efektivnějším. U všech typů materiálu docházelo k poklesu sorpčních vlastností se zvyšující se pH. Výsledky jsou zpracovány do grafů, viz obr. 5.2.1a, obr. 5.2.1b a obr. 5.2.1c).

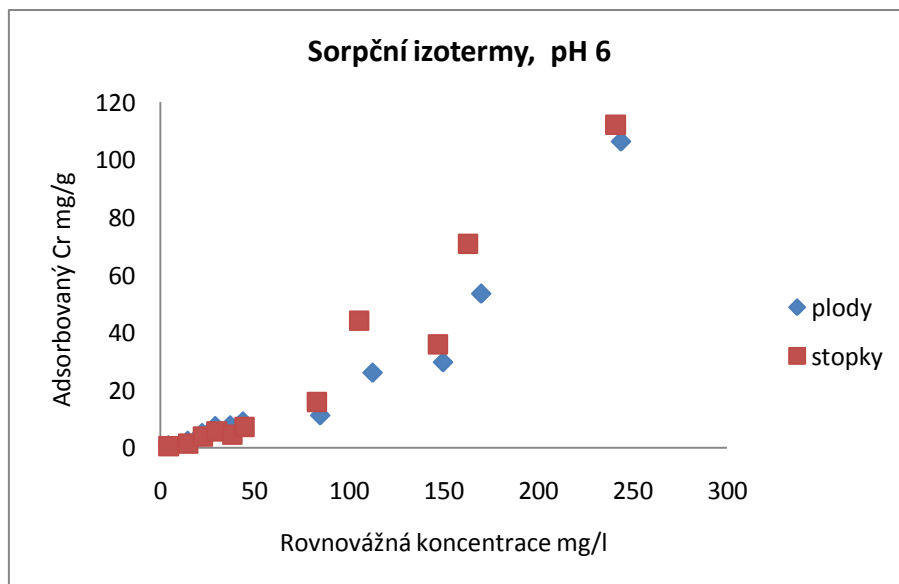
Pro podrobnější analýzu studovaného materiálu byly provedeny statistické testy, viz část 5.2.2 – statistické testování.



Obr. 5.2.1a – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace, nejvyšších hodnot dosahuje typ materiálu plody.



Obr. 5.2.1b – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace, nejvyšších hodnot dosahuje typ materiálu plody.

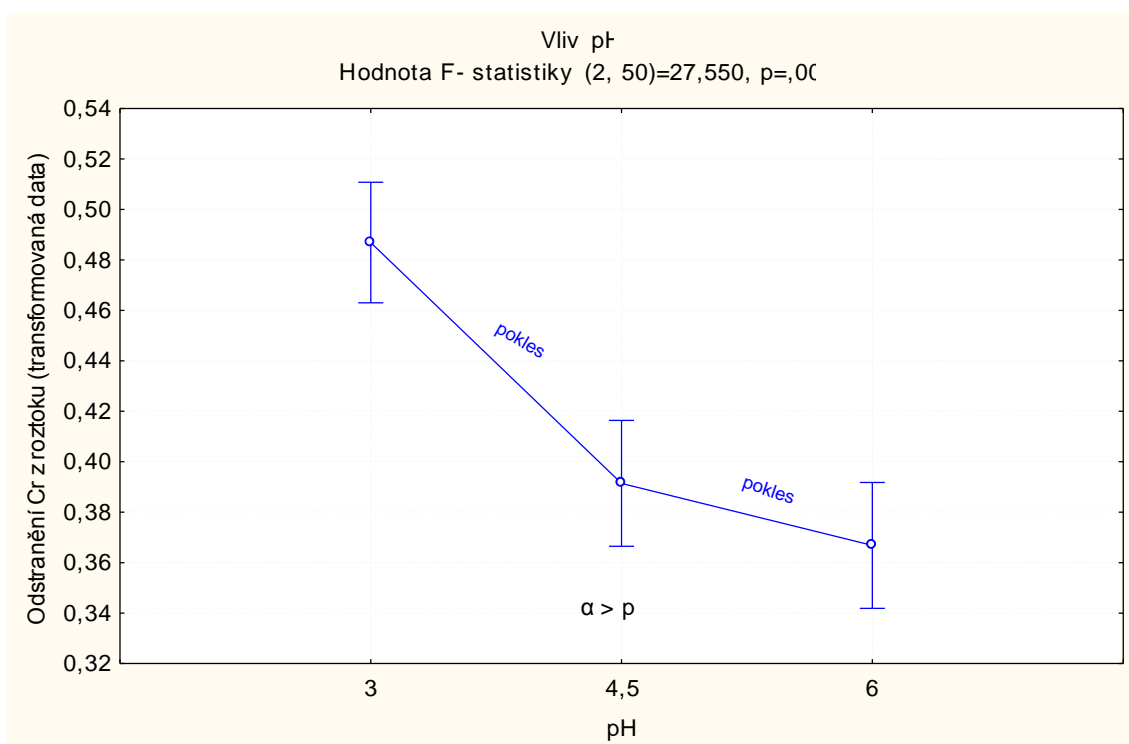


Obr. 5.2.1c – Závislost adsorbovaného Cr a rovnovážné koncentrace, nejvyšších hodnot dosahuje typ materiálu stopky.

5.2.2 Statistické testování

Data skupiny „upravených“ materiálu nesplnila podmínku rozdělení blízké normálnímu, která je při použití těchto analýz nezbytná, z tohoto důvodu byla provedena arcsinusová transformace dat (viz. 4. Metodika), po které podmínka normality dat byla splněna

Vliv pH



Obr. 5.2.2a – Efekt pH na množství adsorbovaného Cr.

Při analýze vlivu pH na množství odstraněného Cr z roztoku při použití „upravených“ materiálů, byly stanoveny tyto hypotézy:

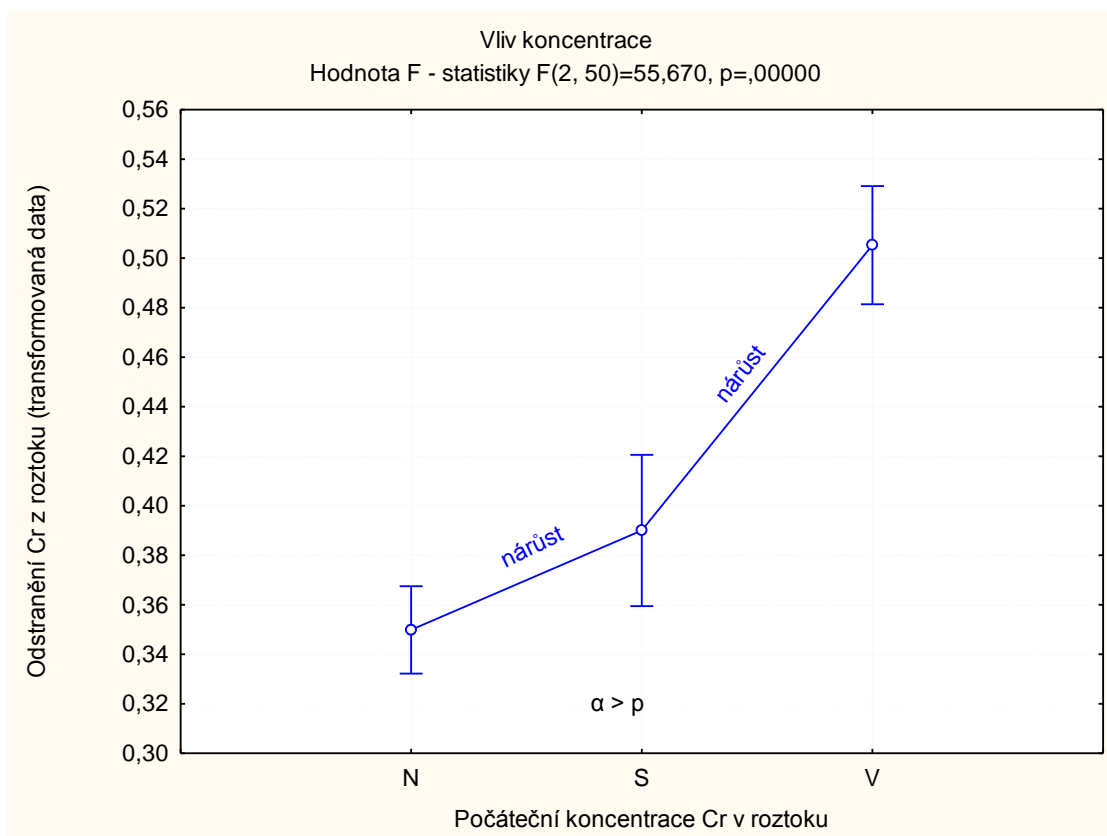
H_0 : Hodnota pH na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) při použití „upravených“ materiálů nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Hodnota pH má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku

„Upravené“ materiály vykazují největší sorpci při pH 3 a se zvyšujícími se hodnotami pH se sorpční vlastnosti materiálů zhoršují. Hypotéza H_0 se zamítá proti alternativě H_1 a a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05; 0,01$ i $0,001$.

Vliv koncentrace

Pro zjednodušení statistického testování vlivu počáteční koncentrace na procentuální množství odstraněného Cr z roztoku byly hodnoty počáteční koncentrace kategorizovány do tříd N, S, V, kde N značí nízkou počáteční koncentraci Cr (do 50 mg/l), S vyjadřuje střední koncentraci Cr (51 – 150 mg/l) a V označuje vysokou hodnotu počáteční koncentrace Cr v roztoku (151 mg/l a výše).



Obr. 5.2.2b – Vliv koncentrace na množství adsorbovaného Cr.

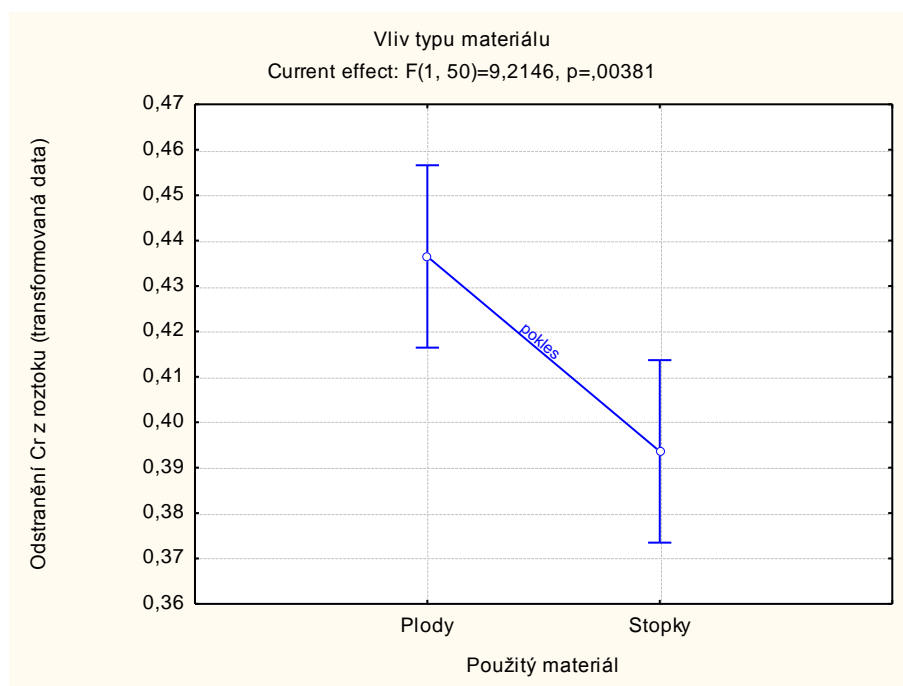
Pro studium vlivu koncentrace byly stanoveny následující hypotézy:

H_0 : Hodnota počáteční koncentrace na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Hodnota počáteční koncentrace má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku.

Analýza prokázala, že „nejvyšší míra“ adsorpce Cr „upraveným“ materiálem probíhá při vysokých koncentracích Cr v roztoku. Při zvyšování koncentrace se velikost adsorpce zvyšuje. Hypotéza H_0 se zamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05$; 0,01 i 0,001

Vliv typu materiálu



Obr. 5.2.2c – Vliv použití rozdílných typů materiálu na množství adsorbovaného Cr.

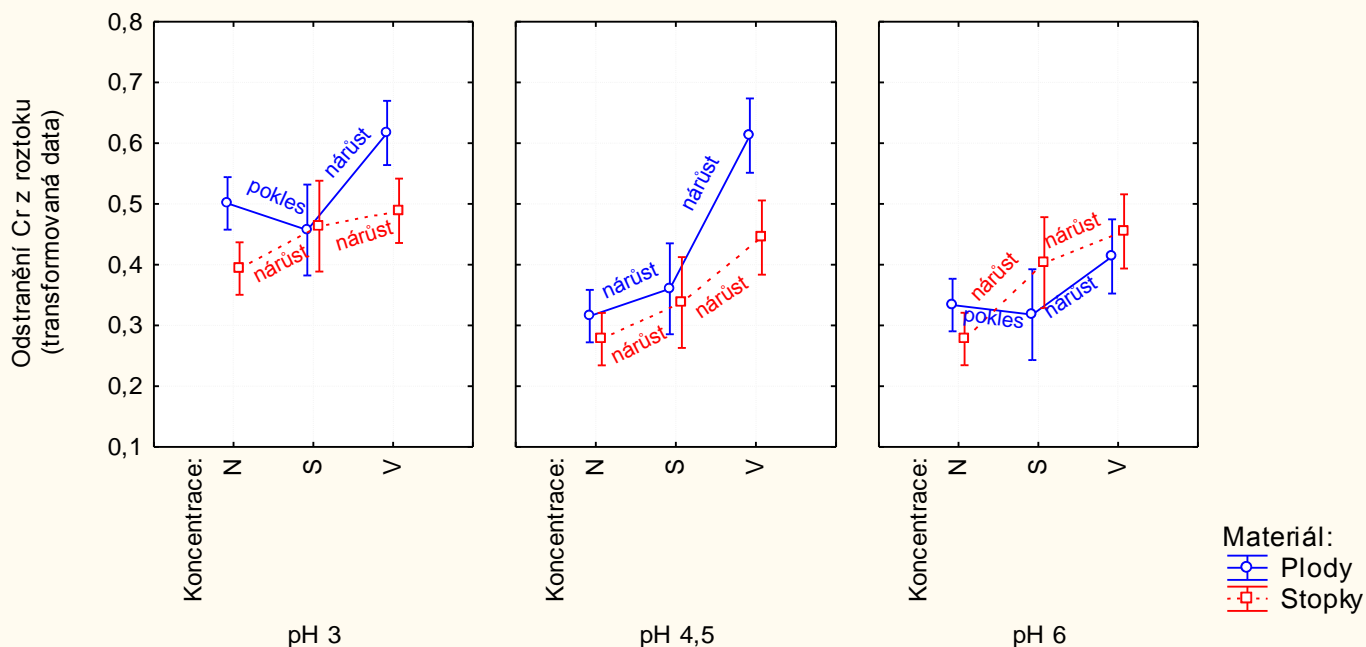
Pro studium odlišností v množství odstraněného Cr z roztoku při použití rozdílných typů materiálu byly stanoveny následující hypotézy:

H_0 : Užitý typ materiálu na množství adsorbovaného Cr (odstraněného z roztoku) nemá statisticky významný vliv.

H_1 : Užitý typ materiálu má statisticky významný vliv na množství odstraněného Cr z roztoku. Analýza ukazuje, že materiál z plodů (bobulí) vinné révy, je pro odstranění Cr z roztoku efektivnější. Hypotéza H_0 se zamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05$ a $0,01$. Nezamítá se však na hladině významnosti $\alpha = 0,001$.

Interakce použitého typu materiálu, pH a počáteční koncentrace

Interakce vlivu pH, typu materiálu a počáteční koncentrace
Hodnota F - statistiky (4, 50)=2,4872, p=,0551



Obr. 5.1.2d – Interakce počáteční koncentrace a pH při užití rozdílných typů materiálu na množství adsorbovaného Cr.

Analýza poukazuje na odlišné chování materiálů v interakci pH a počáteční koncentrace.

Obecná zjištění:

- Množství odstraněného Cr z roztoku ve skupině plody a stopky v rámci jednotlivých pH je variabilní (tzn. „upravené“ materiály vykazují odlišné chování při změně pH a koncentrace).
- Nižší hodnoty sorpce v porovnání s „neupravenými“ materiály.
- Při pH 6 je sorpce u obou typů materiálů nejnižší.
- Nejmenší variabilita u pH 4,5, kdy dochází u obou typů materiálu k postupnému nárůstu sorpce se zvyšováním počáteční koncentrace.

Materiál plody:

- Vyšší sorpci vykazuje
- Největších hodnot sorbovaného Cr dosahováno u vysokých počátečních koncentrací při pH 3 a 4,5.
- Při středních hodnotách počáteční koncentrace došlo mimo pH 4,5 k poklesu sorpčních vlastností.
- Při nízkých počátečních koncentracích bylo největší sorpce dosaženo za pH 3.

Materiál stopky:

- Vykazuje nižší sorpci při pH 3 a 4,5.
- Při pH 6 dochází k nárůstu sorpční kapacity a od středních koncentrací k převýšení sorpčních vlastností materiálu plody
- Při všech studovaných hodnotách pH dochází k nárůstu sorpční kapacity se zvyšováním počáteční koncentrace.

Pro statistické ověření vlivu interakce pH, a koncentrace na vliv sorpce při různých typech „upraveného“ materiálu byly stanoveny tyto hypotézy:

H_0 : Interakce pH a koncentrace nemá statisticky významný vliv na sorpční schopnosti použitých materiálů.

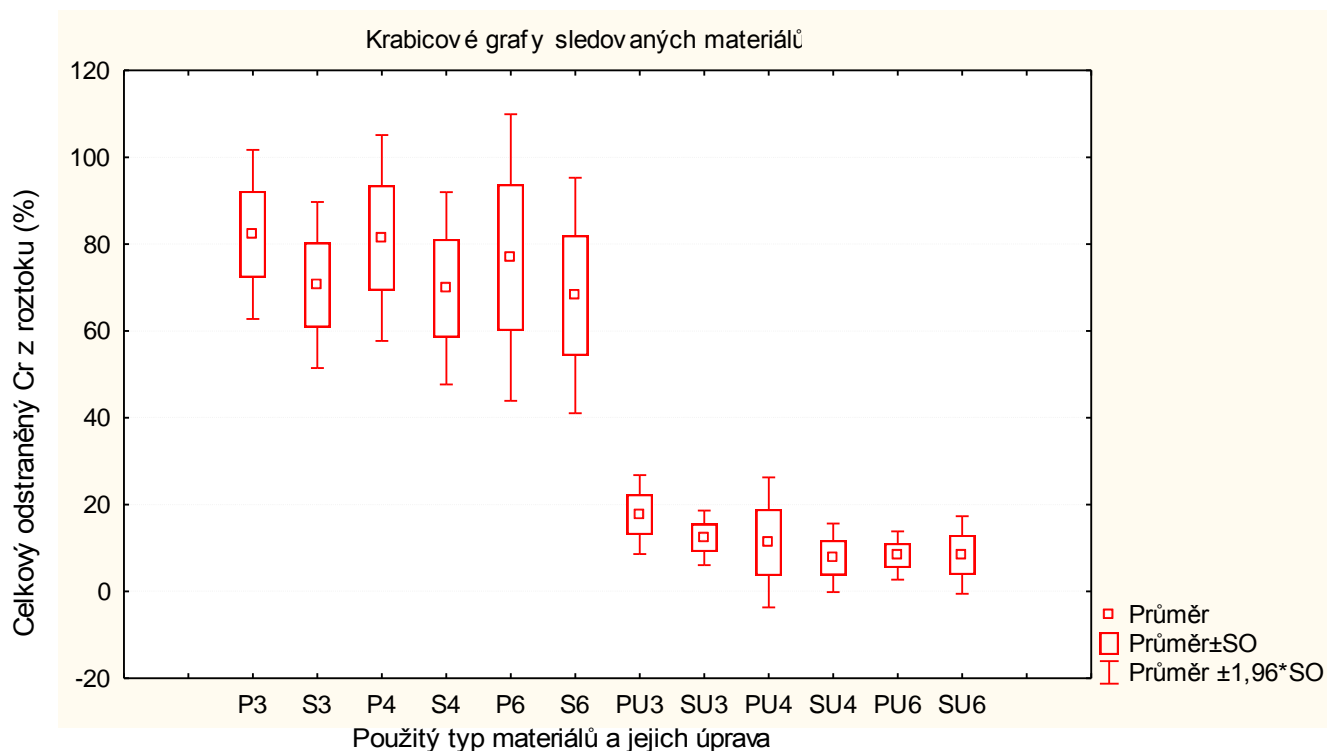
H_1 Interakce pH a koncentrace má statisticky významný vliv na sorpční schopnosti použitých materiálů.

Hypotéza H_0 se nezamítá proti alternativě H_1 a to na hladinách významnosti $\alpha = 0,05$; $0,01$ i $0,001$. Dosažená hladina významnosti je ve srovnání s „neupravenými“ materiály nízká, což značí větší variabilitu a větší vliv zmíněné interakce na „upravované“ materiály.

5.3 POROVNÁNÍ ÚPRAV MATERIÁLŮ

Při porovnávání úprav materiálu nebylo možné použít parametrických statistických testů, jelikož data nesplnila podmínku normálního rozdělení či alespoň blízkost rozdělení, podobného normálnímu rozdělení a to i přes pokusy o transformaci dat (logaritmickou, arcsinusovou či transformaci do pořadí). Z tohoto důvodu byly hlavním srovnávacím kritériem pouze nástroje popisné statistiky a model adsorpční rovnováhy (Freundlichova a Langmuirova sorpční izoterma), tento model je založen na neparametrickém testování χ – kvadrát testů.

5.3.1 Množství odstraněného Cr



Obr. 5.3.1a Variance v % množství odstraněného Cr z roztoku mezi jednotlivými skupinami. P – plody, S – stopky, U – „upravený“ materiál, 3 – pH 3, 4 – pH 4,5, 6 – pH 6

Tato jednoduchá analýza popisné statistiky srovnává všechny použité materiály. Je patrné, že „neupravené“ materiály dosahují vyšších procentuálních hodnot v množství odstraněného Cr z roztoku, respektive hodnoty sorpce u těchto materiálu jsou vyšší než u materiálů „upravených“. Z neupravených materiálů průměrně lepších hodnot dosahuje typ materiálu plody a to při všech použitých pH. Průměr materiálu typu stopky dosahuje téměř konstantních hodnot velikosti sorpce u všech pH.

„Upravené“ materiály v průměru dosahují podobných hodnot velikosti sorpce, i v této skupině je však v průměru efektivnější typ materiálu stopky.

Již tato základní analýza prokazuje rozdíl mezi „upravenými“ a „neupravenými“ materiály, kdy materiály „upravené“ vykazují ve srovnání s materiály „neupravenými“ podstatně horší sorpční vlastnosti. Výsledné hodnoty popisné statistiky jsou prezentovány v části 8. Přílohy, tab. 8.3a.

5.3.2 Statický model adsorpční rovnováhy

Model adsorpční rovnováhy je založen na iterační nelineární regresi a vychází z předpokladů, prezentovaných v části 4. Metodika. Z hodnot rovnovážné koncentrace a množství adsorbovaného C_r za použití tohoto modelu byly získány parametry K , K_f , n , S_{max} a E , kde K vyjadřuje tzv. Langmuirovu rovnovážnou konstantu, která je spojená s energií sorpce a kvantitativně popisuje afinitu mezi sorbovanou látkou a sorbentem, K_f je relativní adsorpční kapacita, n je empirická konstanta, jejíž převrácená hodnota vyjadřuje intenzitu adsorpce a S_{max} je maximální sorpční kapacita. Hodnota udává, kolik mg látky z roztoku je možné adsorbovat 1 g adsorpčního materiálu.

Parametr E vyjadřuje odchylku studovaných dat, použitých v modelu od předpokládaných hodnot v realitě, kde maximální hodnotou může být 1.

Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 5.3.2a a 5.3.2b

Neupravené materiály

Freundlich					Langmuir		
materiál	pH	K_f	n	E	K	S_{max}	E
plody třapina	pH 3	41,49	0,562	0,954	0,060	525,9	0,972
		17,07	0,677	0,962	0,024	470,1	0,964
plody třapina	pH 4,5	47,84	0,512	0,971	0,052	506,0	0,976
		23,68	0,588	0,936	0,025	494,2	0,981
plody třapina	pH 6	51,29	0,400	0,967	0,081	350,2	0,953
		26,76	0,536	0,965	0,043	350,4	0,979

Tab. 5.3.2a Výsledky modelu adsorpční rovnováhy

Upravené materiály

Pro skupinu „upravených“ materiálů nebylo možné použití části statického modelu, konkrétně Langmuirovu adsorpční izotermu. „Upravené“ materiály vykazovaly nepředpokládané „chování“ a získané hodnoty byly zatíženy velkou chybou (viz. 5. Diskuze).

Freundlich				
materiál	pH	K_f	n	E
plody třapina	pH 3	0,01	1,943	0,973
		0,10	1,297	0,998
plody třapina	pH 4,5	0,003	2,027	0,994
		0,001	2,118	0,984
plody třapina	pH 6	0,01	1,811	0,990
		0,03	1,536	0,991

Tab. 5.3.2b Výsledky modelu adsorpční rovnováhy

5.4 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ

Statistické analýzy a model adsorpční rovnováhy prokázaly, že „neupravené“ materiály jsou vhodnější na odstranění Cr z vodného roztoku a konkrétně nejefektivnějším materiálem na adsorpci Cr(VI) z roztoku je „neupravený“ materiál typu plody. Nejvyšší sorpční kapacity dosahuje tento materiál při pH 3 a tato hodnota je 525,9 mg/g (viz tab. 5.3.2a).

Dále se prokázal statistický vliv pH, hodnot počátečních koncentrací a typu materiálu a to v obou různých úpravách. Naopak vzájemná interakce pH, počátečních koncentrací a typu materiálu, neměla v žádné úpravě materiálu statisticky významný vliv.

6 Diskuze

6.1 Rozdíly v úpravách materiálu

Studium sorpce chromu za použití materiálů z vinné révy přineslo překvapivé výsledky. Bylo předpokládáno, že u skupiny materiálů, které byly upraveny speciální metodou (viz. 4. Metodika), bude navýšena maximální sorpční kapacita. Tato úprava však neměla očekávaný efekt. Srovnání maximální sorpční kapacity „neupravených“ materiálů a množství Cr odstraněného z roztoku pomocí „upravených“ materiálů zachycuje tab. 6.1a.

Materiál	P3	PU3	S3	SU3	P4	PU4
Odstraněný Cr (%)	82,24	17,70	70,59	12,34	81,40	11,29
Adsorbovaný Cr (mg/g)	203,41	55,22	179,58	39,69	207,22	44,16
Materiál	S4	SU4	P6	PU6	S6	SU6
Odstranění Cr (%)	69,82	7,72	76,90	8,28	68,16	8,40
Adsorbovaný Cr (mg/g)	186,27	27,80	168,32	23,45	153,65	27,44

Tab. 6.1a Srovnání efektivity materiálů mezi jednotlivými skupinami. P – plody, S – stopky, U – „upravený“ materiál, 3 – pH 3, 4 – pH 4,5, 6 – pH 6, nejvyšší hodnoty zvýrazněny.

Vysvětlení tohoto jevu je pouze předpokládáné. Chemická úprava, která je používána u biosorbentů za účelem zvýšení sorpčních schopností materiálů, je založena na principu odstranění škrobu, bílkovin a jednoduchých cukrů ze struktury biosorbentů. U těchto materiálu je tedy možné, že komplexy škrobů, jednoduchých cukrů a bílkovin jsou důležitými součástmi v procesu biosorpce a jejich odstraněním dochází k poklesu sorpčních schopností tohoto materiálu. Pro ověření této hypotézy a přiblížení celkového procesu biosorpce za použití těchto materiálů, je nutné provést další studie, zaměřené na mechanismus biosorpce Cr na oba druhy materiálů („neupravené“ i „upravené“).

6.2 Konfrontace se zahraničními studii

6.2.1 Maximální sorpční kapacita

NURCHI and VILLAESCUSA (2008) v rešeršní studii zpracovali výsledky studií biosorpce různými zemědělskými odpady posledních let, kde jsou hodnoceny adsorpční schopnosti biomateriálů odstraňování mnohých toxických kovů z vodných roztoků. Hlavním hodnotícím parametrem je maximální sorpční kapacita, vycházející z modelu Langmuirovy izotermy, značená jako q_{\max} . Pro srovnání byla vybrána část, shrnující dosažené hodnoty sorpce Cr(VI).

Chromium(VI) sorption by some agricultural wastes

Sorbent	Particle size	pH	°C	q_{\max} Langmuir (mg/g)
Tea factory waste	0–15–0.25 mm	2	25	27.24
Tea factory waste	0–15–0.25 mm	2	45	36.9
Tea factory waste	0–15–0.25 mm	2	60	54.65
Hazelnut shells	0.3–0.8 mm	2	n.d.	17.2
<i>Agave lechuguilla</i>	n.d.	2	10	92.3
<i>Agave lechuguilla</i>	n.d.	2	22	123.08
<i>Agave lechuguilla</i>	n.d.	2	40	126.92
Saltbush leaves	0.149 mm	2	24 ± 2	410
<i>Thuja orientalis</i> cones	125–250 × 10 ⁻³ mm	1.5	16	48.8

Tab. 6.2.1a Maximální sorpční kapacita dosažená u různých agromateriálů, tabulka mimo jiné uvádí optimální pH pro dosažení nejvyšších hodnot adsorpce pro daný materiál.

Obdobný model Langmuirovy izotermy byl použit i v této práci, maximální sorpční kapacita je zde značena jako S_{\max} . Hodnoty maximální sorpční kapacity, dosažené v této práci značně převyšují publikované výsledky zahraničních studií. Srovnatelným materiálem, publikovaným ve studii NURCHI and VILLAESCUSA (2008), jsou listy rostliny rodu *Lebeda* (*Atriplex sp.*), anglicky Saltbush leaves, kde bylo q_{\max} 410 mg/g.

materiál	pH	S_{\max} Langmuir (mg/g)
plody	pH 3	525,9
stopky		470,1
plody	pH 4,5	506,0
stopky		494,2
plody	pH 6	350,2
stopky		350,4

Tab. 6.2.1b Maximální sorpční kapacita dosažená u skupiny „neupravených“ materiálů v této studii při všech zkoumaných pH.

MIRETZKY and CIRELLI (2010) uvádí široký výčet lignocelulózních bioodpadů, které mohou být využity k biosorpci Cr(VI) a Cr(III). Maximální biosorpční kapacita Cr(VI) byla 285,71 mg/g pro rýžovou slámu a 263,15 mg/g pro odpadní biomasu mandarinek (*Citrus reticulata*). I v tomto případě jsou dosažené hodnoty adsorpce až dvakrát nižší ve srovnání s touto prací.

6.2.2 Množství odstraněného Cr

Práce ESCUDERA *et al.* (2009) a FIOLA *et al.* (2007) studovala problematiku biosorpce při vsádkových laboratorních experimentech za použití kůry z bujarníku johimbe (*Corynanthe yohimbe*) a stopek z vinné révy (*Vitis vinifera*), tedy shodného materiálu jako byl použitý v této práci (viz. tab. 6.2.2a). Prvním parametrem je zde počáteční koncentrace Cr(VI) v roztoku, dále jsou zde rovnovážné koncentrace Cr(VI) a Cr(III) po 48 hodinách kontaktu roztoku s materiálem. Posledním parametrem je zde množství odstraněného Cr v procentech. Pro porovnání výsledků této práce s publikovanou zahraniční studií, byla vytvořena obdobná tabulka (tab.6.2.2a), která byla navržena tak, aby počáteční koncentrace byly podobné jako počáteční koncentrace zahraniční studie.

Cr(VI) and Cr(III) concentrations in solution and percentage of total chromium removed after 48 h contact of grape stalks and yohimbe bark with three different Cr(VI) initial solutions

Grape stalks				Yohimbe bark			
Cr(VI) _i (mg/L)	Cr in solution (mg/L)		Cr removed (%)	Cr(VI) _i (mg/L)	Cr in solution (mg/L)		Cr removed (%)
	Cr(VI) _f	Cr(III) _f			Cr(VI) _f	Cr(III) _f	
47.6	15.7	5.4	55.7	51.4	2.5	3.4	88.5
101.6	45.1	7.1	48.6	103.4	30.7	6.4	64.1
179.7	97.7	9.1	40.6	206.7	79.5	7.5	57.9

pH_i: 3 (grape stalks) and pH_i: 2 (yohimbe bark).

Tab. 6.2.2a Množství odstraněného Cr z roztoku a rovnovážné koncentrace Cr(VI) a Cr (III) za použití kůry z bujarníku při pH 2 a stopek z vinné révy při pH 3.

P_Koncentrace (mg/l)	R_Koncentrace (mg/l)	Odstraněný Cr(%)	pH	Materiál
55,3	5,3	90,5	4,5	Plody
100,2	12,7	87,3	3	Plody
187,7	39	79,2	4,5	Plody
55,3	12,2	77,9	4,5	Stopky
100,2	22,9	77,2	3	Stopky
187,7	43,4	76,9	4,5	Stopky

Tab. 6.2.2b Množství odstraněného Cr z roztoku za použití „neupravených“ materiálů typu Plody a Stopky při pH 3 a 4,5. P_Koncentrace značí počáteční koncentraci a R_koncentrace rovnovážnou.

Je patrné, že dosažené hodnoty množství odstraněného Cr v této práci, převyšují v průměru zahraniční publikovanou studii. Při koncentraci 51,4 mg/l však kůra bujarníku johimbe adsorbuje 88,5% celkového Cr z roztoku, což je vyšší hodnota, než dosažené hodnoty v této práci při „neupraveném“ materiálu typu stopky v obdobných koncentracích.

Kontakt materiálu s roztokem v této práci byl 24 hodin, což je nižší doba, než byla použita v zahraniční studii. Ovšem dle provedených kinetických experimentů, předcházejících této práci, by však již množství sorbovaného Cr nemělo po uplynutí této doby narůstat

6.3 Výhody studovaného materiálu

6.3.1 Úprava pH vodných roztoků s Cr

Doporučené hodnoty pH pro efektivní adsorpci chromu z roztoku u převážné většiny materiálů, jsou v rozmezí 2 – 3. (ESCUADERO *et al.* 2009); (FIOL *et al.* 2007); (NURCHI and VILLAESCUSA 2008); (MIRETZKY and CIRELLI 2010). Hodnoty pH přírodních vod se pohybují v rozmezí od 3 (kyselé rašelinné vody s velkým obsahem huminových kyselin), po pH 10 – 11 (vody s vysokým obsahem uhličitanů, bohatými porosty vegetace a intenzivní fotosyntézou rostlinstva) (LELLÁK, J. and KUBÍČEK, F., 1991). RADECHOVSKÝ *et al.*, (2011), naměřili průměrné hodnoty pH městských vod 7,3 a průměrné hodnoty pH odpadních vod 7,4. Zmiňované hodnoty pH jsou tedy podstatně vyšší, než doporučené u zahraničních studií, pro maximální efektivitu sorpce Cr z roztoků. Použité pH počátečních roztoků Cr v této práci bylo vyšší, než v obdobných zahraničních studiích, tj. v rozmezí 3 – 6 a výsledky maximální sorpční kapacity, za použití materiálů z vinné révy, dosahovaly průměrně lepších hodnot (viz. tab. 6.2.2b) a v případě použití na odstraňování Cr z odpadních či přírodních vod, by efektivita sorpce, za použití materiálu z vinné révy, mohla být vysoká pouze s malými či žádnými dodatečnými úpravami těchto vod, což je značnou výhodou z hlediska nižších finančních nákladů. Pro prokázání tohoto předpokladu je ovšem nutné provést mnoho dalších experimentů.

6.3.2 Nízké dodatečné náklady na úpravy materiálu

Některé materiály, používané při adsorpci Cr z vodných roztoků, musejí být pro zvýšení sorpčních vlastností před použitím ošetřeny speciální chemickou úpravou (viz. 4. metodika) (DUPONT *et al.*, 2005; MIRETZKY and CIRELLY, 2010), což jsou další finanční náklady při používání alternativních metod sorpce. Výsledky této práce však ukazují, že úprava biosorbentů nemusí vždy přinášet lepší vlastnosti materiálů z hlediska biosorpce Cr, proto je vhodné ověřovat vhodnost chemické úpravy pro konkrétní materiál. „Neupravené“ materiály v této práci byly ošetřeny pouze sušením a následně rozemlety (viz. 4. Metodika), což jsou velmi levné, finančně zanedbatelné, dodatečné úpravy.

6.4 Možné odchylky měřených dat a použitého modelu

6.4.1 Vsádkové experimenty

Vsádkové experimenty, které byly použity v této práci, mají nevýhodu v tom, že s poklesem koncentrace kovu v roztoku klesá i rychlost sorpce (VOLESKY, 2003). Získaná data tedy nemusí odpovídat sorpčním experimentům, využívajícím náplňové kolony, neboť biosorbent je kontinuálně v kontaktu s čerstvým roztokem a koncentrace roztoku v kontaktu s danou vrstvou je konstantní (VOLESKY, 2003). Z tohoto důvodu je nutné provést další studii těchto materiálů, za použití kolonových experimentů.

6.4.2 Nezkoumané parametry

Teplota

Účinek biosorpce neovlivňuje teplota, pokud není mimo hodnoty 20°C – 35°C (AHAYLA *et al.*) Tento parametr nebyl při zpracování pomocí sorpčních izoterem studován, jelikož teplota, při které experimenty probíhaly, byla v rozmezí, které neovlivňuje proces biosorpce.

Pro posouzení vlivu teploty na efektivitu sorpce, by bylo zajímavé provést podobné experimenty v rozmezí teplot, které by již průběh sorpce mohly ovlivňovat.

Mechanismus sorpční reakce

V různých studiích, které se zabývají problematikou sorpce Cr za použití odpadních biomateriálů, je sledován průběh sorpční reakce (GARCIA *et al.*, 2008; FIOL *et al.* 2007). Mechanismus sorpce Cr(VI) je stále předmětem mnoha diskuzí. Původně popisovaným mechanismem byla prostá adsorpce aniontu Cr(VI) na biosorbent. Při podrobnějších analýzách bylo zjištěno, že během sorpce dochází k redukci Cr(VI) na Cr(III) a následnému vysrážení (PARK *et al.*, 2007).

Mechanismus sorpce v této práci nebyl studován a data byla získána pouze na základě stanovení celkového obsahu Cr pomocí atomové absorpční spektrometrie. Množství Cr(VI), který byl redukován na Cr(III) v této práci nebylo studováno. Z těchto důvodů je nutné provést další studie, které upřesní průběh biosorpce při použití materiálů z vinné révy. Bude nutné stanovit podíl Cr(VI) a Cr(III) v roztoku po sorpci a pokud možno analyzovat i podíl Cr(VI) a Cr(III) adsorbovaného na povrchu biosorbentu.

Směrodatné chyby použitého modelu

Statický model Freundlichovy a Langmuirovy izotermy, který je použit v této práci, může být zatížen směrodatnou chybou, která klesá s počtem pozorování – množstvím dat (CARL H. BOLSTER 2007, in litt.).

Střední (směrodatná) chyba patří mezi často používané relativní míry variability. Střední (směrodatná) chyba je bezrozměrná veličina, teoreticky definována jako směrodatná odchylka všech možných výběrových průměrů z jedné populace, vypočítaných pro výběry o rozsahu n členů. Vyjadřuje tedy kolísání výběrových průměrů kolem teoretické (skutečné) střední hodnoty v celém základním souboru (HENDL J., 2009).

Je třeba zdůraznit, že směrodatná chyba nevyjadřuje chybu výpočtů či vypočítaných hodnot, pouze vzájemné odchylky použitých statistik při testování, v případě „neupravených“ materiálů, hodnoty směrodatné chyby ukazují na velkou variabilitu mezi hodnotami jednotlivých testovacích statistik a pro snížení této variability je nutné provést další experimenty s větším počtem pozorování. Tabulka 6.2d zachycuje průměrný počet pozorování a průměrnou směrodatnou chybu.

Materiál	Neupravený	Upravený
Prům_N, Freundlich	8,2	10
Prům_N, Langmuir	9	-
K - chyba, Freundlich	9,3	0,01
S _{max} - chyba, Langmuir	39,1	-

Tab.6.2d - K - Průměrná směrodatná chyba parametru u modelu Freundlichovy izotermy, S_{max} - průměrná směrodatná chyba parametru u modelu Langmuirovy izotermy a N - průměrný počet pozorování.

Průměrný počet pozorování, uvedený v tab 6.2d a skutečný počet získaných dat v této práci, je rozdílný, z důvodu nutnosti selekce vhodných dat pro aplikaci na použité modely. Je zřejmé, že průměrná velikost směrodatné chyby je nižší u „upravovaných“ materiálů. Parametr S_{\max} a průměrný počet pozorování při použití Langmuirovy izotermy nejsou v tabulce 6.2d uvedeny z důvodů neaplikovatelnosti získaných dat na tento model. Parametr S_{\max} vykazuje vyšší směrodatnou chybu a pro ověření dosažených hodnot v této práci je nutné provést opakované experimenty s vyšším počtem pozorování, pro snížení velikosti této chyby.

Neaplikovatelnost části dat na model Langmuirovy izotermy

Pro skupinu „upravených“ materiálů nebylo možné použít modelu Langmuirovy izotermy z důvodů odlišného tvaru adsorpční izotermy. Experimenty s „upravenými“ materiály byly pro vyloučení hrubých či systematických chyb měřeny opakovaně, avšak se shodnými získanými hodnotami. Příčiny těchto odlišností by měly objasnit další experimenty zaměřené na studium mechanismu sorpce Cr.

7 Závěr

Tato práce studovala problematiku biosorpce Cr z vodných roztoků při použití odpadního materiálu z vinné révy, v různých úpravách, jako sorbentu. Byl zjišťován vliv pH, počáteční koncentrace Cr v roztoku a rozdíly v typu a úpravě materiálů pomocí statistických testů. Zjištěné hodnoty, aplikované na model sorpčních izoterem, jsou nadprůměrné a převyšují většinu hodnot publikovaných v obdobných studiích v zahraniční literatuře.

„Neupravené“ materiály jsou vhodnější na odstranění Cr z vodného roztoku a konkrétně nejefektivnějším materiálem na adsorpci Cr(VI) z roztoku je „neupravený“ materiál typu plody. Materiál vykazuje velmi vysoké hodnoty maximální sorpční kapacity při všech studovaných pH (3, 4,5 a 6) a tak se jeví jako potenciálně vysoce efektivní alternativní prostředek k odstraňování Cr z kontaminovaných vod. Tento materiál je ekonomicky výhodný z důvodů nízkých finančních nákladů (především cena materiálu) a malých požadavků na jeho úpravy k efektivnímu zajištění průběhu sorpce.

Stanovené cíle této práce byly splněny. Část studie zabývající se množstvím redukovaného Cr z šestimocné formy na formu trojmocnou a stanovením celkového množství adsorbovaného Cr(III) nebyla, z důvodu velké časové náročnosti měření dat, statistických testů a nutnosti opakování některých měření („upravené“ materiály), pro vyloučení systematických a hrubých chyb, provedena v rámci této práce.

Výsledky této práce budou sloužit jako základ při realizaci dalších studií, které jsou nezbytné pro upřesnění procesu biosorpce Cr odpadním materiálem z vinné révy. Pozornost bude také zaměřena na upřesnění jevů, ke kterým dochází při chemické úpravě materiálu a vlivu této úpravy na průběh sorpce.

8 Přehled literatury a použitých zdrojů

AHAYLA, N.; KANAMADI, R.D.; RAMACHANDRA, T.V (2004): Biosorption of heavy metals, *Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 7(4): 71-79.

AHAYLA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. (2005): Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of bengal gram (*Cicer arietinum*), *Electronic Journal of Biotechnology* (Online).

ANTUNES, W.M.; LUNA, A.S.; HENRIQUES, S.A.; COSTA, A.C.S. (2003): An evaluation of copper biosorption in two-metal systems using an algal biosorbent, *Biotechnol.*, 52, 109-118.

BENCKO V.; CIKRT M.; LENERT J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka, Grada Publishing, 14 – 18.

DUPONT, L.; GUILLON. E. (2003): Removal of hexavalent chromium with lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science and Technology*, 37, 4235 – 4241.

DUPONT, L.; BOUANDA, J.; DUMONCEAU, J.; APLINCOURT, M. (2005): Biosorption of Cu(II) and Zn(II) onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, *Environ. Chem. Lett.*, Vol. 2, 165-168.

ESCUDERO, C.; FIOL, N.; POCH, J.; VILLAESCUSA, I. (2009): Modeling of kinetics of Cr(VI) sorption onto grape stalk waste in a stirred batch reactor, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, 286-291.

FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. (2008): Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 5030-5036.

GARCIA-REYES, R.B.; RANGEL-MENDEZ; ALFARO-DE LA TORRE MA., C. (2009): Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 845-854.

GÄRTNER H.; HOFFMANN M.; SCHASCHKE H.; SCHÜRMANNOVÁ I., M., (2007): Kompendium chemie, Euromedia group, 242 – 244.

GUPTA, V.K.; SHRIVASTAVA, A.K.; JAIN, N. (2001): Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, *Water Res.*, 25, 4079-4085.

HENDL J. (2009): Přehled statistických metod, analýza a metaanalýza dat, Portál, 156-157.

HOLAN, Z.R. and VOLESKY, B. (1994): Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 1001-1009.

KOMÁREK, J. (2000): Atomová absorpční spektrometrie, Vydavatelství MU Brno, 5 - 6.

LELLÁK, J. and KUBÍČEK, F. (1991): Hydrobiologie, Vydavatelství UK Praha, 27, 28.

MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, S.; HIDALGO, S.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, J.; POCH, J. (2006): Hazard Mat. B 133, 203.

MIRETZKY, P. and CIRELLI, F. A. (2010): Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 180, 1-19.

NILANJANA, D.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. (2003): Biosorption of heavy metals – An overview, *Indian Journal of Biotechnology*, Vol.7, pp 159-169.

NURCHI, V.M.; VILLAESCUSA, I. (2008): Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, 1178-1188.

PARK, D., YUN, Y., AHN CH. K., PARK, J. (2007): Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Chemosphere*, 66, 939-946.

RADECHOVSKÝ, J.; ŠVEHLA, P.; BALÍK, J.; VAŠÁK, F.; DUBOVÁ, M. (2011): Optimalizace odstraňování sloučenin dusíku ze směsi splaškové a průmyslové odpadní vody, Příspěvek k symposiu ODPADOVÉ FÓRUM 2011, Nepublikováno.

TAKESHITA, K.; WATANABE, K.; NAKANO, Y.; WATANABE, M. (2003): Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN". *Hydrometallurgy* 70: 63–71.

TOLEDO, B.I.; UTRILLA, J.R.; GARCIA, M.A.; CISTILLA, C.M. (1994): Influence of the oxygen surface complexes of activated carbon on the adsorption of chromium ions from aqueous solution: Effect of sodium chloride and humic acid. *Carbon*, 32, 93-100.

VOLESKY, B. and HOLAN, Z.R. (1995): Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.*, 11, 235-250.

VOLESKY, B. (2003): Sorption and Biosorption, BV Sorbex, St. Lambert, Quebec, pp. 161-170.

<http://cit.vfu.cz/stat/FVL/Teorie/Predn1/variabil.htm> [online:15.04.2012]

<http://coalgeology.com/chromium-geochemistry-eh-ph-diagram/5642/>[online:02.01.2012]

<http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.12.2.html>[online:10.04.2012]

<http://www.irz.cz/node/196>[online:25.04.2012]

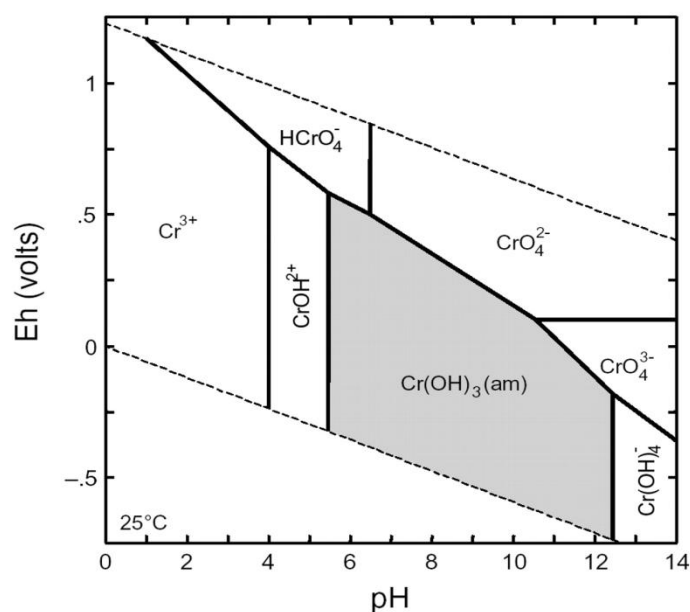
9 Přílohy

Doplňkové informace a obrázky k bakalářské práci, na které je v textu odkazováno. Pro přehlednost je tato část rozčleněna na kapitoly podle obsahu práce.

9.1 3. Literární rešerše

Chrom (Chromium)	
Atomové číslo	24
Relativní atomová hmotnost	51,9961(6)
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Skupenství	Pevné
Teplota tání	1907 °C, (2180 K)
Teplota varu	2671 °C, (2944 K)
Elektronegativita (Pauling)	1,66
Hustota	7,15 g/cm ³
Hustota při teplotě tání	6,3 g/cm ³
Registrační číslo CAS	7440-47-3
Měrný elektrický odpor při 20 °C	0,026 μΩ·m

Tab 9.1a – Prvek Cr, obecná charakteristika (GÄRTNER et al., 2007).



Obr. 9.1b – eH – pH diagram chromu při 25°C (coalgeology.com).

9.2 4. Metodika

pH 3	plody	vzorky + duplikát
	třapina	vzorky + duplikát
pH 4,5	plody	vzorky + duplikát
	třapina	vzorky + duplikát
pH 6	plody	vzorky + duplikát
	třapina	vzorky + duplikát

Tab.9.2a: model měření

Materiál se standardní přípravou			
pH	3	4,5	6
c (mg/l)	5	5	5
	10	10	10
	15	15	15
	20	20	20
	50	50	50
	100	100	100
	150	150	150
	200	200	200
	250	250	250
	300	300	300

Tab. 9.2b: Modelové koncentrace a pH

Materiál s dalšími chemickými úpravami			
pH	3	4,5	6
c (mg/l)	5	5	5
	10	10	10
	15	15	15
	20	20	20
	50	50	50
	100	100	100
	150	150	150
	200	200	200
	250	250	250
	300	300	300

Tab. 9.2c: Modelové koncentrace a pH

9.3 5. Výsledky

Materiál	Aritmetický průměr	Medián	Minimum	Maximum	Rozpětí	Rozptyl	Směrodatná odchylka
P3	82,242	86,443	61,453	90,769	29,316	98,759	9,938
S3	17,758	13,557	9,231	38,547	29,316	98,759	9,938
P4	81,404	85,163	59,451	92,682	33,231	146,260	12,094
S4	69,822	73,647	42,768	78,582	35,813	127,650	11,298
P6	76,904	82,962	50,967	93,154	42,187	283,692	16,843
S6	68,157	72,721	38,769	80,983	42,214	191,458	13,837
PU3	17,704	17,419	10,185	26,043	15,858	21,533	4,640
SU3	12,343	11,784	6,863	17,428	10,565	10,237	3,200
PU4	11,293	8,174	4,707	26,638	21,931	58,426	7,644
SU4	7,746	6,488	2,436	16,105	13,670	16,200	4,025
PU6	8,277	7,663	5,006	14,956	9,950	8,044	2,836
SU6	8,402	7,014	3,605	15,990	12,385	20,826	4,564

Obr. 9.3a Variance v % množství odstraněného Cr z roztoku mezi jednotlivými skupinami. P – plody, S – stopky, U – „upravený materiál“, 3 – pH 3, 4 – pH 4,5, 6 – pH 6, popisná statistika