

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



DIPLOMOVÁ PRÁCE

VLIV KOMPETITIVNÍCH IONTŮ NA ZÁCHYT ARSENU
NA PODVOJNÉ VRSTEVNATÉ HYDROXIDY

THE INFLUENCE OF COMPETITIVE IONS ON ARSENATE ADSORPTION
ONTO LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Autor práce: Bc. Pavla Matulová

2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Pavla Matulová

Krajinné inženýrství
Regionální environmentální správa

Název práce

Vliv kompetitivních iontů na záchyt arsenu na podvojně vrstevnaté hydroxidy

Název anglicky

The influence of competitive ions on arsenate adsorption onto layered double hydroxides

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce bude popsat a zhodnotit adsorpční schopnosti podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči různým typům oxyaniontů (P, S, As). Rešeršní část práce bude věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice včetně obecných informací o půdě (mikroživiny, makroživiny, kontaminanty). V experimentální části bude kladen důraz na provedení a zhodnocení kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH a koncentracích vybraných oxyaniontů. Výsledky budou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce bude v objasnění adsorpčních vlastností podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči různým typům oxyaniontů, které se běžně vyskytují v půdách a vodách, včetně kompetitivních efektů během procesu adsorpce.

Metodika

První část diplomové práce bude zaměřena na komplexní literární rešerši týkající se obecného popisu půd (mikroživiny, makroživiny, kontaminanty) s důrazem na popis vybraných prvků (P, S, As). Významná část práce bude věnována podvojným vrstevnatým hydroxidům a jejich využití k záchytu různých typů oxyaniontů. V experimentální části práce bude provedena série kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH a koncentracích vybraných oxyaniontů. Získané výsledky budou detailně diskutovány s příslušnou odbornou literaturou. Práce se bude striktně řídit Metodickými pokyny pro zpracování diplomové práce na FŽP.

Doporučený rozsah práce

40

Klíčová slova

adsorpce, podvojně vrstevnaté hydroxidy, fosfor, síra, arsen

Doporučené zdroje informací

- Benício, L.P.F., Silva, R.A., Lopes, J.A., Eulálio, D., dos Santos, R.M.M., de Aquino, L.A., Vergütz, L., Novais, R.F., da Costa, L.M., Pinto, F.G., Tronto, J., 2015. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. *R. Bras. Ci. Solo* 39, 1-13.
- Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.-P., De Vos, D., Smolders, E., 2016. Phosphate-Exchanged Mg–Al Layered Double Hydroxides: A New Slow Release Phosphate Fertilizer. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 4280–4287.
- Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Res.* 42, 1343-1368.
- Hibino, T., 2018. Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 722–730.
- Iftekhar S, Kūčūik M.E., Srivastava V., Repo E., Sillanpää M., 2018. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere* 209, 470-479.
- Luengo, C.V., Volpe, M.A., Avena, M.J., 2017. High Sorption of Phosphate on Mg-Al Layered Double Hydroxides: Kinetics and Equilibrium. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 4656–4662.

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 7. 3. 2021**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 8. 3. 2021**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 17. 03. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Vliv kompetitivních iontů na záchyt arsenu na podvojně vrstevnaté hydroxidy vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů, pod vedením Ing. Barbory Hudcové, Ph.D.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 30. března 2021

.....

Bc. Pavla Matulová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucí mé diplomové práce Ing. Barboře Hudcové, Ph.D. za její rady a připomínky, ochotu, trpělivost a odborné vedení v průběhu zpracování této práce.

Abstrakt

V rámci této diplomové práce byl proveden popis a vyhodnocení adsorpčních schopností podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) vůči fosforu, síře a arsenu. V první části byla zpracována podrobná literární rešerše, která se zaměřovala na popis půd a jejich vlastností, na koloběh živin, aplikaci hnojiv a problémy s tím spojené, dále na mobilitu prvků v půdách a popis vybraných oxyaniontů. Dále byla v práci uvedena problematika kontaminace půd rizikovými prvky a možnosti odstraňování těchto prvků za pomoci různých metod včetně chemické stabilizace (proces adsorpce). Následně byly shrnuty důležité vlastnosti LDH a jejich role při záchytu a uvolňování prvků. V experimentální části byly provedeny kinetické a rovnovážné adsorpční experimenty fosforu, síry a arsenu na LDH při hodnotách pH 5,5, 7,5 a 9,5. Data zjištěná z kinetických experimentů byla následně modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu. Rychlost adsorpce byla silně závislá jak na daném prvku, tak na hodnotě pH. Z hlediska kompetitivních efektů došlo ke snížení rychlosti adsorpce u arsenu, avšak adsorpční efektivita byla téměř nezměněna, naopak rychlost adsorpce byla totožná u fosforu a mírně vyšší u síry. Výsledky rovnovážných experimentů byly modelovány pomocí nelineární formy Freundlichova a Langmuirova modelu. Obecně se adsorbované množství snižovalo se zvyšující hodnotou pH. Nejvyššího adsorbovaného množství bylo dosaženo při pH 5,5 pro fosfor, dále pro arsen a nejméně pak pro síru. Uvolněné množství Mg z LDH se snižovalo s rostoucím pH. Získané výsledky poukázaly na významnou efektivitu LDH vůči různým oxyaniontům a předurčují LDH jako vhodná remediační činidla.

Klíčová slova: adsorpce, podvojně vrstevnaté hydroxidy, fosfor, síra, arsen

Abstract

In this diploma's thesis, a description and evaluation of the adsorption capabilities of layered double hydroxides (LDH) towards phosphorus, sulfur and arsenic were performed. In the first part, a detailed literature research was processed, which focused on the description of the soils and their properties, the nutrient cycles, fertilizer application and related problems, as well the mobility of elements in soils and the description of selected oxyanions. Furthermore, the work presented the issue of soil contamination with risk elements and the possibility of removing these elements using various methods, including chemical stabilization (adsorption process). Subsequently, the important properties of LDH and their role in the capturing and releasing elements were summarized. In the experimental part, kinetic and equilibrium adsorption experiments of phosphorus, sulfur, and arsenic on LDH were performed at pH values of 5.5, 7.5 and 9.5. The data obtained from the kinetic experiments were subsequently modeled using a nonlinear form of the pseudo-first and pseudo-second kinetic order. The rate of adsorption was strongly dependent on both the element and the pH value. In terms of competitive effects, the adsorption rate of arsenic decreased, but the adsorption efficiency was almost unchanged, while the adsorption rate was the same for phosphorus and slightly higher for sulfur. The results of equilibrium experiments were modeled using a nonlinear form of Freundlich and Langmuir model. In general, the adsorbed amount decreased with the increasing pH values. The highest adsorbed amount was achieved at pH 5.5 for phosphorus, then for arsenic and the least for sulfur. The amount of Mg released from LDH decreased with the increasing pH value. The obtained results showed a significant effectiveness of LDH against various oxyanions and predetermine LDH as suitable remediation agents.

Key words: adsorption, layered double hydroxides, phosphorus, sulfur, arsenic

Obsah

1 Úvod	9
2 Cíle	11
3 Teoretická část	12
3.1 Půda.....	12
3.1.1 Pohyb vody v půdě.....	13
3.1.2 Koloběh živin v půdě.....	14
3.1.3 Aplikace hnojiv	16
3.1.4 Mobilita prvků v půdách.....	18
3.2 Arsen	20
3.3 Fosfor	21
3.4 Síra	22
3.5 Možnosti odstraňování rizikových prvků ze životního prostředí.....	23
3.5.1 Chemická stabilizace	24
3.6 Záchyt prvků na povrchu pevné fáze	24
3.6.1 Adsorpce a studium jejího mechanismu	24
3.6.2 Kinetické experimenty	26
3.6.3 Rovnovážné experimenty.....	26
3.7 Podvojně vrstevnaté hydroxidy.....	27
3.7.1 Role LDH při záchytu a uvolňování prvků.....	29
4 Experimentální část	31
4.1 Metodika	31
4.1.1 Použité chemikálie.....	31
4.1.2 Syntéza Mg-Fe LDH.....	31
4.1.3 Adsorpční experimenty.....	32
4.2 Výsledky	34
4.2.1 Kinetické experimenty	34
4.2.2 Adsorpční izotermy.....	44
4.3 Diskuse.....	48
5 Závěr	53
6 Seznam použitých zdrojů a literatury	54
7 Seznam obrázků a tabulek	61

1 Úvod

Půda a její vývoj jsou ovlivněny působením člověka, vody, živé hmoty, klimatem a půdotvornými substráty. Půdy můžeme dle obsahu organické hmoty dělit na minerální a organické, kdy je primárním zdrojem organické hmoty především uhlík, ale také kyslík, dusík a vodík (Kozák et al., 2004; Šarapatka, 2014). V půdě hrají významnou roli i mikroživiny, mezi které můžeme řadit např. fosfor nebo síru, kdy může být úrodnost půd významně ovlivněna jejich nedostatkem, ale problém pro prostředí může být i jejich nadbytek, např. následná kontaminace vod (Pavlíková et al., 2008, Pecharová et al., 2015, IRZ, 2020). V současnosti je jedním z nejvýznamnějších problémů globální kontaminace životního prostředí (včetně půdy a vody). Půda je schopna do určité míry účinně detoxikovat různé cizorodé látky, jako jsou například i rizikové kovy a metaloidy. Toxicita rizikových prvků je však různá a některé prvky jsou toxické už při nízkých koncentracích. Rizikové prvky se dostávají do globálního ekologického cyklu, v němž má hlavní úlohu jak půda, tak voda, a je proto nezbytně nutné sledovat vzájemné souvislosti jejich obsahu a pohybu ve všech složkách životního prostředí. Většina kontaminantů v životním prostředí je antropogenního původu, jako například z používání pesticidů, organických hnojiv, kalů z čistíren, z průmyslu a domácností, z hutnictví a ze spalování fosilních paliv. Mobilita rizikových prvků v ekosystému zahrnuje fyzikální, chemické a biologické procesy. Mezi nejdůležitější patří adsorpce a výměnné reakce, precipitace, rozpouštění a chemická stabilizace (Makovníková et al., 2006).

K záchytu kontaminantů je možné využít metodu chemické stabilizace pomocí různých typů materiálů, kdy lze aplikovat například oxidy železa, manganu či hliníku. Tyto techniky lze použít např. ke snížení dostupnosti kovových a metaloidových frakcí, které jsou jinak z půdního prostředí těžko odstranitelné (Komárek et al., 2013). Efektivitu těchto metod je možno zkoumat modelově na základě experimentálních dat nebo pomocí analýz pevné fáze, případně jejich kombinací (Hudcová et al., 2017). V životním prostředí se objevují zvýšené hladiny celé řady oxyaniontů, které mohou být škodlivé jak pro člověka, tak pro živočichy a rostliny. Uvedené stabilizační techniky je možné využít jako méně destruktivní a ekonomicky výhodnější alternativy konvenčních metod, jako je promývání, hloubení, ukládání zemin a další.

Podvojně vrstevnaté hydroxidy byly v řadě studií uvedeny jako potenciálně vhodné materiály pro záchyt celé řady rizikových prvků (Hudcová et al., 2017, Benício et al., 2015, Wang et al., 2018). Díky jejich struktuře je možné využití jak klasické adsorpce na povrchu, tak i izomorfní substituce kovů ve vrstvách nebo k aniontové výměně v mezivrstvě (Benício et al., 2015, Goh et al., 2008, Liang et al., 2013), přičemž účinnost sorpce je silně ovlivněna hodnotou pH (Dzombak, Morel, 1990). Díky svým jedinečným vlastnostem byly podvojně vrstevnaté hydroxidy využity i v rámci experimentální práce, a to ke studiu záchytu arsenu, fosforu a síry (včetně kompetitivních efektů) při různých hodnotách pH.

2 Cíle

Hlavním cílem diplomové práce je popsat a zhodnotit adsorpční schopnosti podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči různým typům oxyaniontů (P, S, As). Rešeršní část práce je věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice včetně obecných informací o půdě (mikroživiny, makroživiny, kontaminanty). V experimentální části je kladen důraz na provedení a zhodnocení kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH a koncentracích vybraných oxyaniontů. Výsledky jsou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce je v objasnění adsorpčních vlastností podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči různým typům oxyaniontů, které se běžně vyskytují v půdách a vodách, včetně kompetitivních efektů během procesu adsorpce.

3 Teoretická část

3.1 Půda

Půda je horizontálně a vertikálně uspořádaný přírodní prvek, který je důležitou složkou životního prostředí. Vyvíjela se a stále i vyvíjí působením půdotvorných činitelů, mezi které patří působení člověka, vody, živé hmoty, klimatu a půdotvorných substrátů. Půda je přírodní zdroj, který je hospodářsky využitelný a má v životním prostředí mnoho úloh, které je možné obecně dělit na funkci produkční a mimoprodukční (Kozák et al., 2004; Pavlů, 2018). Dle zastoupení jednotlivých složek se půdy dále dělí na půdní druhy a typy. To záleží na převaze minerální či organické složky. Minerální půdy většinou obsahují 1-6% organických látek, naopak organické půdy více než 50%. V České republice je více minerálních půd (Šarapatka, 1996). Půda usměrňuje koloběh látek, také se v ní mohou ukládat či dokonce přímo vznikat potenciálně rizikové látky. Rizikové kovy se do půdy uvolňují přirozeně z mateřské horniny v procesu pedogenézy. Antropogenními zdroji kontaminace půd je například hutnictví, spalování fosilních paliv, pesticidy, minerální a organická hnojiva, čistírenské kaly a odpady z průmyslu či domácností (Makovníková et al., 2006). Do potenciálně rizikových prvků řadíme kovy a metaloidy, které mohou být toxické pro živé organismy. V životním prostředí se sice tyto prvky běžně vyskytují, ale stávají se rizikovými hlavně při vyšší koncentraci nebo při přechodu z vázané do mobilní formy. Pokud například dojde k poklesu pH půdy, zvyšuje se mobilita kovových kationtů, a naopak při nárůstu pH se zvyšuje mobilita oxyaniontů. Důsledkem kontaminace půd dochází k narušení funkcí půdy a kontaminaci dalších složek životního prostředí (MŽP, 2008-2020).

Fyzikální, fyzikálně chemické, biologické a chemické vlastnosti půdy nám poskytují informaci o úrodnosti půdy a její produkční schopnosti. Úrodnost půdy můžeme dělit na: (1) potenciální (přirozenou), (2) efektivní, při které dochází k určité antropogenní činnosti (např. hnojení) a (3) umělou, což se týká půd, které byly vytvořeny člověkem uměle (Pavlů, 2018). Půda je tvořena různými minerálními látkami, odumřelou organickou hmotou a živými organismy. Převážnou část půdy tvoří makroelementy. Vysoké zastoupení makroelementů má především kyslík, křemík, hliník a železo. Tyto prvky jsou v půdě zastoupeny převážně ve formě minerálů. Mikroelementy (bór, měď, mangan, fluor, kobalt, zinek aj.) jsou

zastoupeny v menším množství a ovlivňují zejména úrodnost půdy. (Šarapatka, 1996).

Mezi mimoprodukční funkce půdy patří především schopnost půdy filtrovat, zadržovat a přetvářet látky, a to jak látky běžně se v přírodě vyskytující (např. živiny - uhlík, dusík, fosfor, organické látky), tak i látky jako jsou hnojiva, pesticidy nebo kontaminanty (např. znečištění půdy kovy, metaloidy, kyanidy, radioaktivními prvky). Protože je půda schopna zadržovat velké množství vody, hraje důležitou roli koloběhu vody na Zemi (Pavlů, 2018).

3.1.1 Pohyb vody v půdě

Pohyb vody v půdě a její množství jsou ovlivněny zrnitostí, pórovitostí a strukturou půdy, jejími fyzikálně chemickými vlastnostmi a různými silami působícími na vodu. Množství vody v půdě je popisováno jako půdní vlhkost, kterou můžeme dělit na tři typy: (1) objemová vlhkost, která je dána objemem vody k celkovému objemu půdy, (2) hmotnostní vlhkost, která je určena jako poměr hmotnosti vody k hmotnosti tuhé fáze půdy a (3) relativní půdní vlhkost, která určuje, jaký podíl pórů z celkové pórovitosti půdy je vyplněn vodou, a případně také množství vzduchu v pórech (Pavlů, 2018).

Podle převažujících sil, které působí na vodu v půdě, je možné rozeznávat tři hlavní formy půdní vody, a to gravitační, kapilární a adsorpční. Gravitační neboli volná voda v půdě není vázána na pevnou složku půdy a pohybuje se hlavně díky gravitační síle. Z toho vyplývá, že se v půdě objevuje převážně při změnách hladiny podzemních vod, po zavlažování půdy nebo po spadu srážek. V půdě se tato voda pohybuje poměrně rychle, proto je důležitá k transportu látek a koloidů. Voda kapilární je v půdě řízena kapilárními silami. Tuto vodu můžeme dělit na lehce a těžce pohyblivou. Kapilární síly se mohou projevit pouze tam, kde jsou kohezní a adhezní síly vyšší než síla gravitační. Tato voda je důležitá pro rostliny a přijímání živin. Adsorpční voda je pevně vázaná k povrchům částic adsorpčními silami, je téměř nepohyblivá a také nemá rozpouštěcí schopnost. Pohyb vody dále závisí na propustnosti půdy, na procesech evaporace, transpirace, na změnách teploty a dalších jevech (Pavlů, 2018).

Zásoby látek v půdě nejsou nekonečné. Kontinenty, kde došlo k zalednění povrchu, mají chudé půdy, ze kterých odtéká voda s nízkým obsahem rozpustných

látek. Půda, která již nemá schopnost zadržovat vodu a ztrácí základní živiny, má obvykle nízké (klesající) pH, což vede zároveň k tomu, že jsou pak do roztoku uvolňovány i rizikové kovy (Pecharová et al., 2015).

3.1.2 Koloběh živin v půdě

Základem koloběhu důležitých živin jako je uhlík, dusík, fosfor a síra jsou procesy, při kterých v půdě dochází k rozkladu odumřelé organické hmoty a syntéze nových organických látek (humusu). Jednou z nejdůležitějších součástí těchto procesů jsou půdní mikroorganismy, protože bez nich by půda nebyla schopna předávat živiny rostlinám, zadržovat je a transportovat dále do okolního prostředí např. do atmosféry a vodních systémů. V suchozemském ekosystému spočívá koloběh v příjmu živin rostlinami a následném uložení v biomase. Díky potravnímu řetězci se prvky dostávají z odumřelých zbytků živočichů a rostlin na povrch půdy, kde je rozkládají mikroorganismy (reducenti). V rámci rozkladu se uvolňují prvky do atmosféry a následně se pak díky atmosférickým srážkám dostávají do vody či zpět na zemský povrch. Z vody mohou být dále přijímány rostlinami, a tím se cyklus uzavírá. Někdy může docházet ke ztrátám živin kvůli jejich vyplavení přes spodní vodu nebo vodu povrchovou. Aby byl ekosystém funkční z dlouhodobého hlediska, musí být vždy cyklus uzavřen. V uzavřeném cyklu jsou vzniklé ztráty dostatečně nahrazovány a k velkým dlouhodobým úbytkům živin tudíž nedochází (MŠMT ČR, 2021).

Uhlík je hlavním prvkem celé biomasy a zároveň i základem života na Zemi. Koloběh uhlíku je jedním z nejdůležitějších cyklů. Uhlík je v suchozemském ekosystému uložen v půdě, kam se dostává z matečných hornin, a také v rašelině (MŠMT ČR, 2021). Nemalé množství uhlíku je také uloženo jak v tělech žijících organismů, tak i v tělech odumřelých organismů v podobně humusu nebo fosilních paliv, jako je ropa a uhlí (Pecharová et al., 2015). K intenzivní výměně uhlíku mezi suchozemským prostředím a atmosférou dochází především prostřednictvím oxidu uhličitého, metanu a dalších uhlikatých sloučenin. Uhlík je nepostradatelným zdrojem energie pro půdní organismy a patří mezi biogenní prvky (MŠMT ČR, 2021). Oxid uhličitý přechází z atmosféry do horních vrstev oceánu, kde jej nalezneme jako rozpuštěný oxid uhličitý nebo ve formě uhličitánů. Pro zelené rostliny je hlavním zdrojem uhlíku atmosférický oxid uhličitý, který je nezbytnou

součástí procesu fotosyntézy. Zpět do atmosféry se dostává díky respiraci. Dále může být ukládán ve zbytcích schránek těl jako vápenec (Pecharová et al., 2015).

Dusík je jedním z nejrozšířenějších prvků na Zemi a jeho cyklus je složitější než cyklus uhlíku. Nalezneme ho v půdních ekosystémech, v atmosféře, v tělech rostlin i živočichů. Vytváří velké množství sloučenin. Mobilita dusíku je velmi ovlivněna podmínkami daného prostředí, jako je podnebí, půdní vlhkost, typ vegetace i antropogenní činnost (MŠMT ČR, 2021). Do koloběhu dusíku nejvíce zasahují nitrifikační mikroorganismy, které mohou vázat vzdušný dusík a přeměnit ho na dusíkaté látky. Ty pak mohou využívat autotrofní organismy (rostliny) odkud se dusík dále dostává do těl živočichů v podobě rostlinné potravy a po odumření zpět do vody a půdy.

Člověk však v poslední době svou činností koloběh dusíku narušuje, a to především intenzivní zemědělskou výrobou, nepřiměřenou aplikací dusíkatých hnojiv a rostoucími emisemi z průmyslové výroby. Zvýšené množství dusíku, který je aplikován ve formě hnojiv nebo v podobě spadu kyselých srážek, má za následek velké změny v jeho cyklu. Dusík se v půdě vyskytuje jak v organických, tak v anorganických sloučeninách. Anorganická forma dusíku tzv. minerální dusík je důležitý pro výživu rostlin. V půdě je tvořen amonným a nitrátovým dusíkem. Dusičnany mohou být využity jako akceptory elektronů při anaerobní respiraci, a tím jsou dusičnany redukovány na molekulární dusík, který se následně dostává do atmosféry - tomuto procesu se říká denitrifikace. V půdě je dusík vázán na humus a díky denitrifikačním mikroorganismům je uvolňován zpět do atmosféry. Denitrifikace uzavírá koloběh dusíku a zajišťuje, že nejsou v půdě dusíkaté látky přebytečně hromaděny (MŠMT ČR, 2021). Oxidy dusíku, které se nacházejí v atmosféře, zhoršují onemocnění srdce, dýchacího systému, vyvolávají cyanózu a omezují růst rostlin. Nejnebezpečnější formou anorganického dusíku jsou jednoduché kyanidy, které mohou způsobovat prudké otravy poškozující mozek živočichů i lidí. Otravu kyanidy může způsobit i konzumace většího množství mandlí, meruněk, švestek atd., a to kvůli obsahu amygdalinu, jehož hydrolýzou se uvolňuje kyanovodík. Komplexně vázané kyanidy jsou již méně toxické. Organismy jsou schopné se kyanidů do určité míry a množství zbavovat za pomoci thiosíranových iontů a enzymu s názvem rhodanáza (Louček, 2014).

3.1.3 Aplikace hnojiv

Hlavním cílem aplikace hnojiv je zajištění potřebného množství živin pro pěstované plodiny tak, aby byl dosažen žádoucí výnos, odpovídající kvalita a nezávadnost produkce. Základní předpoklad pro zpracování potřeby hnojení půdy jsou výsledky agrochemických rozborů půdy. Agrochemické zkoušení zemědělských půd vychází ze zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech, ve znění pozdějších předpisů a vyhláškou č. 275/1998 Sb. ve znění vyhlášky 477/2000 Sb. o agrochemickém zkoušení zemědělských půd. Agrochemické zkoušení je realizováno každých 6 let u zemědělských kultur na pozemcích všech podnikatelů nebo vlastníků zemědělských půd. Na testovaných pozemcích jsou u veškerých vzorků vyhodnocovány vlastnosti jako půdní reakce, obsah uhličitánů, fosforu, hořčíku, vápníku a draslíku, dále je počítána kationtová výměnná kapacita a potřeba vápnění, která je daná hodnotou pH a druhem půdy. Vzorky půdy pro tyto účely se odebírají buď na jaře, či na podzim (Trávník et al., 2012).

Hodnota pH půdy je důležitým podkladem pro určení potřeby vápnění, jelikož lze pomocí něj upravit půdní reakci. Při agrochemickém zkoušení se půdní reakce určuje v suspenzi s chloridem draselným a je vyjádřena jako pH_{KCl} . Při hodnotě pH do 4,5 je půdní reakce extrémně kyselá, při pH 4,6 - 5,0 silně kyselá, při pH 5,1 - 5,5 kyselá, při pH 5,6 - 6,5 slabě kyselá, při pH 6,6 - 7,2 neutrální, při pH 7,3 - 7,7 alkalická, a pokud je pH nad 7,7 je půda určena jako silně alkalická. Pro zvýšení úrodnosti u půd, které nemají žádoucí hodnoty pH (tj. vykazují nízké hodnoty pH), je vápnění jedním z nezbytných opatření. Obsah dostupného fosforu, hořčíku, vápníku a draslíku se určuje pomocí Metody Mehlich III., která nahradila dříve využívanou metodu Mehlich II. Výhodou novější metody je možnost určení obsahu mikroživin a rizikových kovů. U zásaditých půd s obsahem uhličitánů není metoda pro stanovení fosforu dostačující a výsledky jsou následně opravovány. Do základních živin řadíme také dusík, ale jeho obsah v půdě se poměrně rychle mění a není možné ho sledovat stejným způsobem jako ostatní živiny. Z pohledu poutání a uvolňování živin v půdě jsou důležité hodnoty sorpční kapacity. Kapacita je závislá na obsahu humusu a jílových částic. Potřebné množství živin je možno vypočítat ze sorpční kapacity a ze zastoupení kationtů v sorpčním komplexu (Trávník et al., 2012).

Mezi organická hnojiva je možné zařadit statková hnojiva (např. močůvku, hnůj, slámu, kejdu) a další zbytky rostlinného původu, různé druhy kompostů nebo například zelené hnojení. Dle náročnosti určitých plodin na organické hnojení se přidělují nejprve statková hnojiva k rostlinám s největšími požadavky na obsah organické hmoty v půdě (což jsou například brambory nebo cukrovka) a u dalších rostlin se dávka zmenšuje. Při způsobu, kdy je využito zaorávání slámy, je důležité současně aplikovat určité množství dusíku v minerálních hnojivech, protože je dusík spotřebováván půdními organismy při jejím rozkladu (Trávník et al., 2012).

Dusíkatá hnojiva je nutné používat tak, aby živiny byly využívány hlavně v době růstu rostlin, tzn. před setím a v době vegetace, kdy množství dusíku musí odpovídat jejich potřebě. Při použití statkových hnojiv by ztráty aplikovaného dusíku neměly překročit hodnotu 20%. Například močůvku a kejdu není vhodné používat na ornou půdu, pokud není okamžitě využita plodinami. Při využití tekutých statkových hnojiv na půdě bez porostu je nutné je bezprostředně po aplikaci zapravit do půdy. Biologické čištění, včetně biologické nitrifikace a denitrifikace, je jednou z hlavních metod odstraňování sloučenin dusíku, ale fyzikálně-chemické čištění, včetně iontové výměny, může být někdy účinnější v případě průmyslové vody nebo pitné vody (Hibino, 2018). Současné ekologické zemědělství se snaží nevyužívat synteticky vyrobená dusíkatá hnojiva. Je to prevence před přehnojením dusíkem, kdy jeho vysoký obsah v pletivech rostlin může způsobit větší riziko nakažení rostlin chorobami nebo škůdci. Hnojiva s obsahem dusíku ovlivňují život v půdě, znečišťují vody a jejich výroba je poměrně neekologická a vysoce energeticky náročná (Dvorský, Urban, 2014).

V zákoně č. 156/1998 Sb., o hnojivech a ve vyhlášce č. 274/1998 je předepsána povinnost vést soustavně a řádně evidenci o hnojivech, v níž je uvedeno množství, doba použití hnojiv dle pozemků a kultur. Pro lepší posouzení využívaných dávek hnojiv a jejich případnou úpravu se zpracovává každoročně bilance o dusíku, fosforu a draslíku. Bilance musí obsahovat údaje o přísunu těchto živin z minerálních hnojiv, ze statkových hnojiv, z dalších organických hnojiv, a upravených kalů (Trávník et al., 2012).

Nadměrná aplikace hnojiv, jak průmyslových, tak i statkových, může narušovat cykly biogenních prvků. Hnojiva jsou z půdy vyplavována do vodních

toků, kde způsobují eutrofizaci. Nadměrné množství dusíku, který se za vyšších teplot slučuje s kyslíkem a vytváří oxidy, může přispívat k zesilování skleníkového efektu a narušování ozonové vrstvy (Pecharová et al., 2015).

3.1.4 Mobilita prvků v půdách

Rizikové prvky patří mezi nejběžnější a nejdéle působící kontaminanty v životním prostředí (hlavně ty, které pochází z antropogenní činnosti). Vyhlášky 13/1994 Sb. a 382/2001 Sb. uvádí povolené limity obsahu rizikových prvků v půdě a definují úroveň znečištění půdy v ČR. Půdy, které byly dlouhodobě vystavovány vysokému zatížení, často tyto limity přesahují, což má negativní vliv na fyzikálně-chemické a biologické procesy v půdách. Rozsáhlé znečištění půdy kovy a metaloidy je velkým environmentálním a toxikologickým problémem. Kovy a metaloidy vstupují do různých složek životního prostředí (tj. do půdy, vody, vzduchu) a následně se dostávají do těl rostlin i živočichů, kde se mohou akumulovat (Komárek et al., 2013). Rizikové prvky se v životním prostředí a v ekosystémech pohybují díky biologickým cyklům, z nichž mohou vstupovat a následně se hromadit se ve všech složkách životního prostředí. Ve finále pak mohou mít i negativní vliv na zdraví člověka. Jejich mobilitu významně ovlivňuje rozpustnost sloučenin ve vodě, protože čím více je sloučenina rozpustná, tím se zvyšuje mobilita rizikových prvků. Důležitým ukazatelem o množství prvků je jejich rozpustnost v kyselinách, a to převážně v kyselině dusičné a sírové (Pavlíková et al., 2008). Celkový obsah kovů a metaloidů se dle vyhlášky č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy se určuje rozkladem pomocí lučavky královské. Při překročení indikační hodnoty se využívá extrakce dusičnanem amonným. Hodnota pH má velký význam při posuzování mobility kovů a metaloidů v zemině i podzemní vodě. Pokud je pH v půdě či podzemní vodě nižší, začínají se přítomné kovy rozpouštět (Kubal et al., 2002). Velmi kyselé vodní srážky dokážou zvyšovat rozpustnost sloučenin rizikových kovů, čímž se zvyšuje riziko, že budou z půdního roztoku přijímány rostlinami a také se mohou dále dostávat do povrchových vod a do zdrojů vod pitných.

Okyselování půdy je přirozený proces, který se může buď urychlit aktivitou rostlin, zvířat či antropogenní činností, nebo je možné jej zpomalit řádnými hospodářskými postupy. Průmyslová a těžební činnost může vést k okyselování půdy odtokem kyselin, které jsou primárně způsobeny oxidací pyritu a kyselými srážkami

způsobené emisemi plynné síry a dusíku. V oblastech, které nejsou dotčeny průmyslovou činností, je okyselování většinou způsobeno uvolňováním iontů H^+ během přeměny a cyklování uhlíku, dusíku a síry. Okyselení se může projevit zvýšením kyselosti půdy (tj. snížením pH), nevyvážeností dostupných prvků v kořenové části půdy či zvýšeným uvolňováním kovů z půd (van Breemen, 1991). Okyselení půdy způsobené těmito procesy může mít nepříznivé dopady, kdy např. v částech Severní Ameriky a Evropy způsobilo velký úbytek lesů (Binns, 1988, Longhurst, 1991). Jak již bylo zmíněno, okyselování půdy zvyšuje mobilitu kovů v půdě, a to následně vede ke zvýšené absorpci rostlinami a kovy se tak dále dostávají do potravního řetězce (Ritchi, 1989, Sumner et al., 1991). Většina rostlin roste nejlépe v rozmezí pH 5,5 - 6,5. K neutralizaci půdy se nejvíce používá vápnění, které zvyšuje fyzikální, chemické i biologické vlastnosti půdy. Povrchové reakce nabitých částic jsou nezbytné pro biogeochemické cyklování živin a znečišťujících látek a pro jejich detoxikaci, zvláště pokud jsou přítomny v nebezpečných koncentracích. V půdách s proměnlivým nábojem lze vápnění použít jako nástroj k manipulaci s povrchovým nábojem, čímž je řízena reakce iontů živin a kationtů rizikových kovů. Bylo prokázáno, že vápnění poskytuje ideální podmínky pro biologické aktivity, které zahrnují fixaci dusíku, mineralizaci dusíku, fosforu a síry v půdách (Haynes, Naidu, 1998, Bolan et al., 1999a). Složky půdy jako jsou oxidy železa nebo hlinku, případně uhličitán vápenatý, přispívají k pufrční kapacitě půd, tzn. do půda je schopna do jisté míry vyrovnávat výkyvy pH (Bolan et al., 2003). Hodnota pH půdy je hlavním faktorem, který může ovlivnit povrchový náboj a následnou adsorpci rozpuštěných látek půdními složkami s proměnným nábojem (Adriano, 2001).

Pro určení toxicity rizikových prvků je klíčová nejen jejich koncentrace v životním prostředí, ale i jejich dostupnost z daných podmínek. Pro některé organismy je přítomnost některých potenciálně rizikových prvků nezbytně nutná a jejich nedostatek může způsobit poruchy metabolismu. V ekotoxikologii se kovům, které škodí v životním prostředí, říká „těžké kovy“, avšak obecně je doporučováno používat spíše označení „rizikové kovy“. Do této skupiny patří například měď, zinek, olovo, kadmium, chrom, železo, mangan a celá řada dalších. Mezi rizikové prvky patří i polokovy neboli metaloidy, mezi které patří například arsen, selen nebo antimon. Mobilita či naopak imobilita prvků v daném prostředí je ovlivněna jedním

či více jevy, které působí současně. Mezi tyto mechanismy patří například oxidace/redukce, změny pH, které mění rozpustnost rizikových prvků, imobilizace, díky které se vytváří stabilní minerály, schopnost bioakumulace, množství organické hmoty, adsorpce na povrchu pevné fáze a další (Pavlíková et al., 2008). V rámci této diplomové práce bude kladen důraz převážně na mobilitu oxyaniontů vyskytujících se v půdě, ale i povrchové/podzemní vodě, a to arsenu (rizikový polokov), fosforu a síře (makroelementy).

3.2 Arsen

Arsen je toxický polokov, který je životním prostředím velmi rozšířený. Chemickým složením se podobá fosforu, a proto ho může při určitých biochemických reakcích nahrazovat (IRZ, 2020). Arsen lze najít v zemské kůře, ve vyvřelých horninách a usazeninách, dále v podzemních vodách a také v půdě. Do půdy i vody se arsen může dostat jak přirozenou cestou, jako je zvětrávání vulkanická činnost a biologická aktivita, tak i antropogenní činností, jako je třeba spalování odpadu a fosilních paliv nebo uvolňováním při těžbě (Soudek et al., 2006). Množství arsenu obsažené ve vodě je dáno geochemickým prostředím. V podzemních vodách je většinou koncentrace arsenu vyšší, což je dáno vzájemným působením vody a hornin (Štěpánková et al., 2012). Pro stanovení množství arsenu v půdě se odebere její vzorek, který se nejprve mineralizuje kyselinou dusičnou, případně lučavkou královskou, a při překročení indikační hodnoty následně dusičnanem amonným. Při rozboru vzorků vody není nutné provádět mineralizaci a arsen může být jednoduše stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie (IRZ, 2020). Nejdůležitější minerál, který dokáže kontrolovat koncentraci arseničnanů ve vodě je skorodit. Tento minerál je ale stabilní pouze při pH asi 4,5 (Šráček, Zeman, 2004). Ve vysokých koncentracích je arsen toxický nejen pro člověka, ale i pro rostliny. Půdy, které jsou často ošetřovány pesticidy s obsahem arsenu, mají nižší úrodnost (Kafka, Punčochářová, 2002). Více než 90% veškerého využívaného arsenu se spotřebuje na výrobu přípravků na ochranu dřeva a na výrobu pesticidů, které se používají na ochranu bavlny, ovoce a zeleniny nebo tabáku. Dále se arsen může do životního prostředí dostávat ze zpracování rud, aditiv do skel, z insekticidů, z léčiv pro veterinární medicínu (Kafka, Punčochářová, 2002). Člověk přijímá nejvíce

arsenu z potravy (70%), z pitné vody (29%) a také ze vzduchu (1%). V potravě je arsen ve formě organických komplexů, které však nejsou tolik toxické (IRZ, 2020).

Půdy, které nejsou kontaminovány arsenem, mají většinou obsah arsenu 0,2 - 40 mg na kilogram. Při kontaminaci se koncentrace arsenu zvyšuje až na 550 mg na kilogram. Arsen se v půdách vyskytuje především ve formě arsenitanů nebo arseničnanů hliníku a železa. Arseničnany jsou obecně málo rozpustné v kyselějších půdách, avšak naopak v zásaditých půdách je mobilita arsenu vyšší. Na mobilitu arsenu mají významný vliv i oxidačně-redukční podmínky, kdy je jeho stabilita vyšší v oxidačních podmínkách aerobních půd. Při oxidaci nebo redukci arsenu je důležitá přítomnost mikroorganismů. V rostlinách se arsen váže na síru (Pavlíková et al., 2008). Ke snížení kontaminace půd arsenem lze použít několik technologií - například fytořemediaci, promývání půdy, elektrokinetickou sanaci a chemickou stabilizaci metodou in situ (Miretzky, Cirelli, 2010). Díky předchozím studiím bylo zjištěno, že chemická stabilizace metodou in situ, která je finančně výhodnější a méně škodlivá pro životní prostředí, může účinně snížit příjem arsenu některými rostlinami (Hartley, Lepp, 2008, Lee et al., 2011)

3.3 Fosfor

Fosfor je nezbytným prvkem pro živé organismy. Hlavním přirozeným zdrojem fosforu na Zemi jsou horniny a sedimenty (Lellák, Kubíček, 1991). K uvolňování fosforu a doplňování jeho zásob ve vodách a půdách dochází při zvětrávacích procesech, které jsou však poměrně pomalé (Rosendorf, Fiala, 2011). V půdách a vodách se vyskytuje v anorganických a organických sloučeninách. Hlavním zdrojem anorganického fosforu ve vodách a půdách je používání fosforečných hnojiv a polyfosforečnanů v pracích prostředcích. Organický fosfor vzniká při biologických procesech, kterými jsou například rozklad fauny a flóry, živočišný odpad nebo z procesů prováděných při biologickém čištění odpadních vod (IRZ, 2020). Na rozdíl od uhlíku, dusíku a síry se v jeho cyklu nevyskytuje žádná sloučenina v plynné formě, tudíž se nenachází ani v ovzduší ve významném množství (Pecharová et al., 2015).

Sloučeniny fosforu jsou používány jako průmyslová hnojiva, avšak jejich nadměrné používání může způsobovat eutrofizaci vod (IRZ, 2020). Eutrofizaci je

možné dělit na přirozenou a antropogenní. Přirozená eutrofizace je způsobována vyplavováním fosforu a dusíku. Je to proces, při kterém dochází k pozvolnému a málo znatelnému zanášení nádrží a ke změnám v korytech vodních toků. Obohacování vod těmito živinami je často doprovázeno rozvíjením řas a sinic v nádržích. Antropogenní eutrofizace je proces, který může způsobit zničení přirozeného ekosystému (Rosendorf, Fiala, 2011). Důsledkem přemnožení řas a sinic je snižování koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě (IRZ, 2020). Vypouštění odpadních vod s vyšší koncentrací fosforečnanů do povrchových vod je velkým globálním problémem (Wan et al., 2017). Na druhé straně je ale i řada zemí, včetně těch v Evropě, kde jsou zásoby fosforu v přírodě téměř vyčerpány, a tyto země jsou závislé na jeho dovozu (Sun et al., 2014). Zdroje fosforu, které jsou využívány v průmyslu pro výrobu hnojiv, jsou taktéž velmi rychle vyčerpávány (Novillo et al., 2014).

Přidání rozpustných fosforečných hnojiv může na krátkou dobu zvýšit množství rozpustných ortofosforečnanů v půdním roztoku, ale v závislosti na pH půdy fosfor rychle reaguje se železem, hliníkem nebo křemičitanovými jíly a stává se nedostupným pro příjem rostlinami. Existují také hnojiva, která fosfor do půdy uvolňují pomalu a doplňují tak živiny v půdě v průběhu času (Cole et al., 2016). Minerální hnojiva s obsahem fosforu s pomalým uvolňováním používaná v moderním zemědělství lze rozdělit na špatně rozpustné formy fosforu a polymerem potažené rozpustné formy fosforu (Everaert et al., 2016). Vzhledem k vysokým nákladům, složitosti procesu a problémům se znečištěním životního prostředí v souvislosti s ropnými polymery se začaly jako alternativa využívat biopolymery jako např. lignin, celulóza nebo škrob, které zlepšují funkci hnojiv s pomalým uvolňováním (Qiao et al., 2016).

3.4 Síra

Síra je nekovový chemický prvek, který spadá do skupiny chalkogenů. Do atmosféry se ze sloučenin síry dostává především oxid siřičitý a sulfan. Oxid siřičitý se uvolňuje při spalování uhlí a také díky vulkanické činnosti. U rostlin tím omezuje dýchací procesy (zejména u jehličnanů), škodí buňkám s chlorofylem, snižuje asimilaci, a tím i fotosyntézu rostlin. Sirovodík se uvolňuje jak z vulkanické činnosti,

tak i rozkladem organických látek s obsahem síry, dále při výrobě koksu, zpracování dehtu a ropy. Sirovodík je produktem mikrobiální činnosti, která obvykle probíhá ve vodním prostředí, v mokřadech či bažinách, v omezené míře i v půdě. Oxid sírový se do atmosféry obvykle dostává oxidací oxidu siřičitého. Pokud oxid sírový reaguje s vodou, vzniká kyselina sírová, která následně reaguje s aerosolem. V atmosféře vznikají síranové aerosoly složené například ze síranu vápenatého, železnatého nebo síranu sodného. Amoniak, který se v atmosféře nachází, tvoří spolu s aerosolem síran amonný a hydrogensíran amonný. Ve vodních ekosystémech převažuje znečištění sírany a v menším množství také siřičitany. V kyselých důlních vodách můžeme kromě síranů najít i volnou kyselinu sírovou (Loučka, 2014). Některé autotrofní bakterie umí využít oxidaci redukováných siřných sloučenin (sulfan, siřičitan) jako zdroj energie. Některé anaerobní bakterie naopak umí využít síranové ionty jako oxidační činidlo. Většina heterotrofních organismů přijímá organicky vázanou síru v potravě. Obsah síry v tělech živočichů a rostlin je jednou z příčin nadměrného množství oxidu siřičitého v atmosféře. Po dalších oxidacích a reakcích v atmosféře se síra dostává zpět do půdy a vody ve formě srážek (Pecharová et al., 2015).

3.5 Možnosti odstraňování rizikových prvků ze životního prostředí

Mezi metody umožňující odstraňování rizikových prvků z půdy a vody patří celá řada tzv. remediačních (dekontaminačních) technologií. Jedná se o procesy, které jsou obecně využívány při napravování škod a odstraňování znečištění, které vzniklo převážně následkem antropogenních činností. Tyto procesy mohou být využívány například při likvidaci starých ekologických zátěží, ekologických haváriích i na dalších místech, kde došlo ke znečištění. Sanační technologie můžeme dle kontaminované složky dělit na technologie pro zeminy, kaly a sedimenty, dále pro podzemní a povrchové vody a průsaky a pro vzduch a vzdušné emise. S ohledem na zaměření této diplomové práce bude pozornost věnována převážně vybraným technologiím pro půdy a vody. Mezi technologie pro půdy patří fyzikální/chemické metody – například chemická stabilizace (viz kapitola 3.5.1 Chemická stabilizace), venting, sanační čerpání, promývání/praní zeminy; termické metody – pyrolýza, spalování, dekontaminace horkým plynem; biologické metody – biodegradace, kompostování, landfarming (zemědělské zpracování), dále ale i například vybagrování a uložení na skládku nebo přirozené zředění (snížení koncentrace neboli

přirozená atenuace). Mezi využívané technologie pro vody patří například provzdušňování, filtrace, srážení, fytořemediace, ředění a také proces adsorpce (viz kapitola 3.6.1 Adsorpce a studium jejího mechanismu), který je i jedním z mechanismů chemické stabilizace v půdách. Podle místa, kde k realizaci technologie dochází, je možno technologie dělit na metodu *ex situ* a *in situ* (Kubal et al., 2002). Stabilizační techniky, včetně chemické stabilizace a kombinace stabilizačních technik, byly prokázány jako méně destruktivní alternativy běžně využívaných sanačních technologií, jako je např. hloubení, promývání, proplachování půdy a další (Komárek et al., 2013). Procesem adsorpce, tedy záchytem prvků na povrchu pevné látky, se zabývá i experimentální část této diplomové práce.

3.5.1 Chemická stabilizace

Metoda chemické stabilizace spočívá v aplikaci minerálních nebo organických látek, které slouží jako sorbenty a snižují tak mobilitu a dostupnost prvků kontaminujících půdy a vody. Cílem chemické stabilizace kovů a arsenu v kontaminovaných půdách metodou *in situ* je snížit dostupný podíl kovů a metaloidů především v kořenové zóně a snížit tak rizika spojená s jejich vyluhováním, ekotoxicitou, absorpcí rostlinami a následným vlivem na člověka (Komárek et al., 2013). Chemické stabilizace je možno dosáhnout například zvýšením koncentrace oxidů železa v půdě použitím jejich prekurzorů. Přestože aplikace např. síranu železnatého je účinná pro imobilizaci arsenu v kontaminovaných půdách a sedimentech, jeho aplikace vede k okyselování půd. Z tohoto důvodu je nezbytné používat ke kontrole pH půdy v určité míře i vápnění, protože výsledné okyselení by mohlo naopak remobilizovat kationty kovů, jako je měď, mangan nebo zinek, a vytvářet tím nepříznivé podmínky pro růst rostlin (Moore et al., 2000, Warren et al., 2003, Warren, Alloway, 2003, Hartley et al., 2004, Komárek et al., 2013).

3.6 Záchyt prvků na povrchu pevné fáze

3.6.1 Adsorpce a studium jejího mechanismu

Adsorpce je označení pro navázání pevných rozpuštěných látek k povrchu adsorbentu (např. oxid nebo hydroxid), což je rozdílné od procesu absorpce, která označuje pronikání rozpuštěných pevných látek do jeho struktury (Šráček, Zeman,

2004). Nejdůležitějším rozhraním podílejícím se na adsorpci kovů a metaloidů v půdě jsou převážně anorganické koloidy (jíly), oxidy a hydroxidy kovů (železo, mangan), uhličitany a fosforečnany. Organické koloidní látky, jako jsou řasy a bakterie, poskytují rovněž rozhraní pro adsorpci rizikových kovů (Heike, 2004). Protože je adsorpce povrchový jev, je výhodné, aby adsorbenty měly velkou povrchovou plochu, a proto se obvykle používají porézní materiály. Na adsorpční proces mají také vliv parametry, jako je teplota, pH a počáteční koncentrace roztoku. Teplota ovlivňuje rozsah adsorpce, kdy se obvykle jedná o exotermický proces. Hodnota pH roztoku ovlivňuje stupeň adsorpce působením na chemické rovnováhy v roztoku (včetně ovlivnění povrchového náboje), protože k procesu dochází v důsledku mezimolekulárních sil a v přítomnosti dalších iontů v roztoku, které mohou proces adsorpce rovněž ovlivňovat (Ruthven, 1984).

Speciace je důležitým faktorem, který ovlivňuje sorpci kovů a metaloidů na oxidy a hydroxidy, kdy přítomnost organických a anorganických ligandů, – např. nízkomolekulárních kyselin (humínové látky a fulvokyseliny), fosforečnanů a síranů, v půdách významně ovlivňuje jejich adsorpci, a tím i účinnost stabilizace (Komárek et al., 2013). Speciace, neboli speciační analýza, má za cíl stanovení koncentrací jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku, přičemž jejich součet nám ukazuje celkovou koncentraci prvku ve vzorku (Koplík et al., 1997). Rozpuštěná organická hmota v půdním roztoku výrazně ovlivňuje sorpci kovů na půdní sorpční komplex vytvářením stabilních komplexů (např. arsen, měď, olovo), a tím zvyšuje hlavně při zásaditém pH jejich rozpustnost (Martínez-Villegas, Martínez, 2008).

Adsorpce kovů na oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy železa je důležitým procesem, který může ovlivnit mobilitu kovů a biologickou dostupnost prvků v půdách a vodách (Raogadde, Laitinen, 1974). Základní studium mechanismu adsorpce je možno provést buď za pomoci modelování adsorpčních procesů (adsorpční kinetika, izotermy, hrany), nebo pomocí analýz pevné fáze (spektroskopické a mikroskopické techniky). Je vhodné tyto metody kombinovat, aby byl získán celkový přehled o dané problematice (Hudcová et al., 2017, 2018). V této diplomové práci bude však věnována pozornost adsorpčním experimentům v kapalně fázi, a to jak zhodnocení celkové rychlosti adsorpce, tak i maximálnímu naadsorbovanému množství. K tomuto účely slouží dva základní přístupy, a to kinetické experimenty a rovnovážně experimenty včetně aplikace vhodných modelů.

3.6.2 Kinetické experimenty

Při studiu adsorpčního mechanismu jsou nejprve využívány kinetické experimenty a jejich následné modelování. Výsledkem je získání závislosti adsorbovaného množství na čase. Zjištěné parametry z kinetických modelů jsou důležitým krokem k následnému vytvoření adsorpčních izoterm, jelikož pro sestavení izoterm je nezbytné znát čas potřebný ke stanovení adsorpční rovnováhy (rovnovážný čas), což je doba, po které již nedochází k dalším významným změnám v adsorpci. Kromě adsorbovaného množství umožňují kinetické experimenty stanovit i velikost jednotlivých rychlostních konstant, a tím zhodnotit celkovou rychlost adsorpce (Hudcová et al., 2017). Nejčastěji jsou využity modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu, které jsou dále uvedeny.

Kinetika pseudo-prvního řádu je stanovena pomocí rovnice:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Kde q_t a q_e (mg/g) představují adsorbované množství v čase t (min) a v rovnovážném čase a konstanta k_1 (min^{-1}) je koeficient rychlosti pseudo-prvního řádu.

Kinetika pseudo-druhého řádu je dána rovnicí:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t)$$

Kde q_t a q_e (mg/g) odpovídají adsorbovanému množství v čase t (min) a v rovnovážném čase a konstanta k_2 [$\text{g}/(\text{mg min})$] je koeficient rychlosti pseudo-druhého řádu (Gupta, Bhattacharyya, 2011, Simonin, 2016).

3.6.3 Rovnovážné experimenty

Adsorpce iontů a molekul bývá nejčastěji znázorněna adsorpčními izotermami. Konstrukce izotermických modelů byla původně navržena pro popis adsorpce plynů na různém povrchu. V současné době jsou velmi využívaným nástrojem pro popis adsorpce organických i anorganických sloučenin, a to jak v plynném, tak i v kapalném stavu, na různé pevné materiály včetně půdních minerálů. Adsorpční izotermy se stanovují při konstantní teplotě a popisují její vývoj s měnící se koncentrací adsorbátu (Komárek et al., 2014). Adsorpční izotermy lze následně modelovat pomocí řady modelů, které umožní získání parametrů popisujících základní adsorpční mechanismus. Obvykle bývá pro popis rovnovážných experimentů používán Freundlichův a Langmuirův model adsorpční izotermie.

Freundlichův model lze aplikovat na vícevrstvou adsorpci na heterogenní povrch, zejména pro organické sloučeniny. Langmuirův model je využíván pro homogenní povrch a popisuje adsorpci monovrstvy na určitém počtu identických míst (Foo, Hameed, 2010, Limousin et al., 2007).

Nelineární forma Langmuirovy rovnice zní:

$$q_e = q_{max} K_L c_e / (1 + K_L c_e)$$

Kde c_e a q_e odpovídají rovnovážné koncentraci v roztoku (mg/l) a rovnovážnému adsorbovanému množství (mg/g). Parametry q_{max} a K_L jsou maximální adsorpční kapacita a Langmuirova konstanta vztažená na afinitu adsorbátu (l/mg).

Nelineární forma Freundlichovi rovnice je dána:

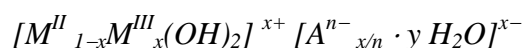
$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

Kde c_e a q_e jsou hodnoty rovnovážné koncentrace v roztoku (mg/l) a rovnovážné adsorbované množství (mg/g). Parametry K_F a n jsou Freundlichova konstanta [(mg/g)(l/mg)^{1/n}] a bezrozměrná konstanta popisující vliv povrchové heterogenity na adsorpční proces. Nevýhodou tohoto modelu je, že nelze zjistit adsorpční maximum (Foo, Hameed, 2010).

3.7 Podvojně vrstevnaté hydroxidy

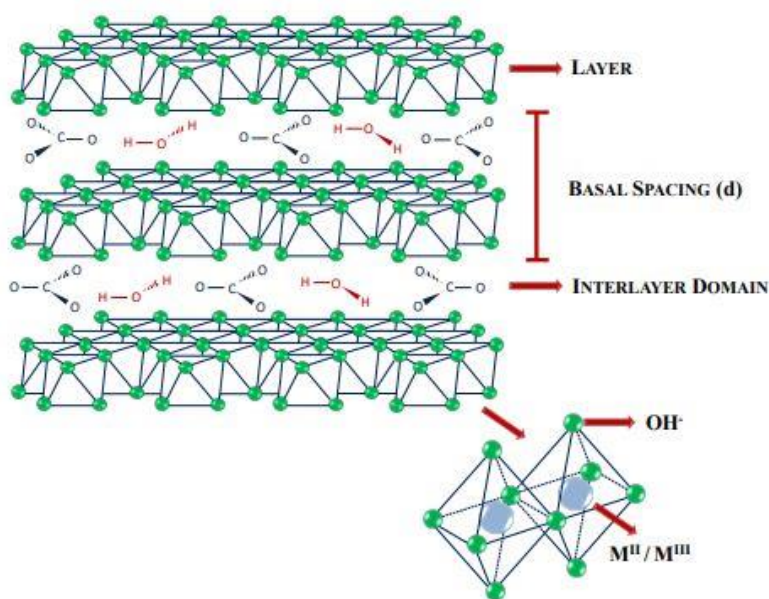
Podvojně vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides; LDH) jsou obecně nazývány jako sloučeniny typu hydrotalcitu nebo také jako aniontové jíly. LDH tvoří důležitou skupinu vrstevnatých materiálů, které mají širokou škálu využití. Jedním z nejznámějších podvojných hydroxidů je minerál hydrotalcit a jeho uměle vytvořené sloučeniny. Tyto hydroxidy mohou být využity při sorpčních a dekontaminačních procesech, dále při výrobě a zpracování polymerů, jako neutralizační aditiva a zpomalovače hoření, při heterogenní katalýze pro přípravu katalyzátorů na bázi směsných oxidů (Jakubíková, Kovanda, 2010). LDH lze považovat za materiál, který je možné v laboratoři poměrně snadno syntetizovat. Nejjednodušší a nejčastěji používanou metodou je koprecipitace. V této metodě se jako prekurzory používají vodné roztoky M^{2+} a M^{3+} obsahující aniont, který má být zabudován do struktury LDH. Nejčastěji používanými prekurzory kovů jsou Mg a Al. Nejzajímavějšími vlastnostmi LDH jsou velká povrchová plocha, vysoká kapacita výměny aniontů a

dobrá tepelná stabilita (Goh et al., 2008, Liang et al., 2013). Nejběžnějším aniontem, který se nachází v přirozeně se vyskytujících LDH, je uhličitan. V praxi však může být začleněno široké spektrum aniontů vyrovnávajících náboj, konkrétně halogenidy, oxyanionty, křemičitany, polyoxometalátové anionty, komplexní anionty a organické anionty (Newman, Jones, 1998). LDH mají dvourozměrnou strukturu a mají následující vzorec:



Kde M^{II} a M^{III} znázorňují dvojmocný a trojmocný kovový kation a A^{n-} znázorňuje n-mocný anion.

Největšími výhodami LDH jsou jejich jedinečná struktura, sorpční vlastnosti a relativně jednoduchá a ekonomická syntéza (Goh et al., 2008, Liang et al., 2013). Další důležitou vlastností LDH je tepelná stabilita. Tepelná charakterizace těchto materiálů se provádí technikami termogravimetrické analýzy (TGA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Teploty tepelného rozkladu jsou závislé na krystalinitě LDH, molárnímu poměru kationtů M^{2+} a M^{3+} a na aniontovém typu mezivrstvy (organický nebo anorganický) (Benício et al., 2015). Struktura LDH je odvozena od struktury minerálu brucitu (hydroxid hořečnatý). Tento minerál má vzorec $Mg(OH)_2$, kdy jsou v jeho struktuře kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány šesti anionty OH^- . Tyto oktaedry sdílejí své hrany a tvoří ploché a neutrální vrstvy, které jsou spojeny vodíkovými vazbami (Benício et al., 2015). V tomto typu struktury mohou být dvojmocné kationty částečně izomorfne nahrazeny kationty trojmocnými, a tím původně neutrální hydroxidové vrstvy získávají pozitivní náboj, který je kompenzován nábojem aniontů, které se nachází v mezivrstvách společně s vodou. V případě LDH nejsou vrstvy spojeny pouze vodíkovými vazbami, jako je tomu u brucitu, ale také elektrostatickým nábojem mezi vrstvami a anionty v mezivrstvách (Benício et al., 2015). Jelikož mají LDH relativně slabé vazby mezi vrstvami, mají vynikající schopnost zachycovat v tomto prostoru různé organické a anorganické anionty včetně kontaminantů (Bish, 1980, Cavani et al., 1991, Vaccari, 1998, Das et al., 2004b). Vrstvy LDH mohou tvořit kosočtverné nebo šestihřanné jednotkové buňky. Většina syntetických LDH tvoří hexagonální buňku (Evans, Slade, 2006). Struktura LDH je znázorněna na Obr. 1.



Obr. č. 1: Strukturální vzorec LDH (Zdroj: Benício et al., 2015).

3.7.1 Role LDH při záchytu a uvolňování prvků

LDH nebo jejich termicky upravené produkty (směsné oxidy; CLDH) jsou vhodné potencionální sorbenty pro oxyanionty a kationty kovů (Goh et al., 2008, Liang et al., 2013). Jejich struktura umožňuje i různé další aplikace např. interkalaci různých hnojiv nebo agrochemikálií, odkud se pak mohou pomalu uvolňovat do půdy a následně mohou být přijímány rostlinami. Z hlediska mechanismů mohou kromě klasické adsorpce na povrchu (tj. vazba s hydroxylovými skupinami) docházet k izomorfní substituci kovů ve vrstvách (tj. záměna za Mg) nebo k aniontové výměně (As či dalších oxyaniontů) v mezivrstvě (tj. záměna za přítomné anionty – uhličitany, dusičnany) (Benício et al., 2015, Goh et al., 2008, Liang et al., 2013). Celkově je sorpce aniontů na materiály na bázi železa, ale i obecně oxidů Mn či LDH, silně ovlivněna hodnotou pH - čím je pH vyšší, tím se sorpce snižuje (Dzombak, Morel, 1990).

Většina dosavadních studií zabývajících se LDH je zaměřena na adsorpční mechanismy na termicky upravené LDH (tj. CLDH), jelikož tyto materiály často vykazují vyšší efektivitu. Na druhou stranu se pak celý proces syntézy stává nákladnějším, což může limitovat jejich reálné aplikace (Kang et al., 2013, Peng et al., 2014, Huang et al., 2015). Některé studie zkoumaly sorpci kovů a metaloidů na

LDH (CLDH) na bázi Al, což má ale za negativní důsledek možné vyluhování Al při nízkých hodnotách pH (Bocclair, Braterman, 1999, Jobbágy, Regazzoni, 2011). Z tohoto důvodu byly pro účely této diplomové práce studovány právě termicky neupravené Mg-Fe LDH. LDH vykazují velký potenciál k účinnému odstraňování celé řady potenciálně škodlivých oxyaniontů. Dosavadní studie se zabývaly schopností LDH odstraňovat anorganické látky jako např. arsenitany, chromany, fosforečnany, seleničitany, seleničnany, boritany, dusičnany a další (Goh et al., 2008). Vliv pH na adsorpci oxyaniontu pomocí LDH závisí na typech oxyaniontů a typech LDH, kdy mají různé oxyanionty různou afinitu vůči LDH (např. rozdíl v afinitě vůči As a Sb) (Hudcová et al., 2017, 2020).

Jak již bylo zmíněno, LDH i CLDH mohou být použity jako adsorbenty pro odstranění kontaminujících aniontových látek v půdě a vodě, ale i k zachytu a následnému pomalému uvolňování hnojiv ve formě aniontů. Obecně má adsorpce oxyaniontů, jako je arseničnan, chroman, fosforečnan a seleničitan, pomocí LDH sklon ke snižování se zvyšujícím se pH z důvodu převládajícího záporného náboje na povrchu LDH (Goh et al., 2008). Vliv přítomnosti různých oxyaniontů (fosforečnan, síran) na adsorpci As je rovněž zhodnocen v rámci experimentální části práce. Z důvodu rozvíjející se zemědělské produkce jsou stále více používána fosforečná a dusičnanová hnojiva, která se ale snadno vyluhují (např. dusičnan amonný nebo soli síranu amonného). Účinnost fosforečných hnojiv je navíc nízká kvůli fixaci fosforu v půdě. LDH jsou jednou z možností, jak optimalizovat dostupnost těchto prvků v půdě, kdy LDH slouží jako zdroje pomalého uvolňování živin pro rostliny. Rozhodujícími faktory pro použití LDH a CLDH v zemědělství jsou jejich specifický povrch, pórovitost a velikost částic. Jakmile je aniont adsorbován, vlastnosti a struktura LDH umožňují, že tyto aniontové prvky, které mají obecně nižší afinitu než uhličitan, mohou být následně pomalu uvolněny, a tím znovu využity. Mezi takové prvky patří např. dusičnany, fosforečnany či další agrochemikálie, které mohou být zachyceny jak na povrchu LDH a CLDH, tak v prostoru mezi jednotlivými vrstvami (tj. díky procesu aniontové výměny) a následně se mohou v daném prostředí pomalu uvolňovat (Benício et al., 2015).

Problémem řady dosavadních studií jsou omezené informace, které by kvantifikovaly vliv odlišných mechanismů na celkovou adsorpci, tj. vazba s povrchovými hydroxylovými skupinami a aniontovou výměnu v mezivrstvě.

Rovněž je často opomíjena stabilita materiálů během těchto procesů (Hudcová et al., 2017). Dalším limitujícím faktem je hodnota pH, která, za předpokladu, že je sorpční studie prováděna bez úpravy pH, může vést k odlišným výsledkům ve srovnání se studiemi s kontrolovanou hodnotou pH. Navíc pokud se v roztoku nacházejí i kovy, může docházet k jejich preferenčnímu srážení způsobenému pufovacím účinkem LDH (Fujji et al., 1992, González et al., 2015, Seida et al., 2001). Během studií je tedy nezbytné vždy specifikovat podmínky, za kterých byl experiment proveden. Hodnota pH hraje významnou roli pro záchyt většiny rizikových prvků (včetně oxyaniontů) na LDH. Z tohoto důvodu byl v rámci této diplomové práce zkoumán efekt pH na adsorpční parametry získané z adsorpčních dat různých oxyaniontů na syntetizované Mg-Fe LDH.

4 Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Použité chemikálie

Všechna chemická činidla použitá v průběhu experimentální části této práce byla analytické čistoty a byla použita přímo, bez jakéhokoliv čištění nebo úpravy. Všechny roztoky byly připraveny za použití demineralizované vody (18,2 M Ω). Pro syntézu LDH byly použity MgCl₂·6H₂O, FeCl₃·6H₂O a KOH. Pro jednotlivé experimenty pak byly použity Na₂HAsO₄·7H₂O, NaHSO₄·H₂O a NaH₂PO₄·2H₂O k přípravě roztoků pro studium adsorpce a NaNO₃ pro přípravu pozadového elektrolytu. V průběhu všech experimentů bylo pH (5,5, 7,5 a 9,5) upravováno pomocí kyseliny dusičné HNO₃ o koncentracích 0,1 M, 0,01 M, 0,001 M a hydroxidu sodného NaOH v koncentracích také 0,1 M a 0,01 M, 0,001 M.

4.1.2 Syntéza Mg-Fe LDH

Materiál Mg-Fe LDH 4:1 byl připraven pomocí metody koprecipitace. Nejprve byly ve 200 ml demineralizované vody rozpuštěny MgCl₂·6H₂O (30,50 g) a FeCl₃·6H₂O (9,05 g) a důkladně promíchány. Dále byl roztok titrován na pH 13,3 s 2,5 M KOH a míchán po dobu 24 hodin při pokojové teplotě. Následně byla směs filtrována (celulóza; plošná hmotnost 84 g/m²) a promyta demineralizovanou vodou tak, aby se odstranily zbytkové chemikálie (např. Cl⁻). Poté byl vzorek 12 hodin

sušen při 120°C. Vysušený vzorek byl rozemlet a proset (<250 μm) (Seida et al., 2001, Hudcová et al., 2017).

4.1.3 Adsorpční experimenty

Příprava roztoků a měření pH

Příprava roztoků probíhala stejně pro všechny použité chemikálie, kdy byly jednotlivé roztoky připraveny v požadovém elektrolytu, kterým byl 0,01 M dusičnan sodný (NaNO₃). Výpočet navážky byl proveden vždy pomocí rovnice:

$$m = c \cdot V \cdot M$$

Kde hodnota m odpovídá hmotnosti navážky rozpuštěné látky (g), c se rovná koncentraci rozpuštěné látky (mol/l), M se rovná molární hmotnosti rozpuštěné látky (g/mol) a V je rovno objemu roztoku (l). Příslušné množství bylo naváženo na analytických vahách a za pomoci trychtýře a stříčky byly pevné látky důkladně převedeny do odměrné baňky (eliminace zbytkového materiálu na lodičce). Baňka byla vždy doplněna po rysku a roztok byl promíchán. Před každým experimentem bylo dále nutné zkalibrovat pH sondy pomocí roztoků pufrů o různých hodnotách pH (4,01; 7,00; 10,00). K měření byl využit digitální pH metr (pH 7310, WTW, Germany) se sondou (SenTix 41, WTW, Germany).

Kinetické experimenty

Kinetické adsorpční experimenty byly prováděny nejdříve individuálně v jednotlivých kádinkách pro As, P a S. Následně byla provedena i kompetitivní adsorpce, kdy byly smíchány As + P a v druhém experimentu As + S. Koncentrace v kinetických experimentech byla stanovena na 10⁻⁴ M, kdy byly využity výše zmíněné chemikálie (Na₂HAsO₄·7H₂O, NaHSO₄·H₂O a NaH₂PO₄·2H₂O) jako zdroje oxyaniontů pro studium adsorpce. Jako požadový elektrolyt sloužil NaNO₃ o koncentraci 0,01 M. Poměr pevná látka (adsorbent) ku kapalině (roztok obsahující kontaminant) byl ve všech experimentech 1 g/l a hodnoty pH (5,5, 7,5 a 9,5) byly upravovány pomocí HNO₃ a NaOH. Uvedené experimentální podmínky byly zvoleny podle Hudcová et al. (2017), kdy mírně alkalické podmínky omezují sorpci As(V), což platí obecně i pro další oxyanionty (Dzombak a Morel, 1990). Naopak nižší pH způsobuje uvolňování Mg(II) ze struktury LDH (Liang et al., 2013). Uvedené podmínky tedy umožnily studovat základní rozsah pokrývající oba tyto faktory. Kompetitivní adsorpce pak na základě získaných výsledků z individuální

adsorpce probíhala pouze za pH 5,5. Po vložení adsorbentu do roztoku byla směs intenzivně míchána (550 otáček/min) pomocí magnetického míchadla. V časových intervalech (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 minut) byly vzorky odebírány pomocí automatické pipety o objemu 10 ml. Dále byly odebrané vzorky filtrovány přes 0,45 μm stříkačkový filtr do jednotlivých zkumavek. Všechny vzorky byly 10x zředěny z důvodu zajištění vhodné koncentrace pro analytické stanovení. Kapalné vzorky byly analyzovány pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, který je součástí vybavení Laboratoře environmentální geochemie na FŽP (ICP/OES; Agilent Technologies, USA). Výsledná data byla modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu v programu OriginPro 9.0 a grafy byly následně vyneseny pomocí programu Microsoft Excel 2010. Vzorce těchto modelů jsou uvedeny v předchozí kapitole (3.6.2 Kinetické experimenty) včetně vysvětlení jednotlivých konstant a parametrů.

Rovnovážné experimenty

Rovnovážné adsorpční experimenty byly prováděny individuálně v samostatných kádinkách pro As, P a S při kontrolovaných hodnotách pH (5,5, 7,5 a 9,5). Poměr pevná látka/kapalina byl ve všech experimentech rovněž 1 g/l. Rovnovážný čas byl stanoven na základě výsledků kinetických experimentů, a to 120 minut. Počáteční koncentrace As, P a S se pro rovnovážné adsorpční experimenty pohybovala v rozmezí cca 10 - 500 mg/l. Koncentrace pro jednotlivé kontaminanty byla volena tak, aby bylo dosaženo plné saturace povrchu daným kontaminantem. Pokusy byly prováděny na orbitálním míchadle (300 otáček/min) při konstantních hodnotách pH. Poté byly vzorky odebrány pomocí automatické pipety do zkumavek přes filtr 0,45 μm a následně byly rovněž analyzovány pomocí ICP/OES. Vzorky byly zředěny ve vhodném poměru, aby byla zajištěna vhodná koncentrace pro analytické stanovení. Výsledná data byla modelována pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu v programu OriginPro 9.0 a grafy byly následně vyneseny pomocí programu Microsoft Excel 2010. Vzorce těchto modelů jsou uvedeny v předchozí kapitole (3.6.3. Rovnovážné experimenty) včetně vysvětlení jednotlivých konstant a parametrů.

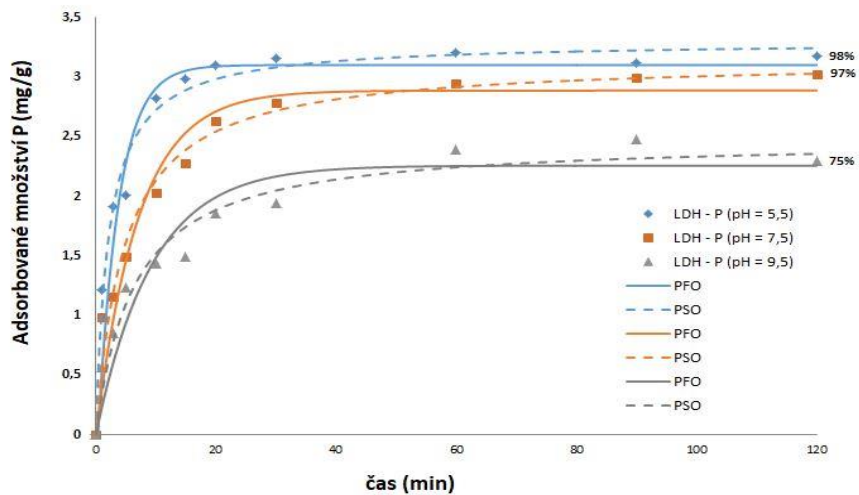
4.2 Výsledky

4.2.1 Kinetické experimenty

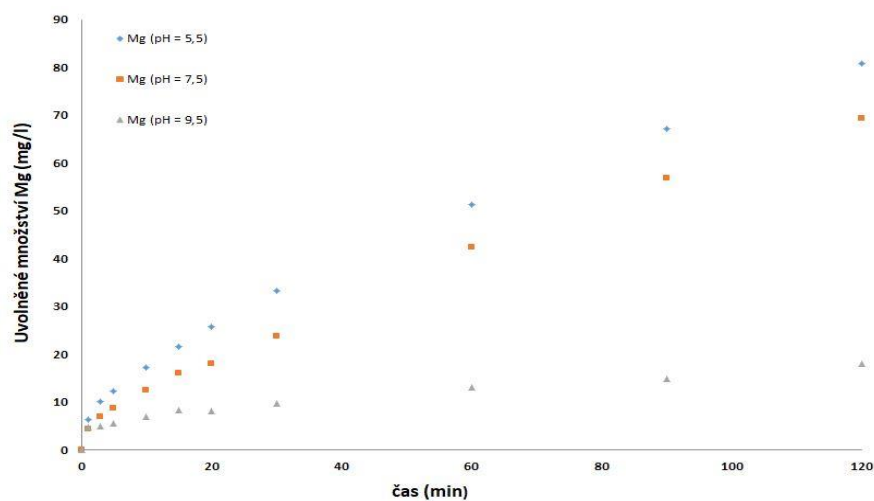
a) Individuální kinetické adsorpční experimenty

Pro vyhodnocení průběhu individuálních kinetických experimentů byla vynesena závislost adsorbovaného množství fosforu, síry a arsenu (mg/g) na čase při různých hodnotách pH (5,5, 7,5, 9,5). Experimentální data byla proložena pomocí dvou typů kinetických adsorpčních modelů, a to pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Hlavním cílem byl získání rychlostních konstant k následnému popisu a zhodnocení průběhu adsorpce. Následně bylo posuzováno množství uvolněného Mg z LDH (mg/l) v závislosti na čase, na hodnotě pH a na typu adsorbujícího se prvku, což umožnilo zhodnotit stabilitu LDH za daných podmínek experimentu.

Výsledky kinetiky adsorpce fosforu při různých hodnotách pH jsou uvedeny na Obr. č. 2 a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. č. 1. Z níže uvedených výsledků je patrné, že při pH 5,5 bylo zjištěno nejvyšší adsorbované množství (i obecně nejvyšší efektivita v %). Naopak nejnižší adsorpce fosforu bylo dosaženo při pH 9,5. Při pH 5,5 bylo dosaženo rovnovážného času zhruba po 20 minutách a u pH 7,5 a 9,5 přibližně po 30 minutách. Více odpovídajícím modelem pro všechny hodnoty pH (s ohledem na experimentální data získaná v rámci této práce) byl pseudo-druhý kinetický řád. Rychlostní konstanta získaná proložení dat tímto modelem měla nejvyšší hodnotu u pH 5,5 v porovnání s pH 7,5 a 9,5. Hodnoty získané pro pH 7,5 a 9,5 byly srovnatelné. Na obrázku č. 3 je znázorněno uvolněné množství Mg během experimentu, přičemž bylo zjištěno, že s vyšším pH se uvolněné množství snižovalo. Nejvyšší množství Mg bylo uvolněno při pH 5,5 (69,4 mg/l). Naopak nejmenší množství bylo uvolněno při pH 9,5 (18,1 mg/l). Mezi pH 5,5 a 7,5 byl rozdíl uvolněného množství Mg pouze 11,4 mg/l, avšak mezi pH 7,5 a 9,5 byl rozdíl podstatně vyšší, zhruba 51,3 mg/l.



Obr. č. 2: Kinetika adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.

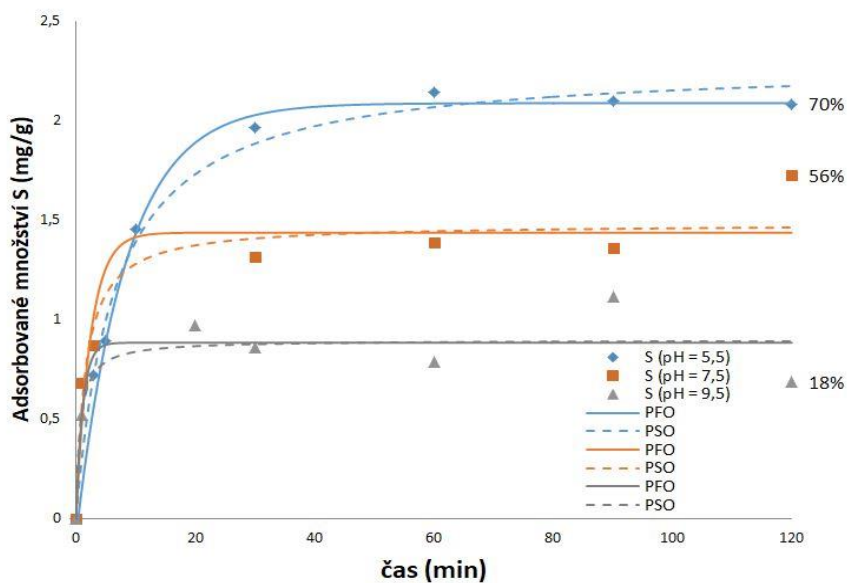


Obr. č. 3: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce fosforu při pH 5,5, 7,5 a 9,5.

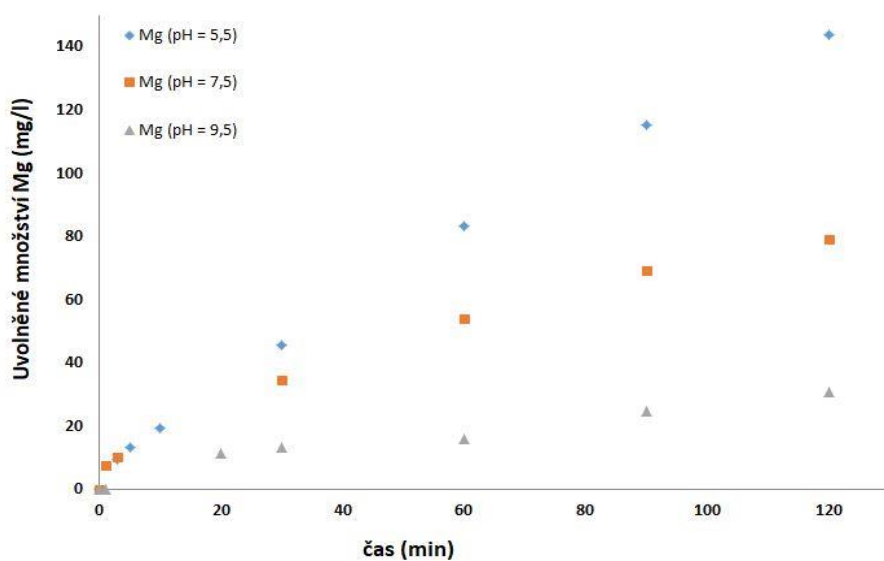
Tab. č. 1: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

Fosfor	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	3,173	3,025	2,299
Pseudo-první řád	q_e (mg/g)	3,101	2,887	2,258
	k_1 (min^{-1})	0,286	0,140	0,107
	R^2	0,963	0,941	0,913
Pseudo-druhý řád	q_e (mg/g)	3,300	3,148	2,480
	k_2 [g/(mg min)]	0,143	0,067	0,064
	R^2	0,983	0,972	0,964

Na Obr. č. 3 jsou znázorněny výsledky kinetiky adsorpce síry při různých hodnotách pH a hodnoty jednotlivých konstant a parametrů v Tab. č. 2. Rovnovážného času bylo při pH 5,5 dosaženo přibližně po 30 minutách, u pH 7,5 a 9,5 to bylo podstatně rychleji, zhruba po 5-10 minutách. Nejvyššího adsorbovaného množství síry bylo dosaženo při pH 5,5. Při tomto pH byl více odpovídajícím modelem pseudo-první řád, avšak hodnoty byly téměř srovnatelné s pseudo-druhým řádem. Při pH 7,5 byla pozorována vyšší hodnota korelačního koeficientu u pseudo-druhého řádu, naopak při pH 9,5 byly hodnoty tohoto parametru téměř srovnatelné pro oba modely. Z porovnání hodnot rychlostních konstant je patrné, že na rozdíl od P hodnota rychlostní konstanty rostly s rostoucím pH, tj. rychlostní konstanta byla nejvyšší při pH 9,5, ačkoliv bylo při této hodnotě pozorováno nejmenší adsorbované množství. Na obr. č. 5 je zobrazeno uvolněné množství Mg z LDH, přičemž při pH 5,5 bylo uvolněno nejvyšší množství (vyšší i v porovnání s P) a při pH 9,5 nejnižší množství (mírně vyšší než u P). Dále byl pozorován větší rozdíl v množství uvolněného Mg mezi pH 5,5 a 7,5 (v porovnání s P).



Obr. č. 4: Kinetika adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.



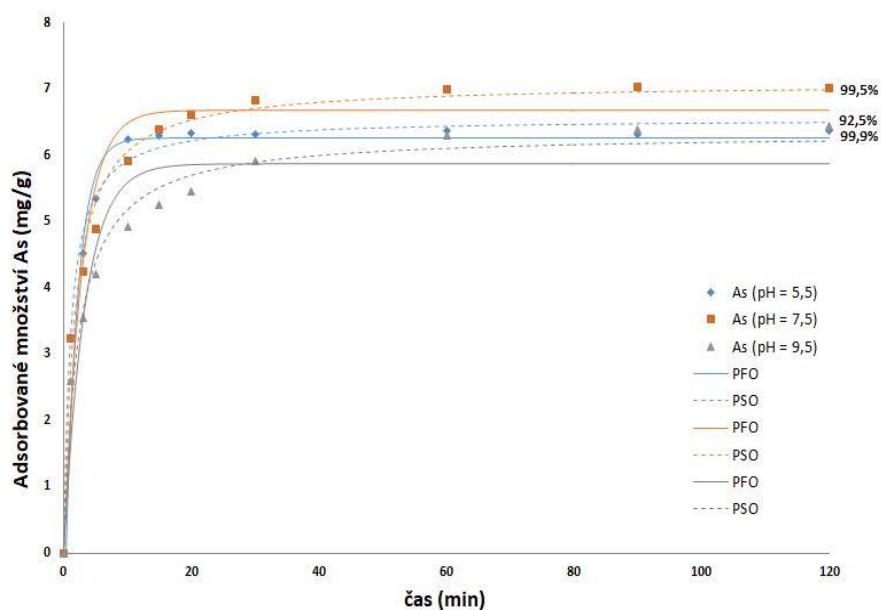
Obr. č. 5: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce síry při pH 5,5, 7,5 a 9,5.

Tab. č. 2: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

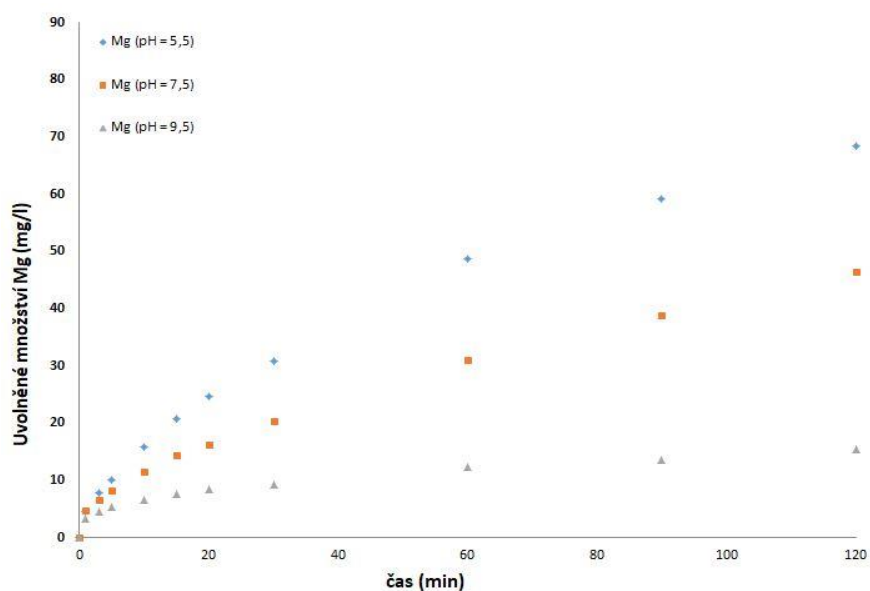
Síra	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	2,083	1,729	0,688
Pseudo-první řád	q_e (mg/g)	2,088	1,438	0,884
	k_1 (min^{-1})	0,120	0,416	0,887
	R^2	0,995	0,900	0,836
Pseudo-druhý řád	q_e (mg/g)	2,292	1,483	0,897
	k_2 [g/(mg min)]	0,067	0,427	1,608
	R^2	0,990	0,932	0,831

Na níže umístěném obrázku č. 6 je zobrazeno adsorbované množství arsenu v závislosti na čase při různých hodnotách pH. Rovnovážného času u pH 5,5 bylo dosaženo přibližně po 10 minutách, u pH 7,5 a 9,5 asi po 20 minutách. Z výsledného grafu vyplývá, že nejvyššího adsorbovaného množství bylo dosaženo při pH 7,5, avšak po detailním studiu adsorpční efektivity (v %) je patrné, že bylo nejvyšších hodnot dosaženo při pH 5,5. Důvodem je, že adsorbované množství (v mg/l) je významně ovlivněno i malými rozdíly v počáteční koncentraci. Analýza dat v těchto jednotkách je však nezbytná pro možnost proložení dat kinetickými modely. Při všech hodnotách pH byl více odpovídajícím modelem pseudo-druhý řád. Hodnoty rychlostních konstant se v případě pseudo-druhého řádu s rostoucím pH snižovaly, nejvyšších hodnot dosahovala rychlostní konstanta při pH 5,5. Na obrázku č. 7 je možné vidět množství uvolněného Mg z LDH, kdy stejně jako u fosforu a síry docházelo k vyššímu uvolňování při hodnotě pH 5,5 a nižších hodnot bylo dosaženo při pH 9,5. Nicméně při kinetickém experimentu síry při hodnotách pH 5,5 bylo uvolňováno podstatně větší množství Mg v porovnání s uvolněným množstvím Mg při kinetickém experimentu fosforu a arsenu. Bylo rovněž pozorováno tmavší zbarvení výsledného materiálu po adsorpci, což pravděpodobně souviselo s největší destabilizací struktury vlivem adsorpce S (např. její inkorporace do mezivrstevnatého prostoru LDH). S ohledem na výsledky získané v rámci experimentální části této diplomové práce se arsen ve srovnání s fosforem a sírou mnohem lépe sorboval, a to

při všech hodnotách pH. Na rozdíl od fosforu a síry byl navíc pozorován pouze minimální rozdíl mezi jednotlivými hodnotami pH.



Obr. č. 6: Kinetika adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.



Obr. č. 7: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce arsenu při pH 5,5, 7,5 a 9,5.

Tab. č. 3: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

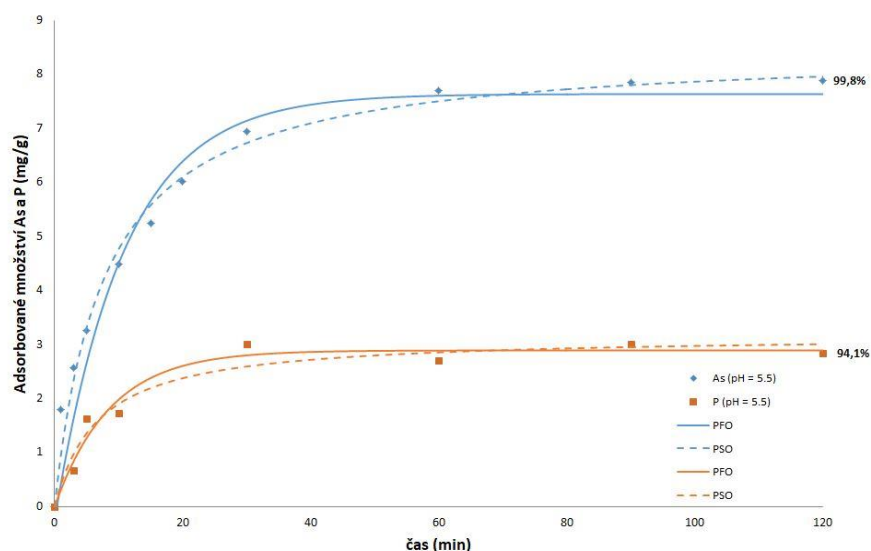
Arsen	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	6,378	7,002	6,448
Pseudo-první řád	q_e (mg/g)	6,261	6,679	5,870
	k_1 (min^{-1})	0,519	0,353	0,303
	R^2	0,974	0,937	0,916
Pseudo-druhý řád	q_e (mg/g)	6,552	7,087	6,328
	k_2 [g/(mg min)]	0,142	0,083	0,071
	R^2	0,992	0,984	0,979

b) Kompetitivní kinetické adsorpční experimenty

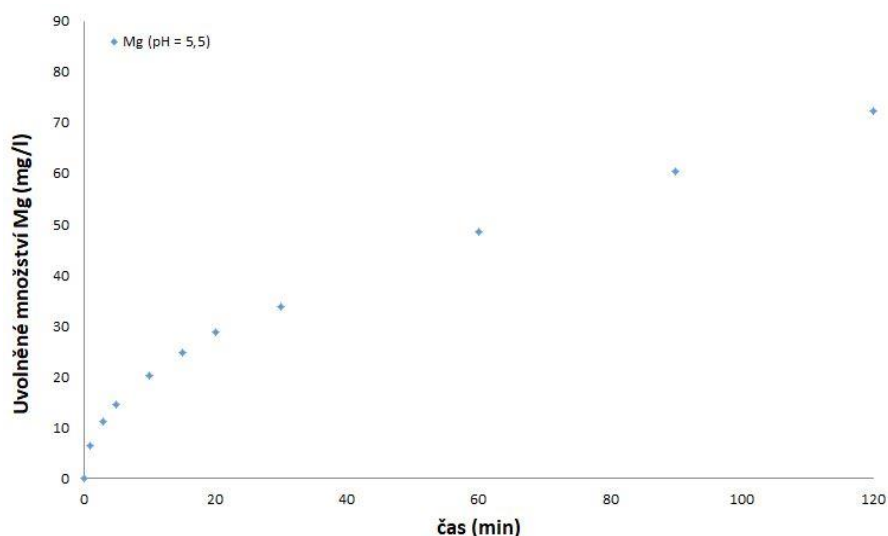
Pro vyhodnocení průběhu kompetitivních kinetických experimentů byla vynesena závislost adsorbovaného množství arsenu a fosforu (mg/g) na čase a také adsorbované množství arsenu a síry (mg/g) na čase při pH 5,5. Experimentální data byla rovněž proložena pomocí dvou typů kinetických adsorpčních modelů, a to pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Hlavním cílem této části práce bylo zhodnotit vliv P a S na adsorpci As. Stejně jako při individuálním kinetickém experimentu bylo posuzováno množství uvolněného Mg z LDH (mg/l) v závislosti na čase, na hodnotě pH a na typu adsorbující dvojice aniontů, což umožnilo zhodnotit stabilitu LDH za daných podmínek experimentu a porovnat ji s výsledky individuálních adsorpčních experimentů.

Výsledky kompetitivního kinetického experimentu arsenu a fosforu na LDH jsou uvedeny na obrázku č. 8 a hodnoty parametrů v tabulce č. 4. Rovnovážného času u arsenu při pH 5,5 bylo dosaženo přibližně po 40 minutách, narozdíl od individuálního kinetického experimentu, kdy k tomu došlo zhruba po 10 minutách. Rovnovážného času u fosforu při pH 5,5 bylo v tomto případě dosaženo zhruba po 20 minutách, což se od individuálního kinetického experimentu nelišilo. Z výsledku je patrné, že při pH 5,5 byl v případě arsenu více odpovídajícím modelem pseudo-druhý řád, což odpovídá i získaným výsledkům v rámci individuální adsorpce. Naopak v případě fosforu bylo dosaženo nepatrně lepšího proložení s využitím pseudo-prvního řádu. Vyšší hodnoty rychlostní konstanty bylo dosaženo u fosforu ve

srovnání s arsenem, a to u obou typů modelů. Adsorpční efektivita fosforu byla v případě kompetitivního experimentu při pH 5,5 nižší než při stejném pH u individuálního experimentu, nicméně u arsenu byla tato hodnota srovnatelná. V porovnání rychlostních konstant pseudo-prvního i pseudo-druhého řádu došlo ke snížení rychlosti adsorpce fosforu při kompetitivní adsorpci. V případě arsenu, kde byl více odpovídajícím modelem v obou případech pseudo-druhý řád, však byly hodnoty rychlostních konstant srovnatelné. Na obrázku č. 9 je znázorněno uvolněné množství Mg z LDH. V průběhu tohoto kompetitivního experimentu došlo při pH 5,5 k nepatrně nižšímu uvolnění Mg z LDH než u individuálního experimentu P, ale v případě As bylo uvolnění Mg během kompetitivního experimentu nepatrně vyšší než během individuálního experimentu. V obou případech se však jednalo pouze o minimální rozdíly.



Obr. č. 8: Kinetika kompetitivní adsorpce arsenu a fosforu na LDH při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.



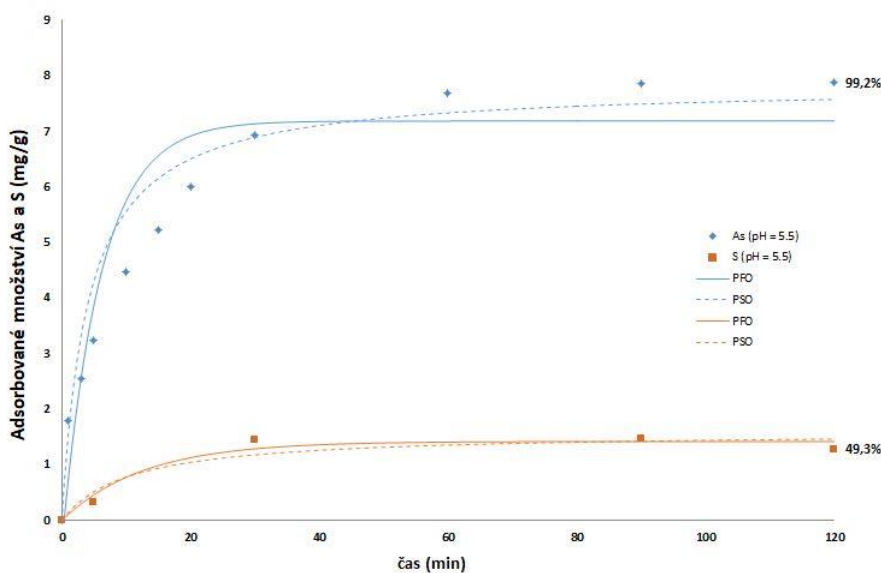
Obr. č. 9: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém kompetitivním experimentu adsorpce arsenu a fosforu při pH 5,5.

Tab. č. 4: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu a fosforu na LDH při pH 5,5.

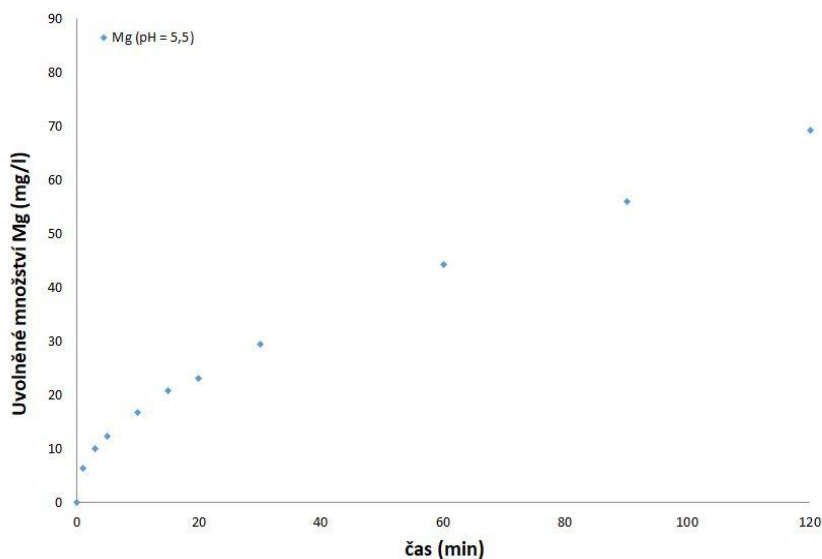
pH 5,5	parametry	Arsen	Fosfor
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	7,881	2,832
Pseudo-první řád	q_e (mg/g)	7,635	2,889
	k_1 (min^{-1})	0,092	0,116
	R^2	0,962	0,960
Pseudo-druhý řád	q_e (mg/g)	8,477	3,172
	k_2 [g/(mg min)]	0,015	0,047
	R^2	0,985	0,946

Na obrázku č. 10 je znázorněna kompetitivní kinetika adsorpce arsenu a síry na LDH při pH 5,5. Z výsledků je možné vidět, že arsen se v porovnání se sírou (stejně jako s fosforem) sorboval mnohem více, což vyplývá i z výsledků individuální adsorpce. Rovnovážného času při pH 5,5 v případě arsenu bylo dosaženo přibližně po 30 minutách, což bylo opět více než v případě individuálního experimentu. U síry došlo při pH 5,5 k rovnovážnému času přibližně po 20 minutách, což bylo o něco rychleji než při individuálním kinetickém experimentu, kdy k rovnovážnému času došlo zhruba po 30 minutách. V případě

arsenu byl více odpovídajícím modelem pseudo-druhý řád, naopak v případě síry odpovídal více pseudo-první řád, což odpovídá i výsledkům získaným v rámci individuální adsorpce. Ze zhodnocení rychlostních konstant je patrné, že bylo dosaženo nižších hodnot pro As ve srovnání s S. Nejvyšší hodnota rychlostní konstanty byla dosažena u arsenu v případě pseudo-prvního řádu, avšak tento model byl vyhodnocen jako méně vhodný k popisu získaných experimentálních dat. Adsorpční efektivita síry byla v případě kompetitivního experimentu při pH 5,5 nižší než při stejném pH u individuálního experimentu, nicméně u arsenu byla efektivita v obou experimentech srovnatelná. Z výsledků je patrné, že rychlostní konstanty u arsenu i síry dosahovaly v případě kompetitivního experimentu nižších hodnot než u individuální adsorpce, tzn. došlo ke snížení rychlosti adsorpce As i S. Na obrázku č. 11 vidíme uvolněné množství Mg z LDH, kdy hodnoty byly téměř stejné jako při individuálním experimentu arsenu a fosforu, avšak v porovnání s individuální adsorpcí S byly tyto hodnoty významně nižší, což poukazuje na menší destabilizační efekt S v případě kompetitivní adsorpce.



Obr. č. 10: Kinetika adsorpce arsenu a síry na LDH při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.



Obr. č. 11: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém kompetitivním experimentu adsorpce arsenu a síry při pH 5,5.

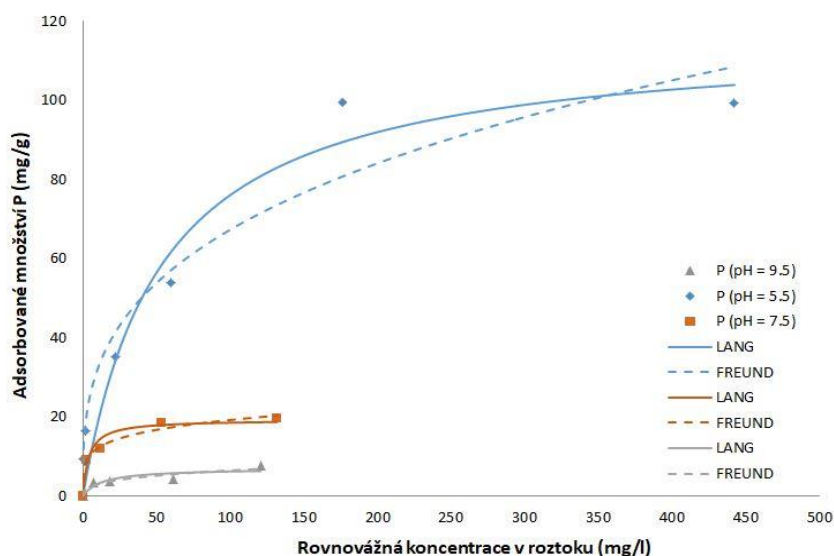
Tab. č. 5: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu a síry na LDH při pH 5,5.

pH 5,5	parametry	Arsen	Síra
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	7,322	1,280
Pseudo-první řád	q_e (mg/g)	7,191	1,424
	k_1 (min^{-1})	0,167	0,079
	R^2	0,983	0,953
Pseudo-druhý řád	q_e (mg/g)	7,836	1,593
	k_2 [g/(mg min)]	0,031	0,061
	R^2	0,993	0,899

4.2.2 Adsorpční izotermy

Výsledky rovnovážných experimentů fosforu při pH 5,5, 7,5, 9,5 s využitím LDH jsou zobrazeny na obrázku č. 12 a hodnoty jednotlivých parametrů a konstant v tabulce č. 6. Při pH 5,5 byl přesnější pro popis experimentálních dat Langmuirův model, při pH 7,5 a 9,5 byl naopak přesnější Freundlichův model adsorpční izotermy. Z Langmuirova modelu je zřejmé, že nejvyšší maximální adsorbované množství bylo dosaženo při pH 5,5. Se zvyšujícím se pH se adsorbované množství značně snížilo. Maximální adsorpční kapacita byla při pH 5,5 několikanásobně vyšší

než při zbylých pH. Parametr n z Freundlichova modelu byl u všech pH v rozmezí 1-10, což znamená, že šlo o pozitivní adsorpci.



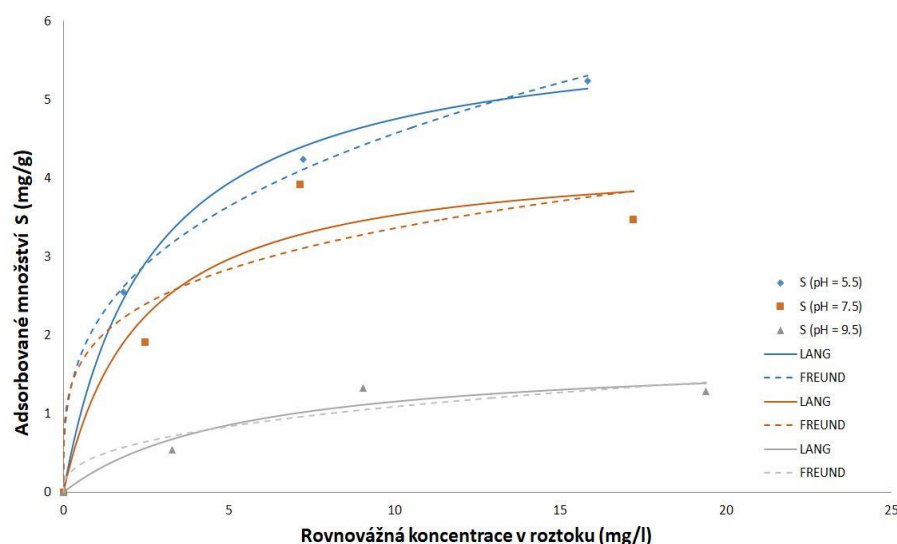
Obr. č. 12: Adsorpční izotermy fosforu pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. č. 6: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

Fosfor	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{\max(\text{exp})}$ (mg/g)	99,108	19,539	7,658
Langmuirův model	q_{\max} (mg/g)	116,246	19,254	6,996
	k_L (l/mg)	0,019	0,255	0,078
	R^2	0,951	0,940	0,768
Freundlichův model	n (-)	3,114	5,008	3,082
	k_F [(mg/g)(l/mg) ^{1/n}]	15,336	7,662	1,450
	R^2	0,941	0,983	0,879

Výsledky adsorpčních izoterm síry při různých hodnotách pH jsou znázorněny na níže uvedeném obrázku č. 13 a jednotlivé hodnoty konstant a parametrů jsou uvedeny v tabulce č. 7. Při pH 5,5 byly hodnoty korelačního koeficientu téměř stejné, nicméně lehce vyšší byla hodnota u Freundlichova modelu. V případě pH 7,5 a 9,5 byl přesnější Langmuirův model adsorpční izotermy.

Maximálního adsorbovaného množství, které je zřejmé z Langmuirova modelu, bylo dosaženo při pH 5,5 a se zvyšujícím se pH adsorbované množství klesalo stejně jako v případě fosforu. Maximální adsorpční kapacita však byla v porovnání s fosforem významně nižší. Hodnoty parametru n z Freundlichova modelu byly opět v rozmezí 1-10, takže se jednalo o pozitivní adsorpci.



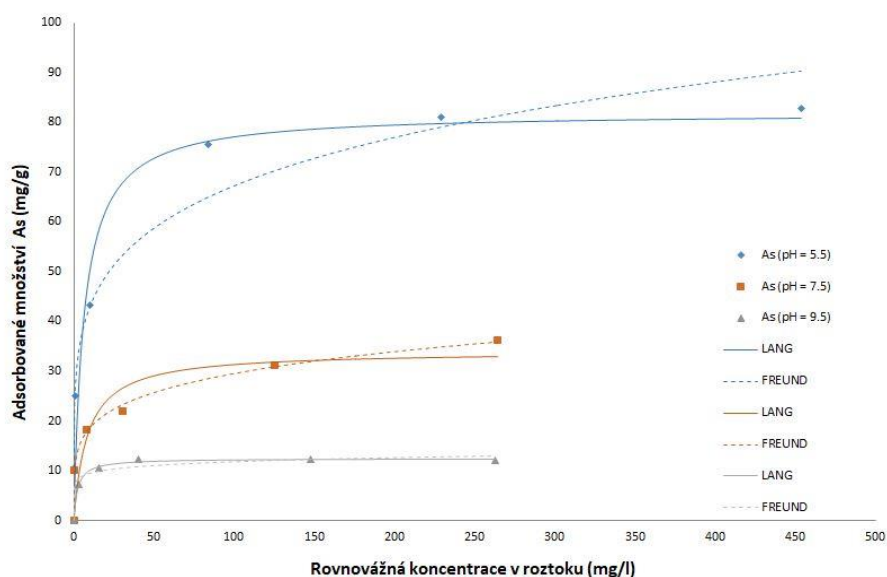
Obr. č. 13: Adsorpční izotermy síry pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. č. 7: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

Síra	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{\max(\text{exp})}$ (mg/g)	5,244	3,472	1,283
Langmuirův model	q_{\max} (mg/g)	5,988	4,350	1,768
	k_L (l/mg)	0,384	0,430	0,189
	R^2	0,996	0,898	0,907
Freundlichův model	n (-)	3,063	4,121	2,648
	k_F [(mg/g)(l/mg) $^{1/n}$]	2,154	1,923	0,458
	R^2	0,997	0,835	0,849

Z výsledků adsorpčních izoterem arsenu při různých hodnotách pH uvedených na obrázku č. 13 a v tabulce č. 8 je lze vidět, že na základě korelačního koeficientu byl pro pH 5,5 a 7,5 více odpovídajícím Freundlichův model a pro pH 9,5 byl více odpovídajícím Langmuirův model. Maximální adsorbované množství

z Langmuirova modelu bylo opět nejvyšší při pH 5,5 a se zvyšujícím se pH množství klesalo, stejně jako v případě fosforu a síry. Maximální adsorpční kapacita byla nejvyšší při pH 5,5, stejně jako u fosforu a síry, nicméně hodnoty fosforu byly vyšší než hodnoty tohoto parametru u arsenu. Parametr n z Freundlichova modelu se v případě pH 5,5 a 7,5 pohyboval v rozmezí 1-10, takže se jednalo o pozitivní adsorpci, nicméně při pH 9,5 byla hodnota 10 lehce překročena.



Obr. č. 14: Adsorpční izotermy arsenu pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. č. 8: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.

Arsen	parametry	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5
	$q_{\max(\text{exp})}$ (mg/g)	82,840	36,190	12,100
Langmuirův model	q_{\max} (mg/g)	81,989	33,988	12,455
	k_L (l/mg)	0,158	0,119	0,424
	R^2	0,946	0,843	0,995
Freundlichův model	n (-)	5,127	4,998	10,401
	k_F [(mg/g)(l/mg) $^{1/n}$]	27,403	11,760	7,592
	R^2	0,965	0,997	0,950

4.3 Diskuse

Z výsledků diplomové práce byla zjištěna dobrá adsorpční efektivita vůči vybraným prvkům (arsenu, fosforu a síry) z vodného roztoku na studovaném Mg-Fe LDH. Ačkoliv již byly v řadě studií popsány mechanismy odstraňování kovů a metaloidů (včetně dalších aniontů) z vodných roztoků pomocí LDH a jejich kalcinovaných produktů CLDH (např. Benício et al., 2015, Wang et al., 2018), zůstává detailní výzkum zabývající se jejich stabilitou, účinností, a tedy i potenciálem sanace kontaminovaných vod a půd, stále poměrně omezený (Hudcová et al., 2019). Z tohoto důvodu se tato diplomová práce zaměřovala nejen na samotnou efektivitu zachytu vybraných oxyaniontů v individuálních roztocích, ale i stabilitu materiálu včetně vlivu kompetitivních iontů. Z hlediska porovnání výsledků individuální adsorpce bylo pozorováno, že u fosforu a arsenu se adsorbované množství snižovalo se zvyšujícím se pH. Z výsledků kinetiky fosforu byl více odpovídajícím modelem pseudo-druhý řád při všech hodnotách pH, u síry pseudo-první řád při pH 5,5 a 9,5 a pseudo-druhý řád při pH 7,5 a u arsenu pseudo-druhý řád při všech hodnotách pH. Obecně tak lze říci, že pseudo-druhý řád byl více odpovídajícím modelem pro jednotlivé prvky. Z výsledků kompetitivní adsorpce bylo patrné, že u arsenu bylo dosaženo rovnovážného času později než u individuálních kinetických experimentů, u fosforu se tento čas příliš nelišil. Zde byl u arsenu rovněž více odpovídajícím modelem pseudo-druhý řád, naopak u fosforu bylo zjištěno lepší proložení po aplikaci pseudo-prvního řádu, na rozdíl od individuální adsorpce. Rovnovážného času v případě adsorpce síry bylo dosaženo dříve než při individuálním experimentu. Zde v obou případech zůstal model pro individuální a kompetitivní adsorpci totožný. Z hlediska stability bylo zjištěno, že se zvyšujícím se pH bylo uvolněné množství Mg z LDH nižší. Uvolňování během kompetitivního experimentu bylo téměř srovnatelné (nižší pouze v porovnání se sírou). Z hlediska rovnovážných experimentů se nejvíce odpovídající model lišil v závislosti na prvku i hodnotě pH. V případě všech prvků klesalo se zvyšujícím se pH adsorbované množství. Výsledky byly dále porovnány s podobnými studiemi. Je důležité však zmínit, že výsledky mohou být značně variabilní, a to s ohledem na typ LDH, např. poměr dvojmocného a trojmocného kationtu ve vrstvě a typ aniontu v mezivrstevnatém prostoru, ale i na zvolených podmínkách, např. na hodnotě pH (včetně kontroly během adsorpce) nebo i zvolené počáteční koncentraci oxyaniontů.

Lee et al. (2018) ve své práci popisují adsorpční mechanismy arsenu a antimonu na CLDH (tj. tepelně upravené LDH). Přestože v této diplomové práci byla pozornost zaměřena na LDH, jelikož termická úprava materiálu zvyšuje celkové ekonomické náklady na celý proces syntézy, byly získané výsledky srovnány s touto studií z důvodu posouzení vlivu termické úpravy na výslednou adsorpční efektivitu. Kinetické experimenty v této studii byly provedeny při pH 7 a získaná data byla rovněž modelována pomocí pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu. Ve svých výsledcích uvádějí, že arsen dosahoval vyššího adsorbovaného množství (v mg/g), než tomu bylo při všech hodnotách pH v této diplomové práci, a antimon dosahoval až několikanásobně vyššího adsorbovaného množství v porovnání s arsenem. Je však nutné zmínit, že v tomto článku byly zvoleny jiné experimentální podmínky (např. vyšší počáteční koncentrace). Naopak rychlostní konstanty dosahovaly v případě kinetického experimentu arsenu v rámci této diplomové práce vyšších hodnot. Z dat adsorpčních izoterm pro CLDH dosahovaly hodnoty maximální adsorpční kapacity v případě arsenu 102,9 mg/g a v případě antimonu 303,3 mg/g (Langmuirův model). Hodnoty korelačního koeficientu byly u obou modelů u arsenu i antimonu téměř stejné (okolo 0,9), což se téměř nelišilo od výsledků zjištěných v této diplomové práci. Pokud bychom porovnali výsledky pro As v uvedené literatuře, dosahuje adsorbované množství podobných hodnot, což signalizuje pouze nepatrný vliv termické úpravy na adsorpční efektivitu arsenu. Naopak adsorpce antimonu je více závislá na termické úpravě LDH, tímto prvkem se však tato diplomová práce nezabývala.

Yang et al. (2014) popisují ve své práci odstranění fosforečnanu z vodného roztoku pomocí LDH. V této studii byla zkoumána dávka adsorbentu, doba kontaktu, účinek pH, kinetika adsorpce a adsorpční izotermie. Z výsledků bylo patrné, že poměr odstraňování fosforu se během prvních 20 minut zvyšoval a postupně dosáhl rovnováhy asi za 40 minut. V případě výsledků této diplomové práce to bylo o něco dříve, ale doba se příliš nelišila. Účinnost adsorpce v jejich studii byla vyšší než 95%. Výsledky byly následně modelovány pomocí pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu. Korelační koeficient dosahoval hodnot 0,961 u pseudo-prvního a 1,00 u pseudo-druhého řádu, což značilo, že pro jejich zjištěná data byl v případě fosforu více odpovídající model pseudo-druhého řádu (stejně jako v této diplomové práci). Rychlostní konstanty dosahovaly 0,459, což je

s ohledem na experiment v této diplomové práci cca 2x více. Data získaná z výsledků adsorpčních izoterm byla v této studii dále modelována pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu. Adsorbované množství bylo 24,8 mg/g, což signalizovalo výrazně menší adsorbované množství v porovnání s pH 5,5 v rámci této diplomové práce, ale bylo vyšší v porovnání s vyššími hodnotami pH. Hodnoty korelačního koeficientu byly nad 0,98, kdy velmi podobné výsledky byly zjištěny i u experimentů v této diplomové práci. Hodnoty parametru n v uvedené literatuře byly v rozmezí od 1-10, jednalo se tedy rovněž o pozitivní adsorpci.

Luengo et al. (2017) ve své práci popisují kinetické adsorpční experimenty a adsorpční izotermy fosforu s využitím LDH. Kinetika adsorpce byla provedena při pH 5, 7 a 9. Nejrychlejší náběh adsorpce i nejvyšší adsorbované množství byly pozorovány při pH 5, při vyšších hodnotách pH byl již náběh pozvolný, což odpovídá i datům v této diplomové práci. Výsledky kinetických experimentů nebyly modelovány pomocí pseudo-prvního ani pseudo-druhého řádu, ale z kinetických dat při různých koncentracích fosforu a pH 5 byla sestrojena adsorpční izoterma, kdy nejvyšší adsorbované množství fosforečnanu bylo kolem 2,25 mmol g⁻¹ (tj. cca 70 mg/g), kdy v rámci této diplomové práce byla při podobné hodnotě pH pozorována vyšší hodnota.

Iftekhar et al. (2018) ve své práci hodnotí výsledky odstraňování fosforečnanových a síranových iontů ze syntetického roztoku za pomoci LDH. Adsorpce fosforečnanu a síranu byla studována při různých hodnotách pH, aby bylo možné zkoumat vliv pH na adsorpční mechanismus. Výsledky ukázaly, že adsorpční kapacita fosforečnanů a síranů klesá s nárůstem pH, stejně jako v případě všech experimentů v této diplomové práci, a i v uvedených literaturách. Dále bylo zkoumáno uvolněné množství Zn a Al z LDH, které bylo poměrně vysoké při pH 2, naopak při pH 5 a 8 bylo uvolňování Zn i Al v porovnání s pH 2 nízké, což naznačuje, že kyselé pH nemusí být pro využití LDH vhodné. V rámci experimentu v této diplomové práci bylo u fosforu i síry rovněž zjištěno, že se zvyšujícím se pH se uvolňované množství Mg z LDH snižovalo. Dále byla zjištěna kinetická data a následně analyzována pomocí pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu. Korelační koeficient u fosforečnanu i síranu dosahoval vyšších hodnot v případě pseudo-druhého řádu (okolo 0,9), což se shodovalo s výsledky této diplomové práce pro fosfor, avšak, jak již bylo uvedeno, u síry se výsledné modely lišily dle hodnoty

pH. Následně byly modelovány adsorpční izotermy pomocí Freundlichova a Langmuirova modelu, kdy na základě vyšších hodnot korelačního koeficientu byl stanoven Langmuirův model jako více odpovídající, což se s ohledem na výsledky této diplomové práce lišilo pouze u fosforu při pH 5,5, kde lépe odpovídal Freundlichův model (u síry byl při tomto pH rozdíl téměř zanedbatelný). Adsorbované množství v uvedené studii dosahovalo 2,06 mmol/g (tj. cca 64 mg/g) pro fosfor a 1,02 mmol/g (tj. cca 33 mg/g) pro síru, což je méně než maximální množství pro fosfor v této diplomové práci, avšak výrazně více než maximální adsorbované množství síry.

Liu et al. (2014) ve své práci popisují adsorpci síranu z přírodních vod na LDH a CLDH za pomoci adsorpčních experimentů. Za účelem získání podrobnějších informací o adsorpčním mechanismu byl rovněž zkoumán vliv pH. Hodnoty pH v roztoku byly v rozmezí od 3 do 11, přičemž se zvýšením pH se adsorpční kapacita síranu postupně snižovala, stejně jako během experimentu v této diplomové práci. Kinetika adsorpce byla provedena se vzorky CLDH za pomoci tří kinetických modelů (pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu a modelu vnitřní difuze). Hodnoty korelačního koeficientu byly opět okolo 0,9 u pseudo-prvního i pseudo-druhého kinetického řádu. Hodnoty získané v této diplomové práci se příliš nelišily. Výsledky rychlostních konstant dosahovaly v práci Liu et al. (2014) poměrně nízkých hodnot, a to v případě pseudo-prvního (0,066), i v případě pseudo-druhého řádu (0,0002). V naší práci byly zjištěny vyšší hodnoty, pouze při pH 5,5 u pseudo-druhého řádu byly hodnoty téměř stejné. Z výsledků adsorpčních izoterm bylo zjištěno, že více odpovídají Langmuirově modelu, což odpovídalo i výsledkům této diplomové práce, jak již bylo zmíněno výše. Oproti této diplomové práci však bylo v uvedené studii zjištěno významně vyšší adsorbované množství, a to 68 mg/g. Naopak parametr n dosahoval v jejich experimentu hodnoty 11,29, což je naopak více než v případě experimentu v této diplomové práci.

Z výsledků diplomové práce i na základě studované literatury je zřejmé, že využití LDH k zachytu aniontů se jeví jako vhodná metoda s potenciálem pro reálné aplikace. Je však nutné zmínit, že složení LDH má významný vliv na výslednou adsorpční kapacitu arsenu i ostatních prvků a dále je také nutné vždy zohlednit hodnotu pH, jelikož při velmi nízkých hodnotách pH může být prostředí již příliš kyselé, což není vhodné pro využití LDH, jelikož dochází k jejich rozpuštění

(Iftekhar et al., 2018, Wang et al., 2018). Důležité je také zmínit, že ve většině dosavadních studií jsou opomíjeny kompetitivní efekty, které mohou rovněž výrazně ovlivnit adsorpční proces daného prvku. Z tohoto důvodu je i přes relativně rozsáhlé množství studií potřeba provádět další měření a analýzy pro zjištění potřebných výsledků o stabilitě a kompetitivních efektech, aby bylo možné materiály následně plně využít v půdách, vodách a dalších složkách životního prostředí.

5 Závěr

Kovy a metaloidy jsou celosvětově známé rizikové prvky, jejichž dlouhodobé ukládání v půdě (i vodě) může vést k jejich akumulaci, transportu a toxicitě. Je to způsobeno mobilitou a biologickou dostupností. Biologická dostupnost se stále častěji používá jako klíčový indikátor potenciálního rizika, které kontaminující látky představují pro životní prostředí i lidské zdraví, což bylo i náplní teoretické části této diplomové práce. K odstranění kontaminantů z půdy a vody byly doposud převážně využívány konvenční metody jako venting, promývání/praní zemin a další. Důležitou roli však hraje i chemická stabilizace (včetně procesu adsorpce), která umožňuje ekonomické a mnohdy i efektivnější omezení mobility kontaminantů, zvláště těch těžce odbouratelných (např. kovy a metaloidy). V experimentální části diplomové práce byly provedeny kinetické a rovnovážné experimenty fosforu, síry a arsenu (včetně kompetitivních efektů) s využitím podvojných vrstevnatých hydroxidů při různých hodnotách pH. Následně bylo provedeno i modelování získaných dat. Na základě získaných výsledků se podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) jeví jako efektivní materiály, a to převážně vůči arsenu a fosforu. Navíc podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou materiály, které je možné poměrně snadno a ekonomicky syntetizovat. Jejich jedinečná struktura umožňuje i jejich další využití jako aplikace jako materiálů k postupnému uvolňování hnojiv, kdy se mohou z jejich struktury hnojiva postupně uvolňovat a nedochází tak k rychlému vyluhování prvků jako je například fosfor a dusík, do půdy a k následné kontaminaci dalších složek životního prostředí. Důležité je také zmínit, že většina studií zabývajících se LDH je soustředěna na jejich termicky upravené produkty (CLDH), které ale již nejsou tak ekonomicky výhodné. Z tohoto důvodu je potřeba se více zaměřovat i na samotné LDH a jejich následné využití v praxi.

6 Seznam použitých zdrojů a literatury

ADRIANO, D.C., 2001: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals (2nd ed.), Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer, New York.

BENÍCIO, L.P.F., SILVA, R.A., LOPES, J.A., EULÁLIO, D., DOS SANTOS, R.M.M., DE AQUINO, L.A., VERGUTZ, L., NOVAIS, R.F., DA COSTA, L.M., PINTO, F.G., TRONTO, J., 2015: Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture, 39, 1 - 13.

BINNS, W., 1988: Vegetation and Soils, Air Pollution, Acid Rain and the Environment 18, 13 - 21.

BOCLAIR, J.W., BRATERMAN, P.S., 1999: Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts, Chem. Mater. 11, 298 - 302.

BISH, D.L., 1980: Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals, Bulletin de Mineralogie 103, 170 - 175.

BOLAN, N.S., NAIDU, R., SYERS, J.K., TILLMA, R.W., 1999a: Surface charged and solute interactions in soils, Advances in Agronomy 67, 87 - 140.

BOLAN, N.S., ADRIANO, D.C., CURTIN, D., 2003: Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability, Advances in Agronomy 78, 215 - 272.

CAVANI, F., TRIFIRB, F., VACCARI, A., 1991: Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catalysis Today 11, 173 - 301.

COLE, J.C., SMITH, M., PENN, CH.J., CHEARY, B., CONAGHAN, K.J., 2016: Nitrogen, phosphorus, calcium, and magnesium applied individually or as a slow release or controlled release fertilizer increase growth and yield and affect macronutrient and micronutrient concentration and content of field-grown tomato plants, Scientia Horticulturae 211, 420 - 430.

DAS, N.N., KONAR, J., MOHANTA, M.K., SRIVASTAVA, S.C., 2004: Adsorption of Cr (VI) and Se (IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺ - substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer, Journal of Colloid and Interface Science 270, 1 - 8.

DVORSKÝ, J., URBAN, J., 2014: Základy ekologického zemědělství, 2. aktualizované vydání, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno.

DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M.M., 1990: Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Environmental Chemistry, Canada.

IRZ - INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ, 2020: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ (online) [cit.2021.1.13], dostupné z <<https://irz.cz/node/20>>

EVANS, D.G., SLADE, R.C.T., 2006: Structural aspects of layered double hydroxides, New York, 1 - 87.

EVERAERT, M., WARRINNIER, R., BAKEN, S., GUSTAFSSON, J.-P., DE VOS, D., SMOLDERS, E., 2016: Phosphate-Exchanged Mg–Al Layered Double Hydroxides: A New Slow Release Phosphate Fertilizer. ACS Sustainable Chem. Eng. 4, 4280–4287.

FOO, K. Y., HAMEED, B. H., 2010: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 156, 2 - 10.

FUJII, S., SUGIE, Y., KOBUNE, M., TOUNO, A., 1992: Uptakes of Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ on synthetic hydrotalcite in aqueous solution, j. Jpn. Chem. Soc., 1504 - 1507.

GOH, K.H., LIM, T.T., DONG, Z., 2008: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions, Water research 42, 1343 - 1368.

GONZÁLEZ, M.A., PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., 2015: Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors, Chem. Eng. J. 269, 221 - 228.

GUPTA, S. S., BHATTACHARYYA, K. G., 2011: Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. Advances in Colloid and Interface Science 162, 39 - 58.

HARTLEY, W., EDWARDS, R., LEPP, N.W., 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests, Environmental Pollution 131, 495 - 504.

HARTLEY, W., LEPP, N.W., 2008: Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake, Science of The Total Environment, 390, 35 - 44.

HAYNES, R.J., NAIDU, R., 1998: Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions, Nutrient cycling in Agroecosystems 51, 123 - 137.

HEIKE, B.B., 2004: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, Journal of Colloid and Interface Science 277, 1 - 18.

HIBINO, T., 2018: Anion selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density, European Journal of Inorganic Chemistry, 722 - 730.

HUANG, P., CAO, CH., WEI, F., SUN, Y., SONG, W., 2015: MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water, rsc Advances 14, 10 412 - 10 417.

HUDCOVÁ, B., VESELSKÁ, V., FILIP, J., CÍHALOVÁ, S., KOMÁREK, M., 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168, 539 - 548.

HUDCOVÁ, B., VESELSKÁ, V., FILIP, J., CÍHALOVÁ, S., KOMÁREK, M., 2018: Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production* 171, 944 - 953.

HUDCOVÁ, B., VÍTKOVÁ, M., OUŘEDNÍČEK, P., KOMÁREK, M., 2019: Stability and stabilizing efficiency of Mg-Fe layered double hydroxides and mixed oxides in aqueous solutions and soils with elevated As(V), Pb(II) and Zn(II) contents, *Science of The total environment* 648, 1511 - 1519.

IFTEKHAR, S., KÜÇÜK, M.E., SRIVASTEVA, V., REPO, E., SILLANPÄÄ, M., 2018: Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic, *Chemosphere* 209, 470 - 479.

JAKUBÍKOVÁ, B., KOVANDA, F., 2010: Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně, *Chemické listy* 104, 906 - 912.

JOBÁGY, M., REGAZZONI, A.E., 2011: Dissolution of nano-size Mg–Al–Cl hydrotalcite in aqueous media, *Appl. Clay Sci.* 51, 366 - 369.

JOLSTERA, R., GUNNERIUSSON, L., FORSLING, W., 2010: Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science* 342, 493 - 498.

KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96, 611-617.

KANG, D., XIAOLIN, Y., TONG, S., GE, M., ZUO, J., CAO, CH., SONG, W., 2013: Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution, *Chemical engineering Journal* 228, 731 - 740.

KOMÁREK, M., VANĚK, A., ETTLER, V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides, *Environmental pollution*, 172, 9 - 22.

KOMÁREK, M., CHRASTNÝ, V., VÍTKOVÁ, M., TRAKAL, L., 2014: *Practical Environmental Geochemistry*, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.

KOMÁREK, M., KORETSKY, C.M., STEPHEN, K.J., ALESSI, D.S., CHRASTNÝ, V., 2015: Competitive Adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto Nanomaghemite: A Spectroscopic and Modeling Approach, *Environmental Science and Technology* 49, 12 851 - 12 859.

KOPLÍK, R., ČURDOVÁ, E., MESTEK, O., 1997: Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech, *Chemické listy* 91, 38 - 47.

KOZÁK, J., NĚMEČEK, J., MATULA, S., VALLA, M., BORŮVKA, L., 2004: *Pedologie*, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.

KUBAL, M., BURKHARD, J., BŘEZINA, M., 2002: Dekontaminační technologie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (online) [2021.02.05] dostupné z <<http://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/index.html>>

LEE, S.H., KIM, E.Y., PARK, H., YUN, J., KIM, J.G., 2011: In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products, *Geoderma*, 161, 1 - 7.

LEE, S.H., TANAKA, M., TAKAHASHI, Y., KIM, K.W., 2018: Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization, *Chemosphere* 211, 903 - 911.

LELLÁK, J., KUBÍČEK, F., 1991: *Hydrobiologie*, Univerzita Karlova, Praha.

LIANG, X., ZANG, Y., XU, Y., TAN, X., HOU, W., WANG, L., SUN, Y., 2013: Sorption of metal cations on layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433, 122 - 131.

LIU, J., YUE, X., YU, Y., GUO, Y., 2014: Adsorption of sulfate from natural water on calcined Mg-Fe layered double hydroxides, *Desalination and Water Treatment*, 1 - 10.

LONGHURST, J.W.S., 1991: *Acid Deposition: Origin, Impacts and Abatement Strategies*, Springer, New York.

LOUČKA, T., 2014: *Chemie životního prostředí*, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem.

LUENGO, C.V., VOLPE, M.A., AVENA, M.J., 2017: High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4656 - 4662.

MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČÍKOVÁ, G., DLAPA, P., DERCOVÁ, K., 2006: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické listy* 100, 424 - 432.

MARTÍNEZ-VILLEGAS, N., MARTÍNEZ, C.E., 2008: Solid- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multicomponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite, *Environmental Science and Technology*, 42, 2833 - 2838.

MIRETZKY, P., CIRELLI, A.F., 2010: Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments, *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 93 - 115.

MOORE, T.J., RIGHTMIRE, C.M., VEMPATI, R.K., 2000: Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution, *Soil and Sediment Contamination* 9, 375 - 405.

MŠMT ČR - MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY, 2021: Význam půdních mikroorganismů pro produkční a mimoprodukční funkce půdy - Koloběh Živin, Mendelova univerzita v Brně, Brno.

MŽP - MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, © 2008-2020: Definice půdy (online) [cit.2020.12.31], dostupné z <https://www.mzp.cz/cz/definice_pudy>

NEWMAN, S.P., JONES, W., 1998: Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests, *New Journal of Chemistry* 22, 105 - 115.

NOVILLO, C., GUAYA, D., AVENDANO, A.A.-P., ARMIJOS, C., CORTINA, J., COTA, I., 2014: Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions, 138, 72- 79.

PAVLÍKOVÁ, D., PAVLÍK, M., MATĚJŮ, L., BALÍK, J., 2008: Ekotoxikologie, Česká Zemědělská Univerzita v Praze, Praha.

PAVLŮ, L., 2018: Základy pedologie a ochrany půdy, Česká Zemědělská Univerzita v Praze, Praha.

PECHAROVÁ, E., KAŠPAROVÁ, I., HOUDEK, K., 2015: Člověk a Biosféra, Česká Zemědělská univerzita, Praha.

PENG, F., LUO, T., YUAN, Y., 2014: Controllable synthesis of Mg–Fe layered double hydroxide nanoplates with specific Mg/Fe ratios and their effect on adsorption of As(v) from water, *New Journal of Chemistry* 9, 4427 - 4433.

QIAO, D., LIU, H., YU, L., BAO, X., SIMON, G.P., PETINAKIS, E., CHEN, L., 2016: Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer, *Carbohydrate Polymers* 147, 146 - 154.

RAOGADDE, R., LAITINEN, H. A., 1974: Studies of heavy-metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides, *Analytical chemistry*, 46, 2022 - 2026.

RITCHIE, G.S.P., 1989: The chemical behaviour of aluminium, hydrogen and manganese in acid soils, *Soil Acidity and Plant Growth*, New York, 1 - 60.

ROSENDORF, P., FIALA, D., 2011: Metodika vymezení zranitelných oblastí podle eutrofizace vod, Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, Praha.

RUTHVEN, D.M., 198: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Springer, Berlin.

SEIDA, Y., NAKANO, Y., NAKAMURA, Y., 2001: Rapid removal of dilute lead from water by pyroaurite-like compound, *Water Res.* 35, 2341 - 2346.

SHAN, R.R., YAN, L.G., YANG, K., HAO, Y.F., DU, B., 2015: Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg–Al–CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies, *Journal of Hazardous materials* 299, 42 - 49.

SIMONIN, J. P., 2016: On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300, 254 - 563.

SOUDEK, P., VÍCHOVÁ, L., VALENOVÁ, Š., PODLIPNÁ, R., MALÁ, J., VANĚK, T., 2006: Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy* 100, 323 - 329.

SUMNER, M.E., FEY, M.V., NOBLE, A.D., 1991: Nutrient status and toxicity problems in acid soils, *Soil Acidity*, Springer, New York, 149 - 182.

SUN, X., IMAI, T., SEKINE, M., HIGUCHI, T., YAMAMOTO, K., KANNO, A., NAKAZONO, S., 2014: Adsorption of phosphate using calcined Mg 3-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 3623 - 3630.

ŠARAPATKA, B., 1996: *Pedologie*. Univerzita Palackého, Olomouc.

ŠARAPATKA, B., 2014: *Pedologie a ochrana půdy*, Univerzita Palackého, Olomouc.

ŠTĚPÁNKOVÁ, K., ŠIMÁKOVÁ, A., MILDE, D., 2012: Speciace anorganického arsenu v matici živočišného původu metodami SPE-HG-AAS a HPLC-ICP-MS. *Chemické listy* 106, 1061 - 1066.

ŠRÁČEK, O., ZEMAN, J., 2004: *Introduction to environmental hydrogeochemistry*. Masarykova Univerzita v Brně, Brno.

TAUFEROVÁ, A., PETRÁŠOVÁ, M., POKORNÁ, J., TREMLOVÁ, B., BARTL, P., 2014: *Rostlinná produkce*, Veterinární a farmaceutická univerzita, Brno

TRÁVNÍK, K., a kolektiv, 2012: *Metodický návod pro hnojení plodin*, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno.

TURNER, B.F., FEIN, J.B., 2006: Proffit: a program for determining surface protonation constants from titration data, *Computers & Geosciences* 32, 1344 - 1356.

VACCARI, A., 1998: Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41, 53 - 71.

VAN BREEMEN, N., 1991: *Soil acidification and alkalinisation*, Soil acidity, Springer, New York, 1 - 7.

VESELSKÁ, V., FAJGAR, R., ČÍHALOVÁ, S., BOLANZ, R.M., GÖTTLICHER, J., STEININGER, R., SIDDIQUE, J.A., KOMÁREK, M., 2016: Chromate adsorption on selected soil minerals: surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation, *J. Hazard. Mater.* 318, 433 - 442.

WAN, S., WANG, S., LI, Y., GAO, B., 2017: Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides (LDHs), *J. Colloid Interface Sci.* 301, 19 - 26.

WANG, J., ZHANG, T., LI, M., YANG, Y., LU, P., NING, P., WANG, Q., 2018: Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, *Royal society of Chemistry*, 22 694 - 22 709.

WARREN, G.P., ALLOWAY, B.J., 2003: Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil, *Journal of Environmental Quality* 32, 767 - 772.

WARREN, G.P., ALLOWAY, B.J., LEPP, N.W., SINGH, B., BOCHEREAU, F.J.M., PENNY, C., 2003: Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides, *Science of the Total Environment* 311, 19 - 33.

YAN, X.L., LIN, L.Y., LIAO, X.Y., ZHANG, W.B., WEN, Y., 2013: Arsenic stabilization by zero-valent iron, bauxite residue, and zeolite at a contaminated site planting *Panax notoginseng*, *Chemosphere* 93, 661 - 667.

YANG, K., YAN, L.G., YANG, Y.M., YU, S.J., SHAN, R.R., YU, H.Q., ZHU, B.C., DU, B., 2014: Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology* 124, 36 - 42.

7 Seznam obrázků a tabulek

Obr. č. 1: Strukturální vzorec LDH.....	29
Obr. č. 2: Kinetika adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.....	35
Obr. č. 3: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce fosforu při pH 5,5, 7,5 a 9,5.....	35
Obr. č. 4: Kinetika adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.....	37
Obr. č. 5: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce síry při pH 5,5, 7,5 a 9,5.....	37
Obr. č. 6: Kinetika adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5 a 9,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.....	39
Obr. č. 7: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém experimentu adsorpce arsenu při pH 5,5, 7,5 a 9,5.....	39
Obr. č. 8: Kinetika kompetitivní adsorpce arsenu a fosforu na LDH při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.....	41
Obr. č. 9: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém kompetitivním experimentu adsorpce arsenu a fosforu při pH 5,5.....	42
Obr. č. 10: Kinetika adsorpce arsenu a síry na LDH při pH 5,5 modelována pomocí nelineární formy pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) kinetického řádu.....	43

Obr. č. 11: Uvolněné množství Mg z LDH při kinetickém kompetitivním experimentu adsorpce arsenu a síry při pH 5,5.....	44
Obr. č. 12: Adsorpční izotermy fosforu pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.....	45
Obr. č. 13: Adsorpční izotermy síry pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.....	46
Obr. č. 14: Adsorpční izotermy arsenu pro LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5 modelované pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu.....	47
Tab. č. 1: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.....	36
Tab. č. 2: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.....	38
Tab. č. 3: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.....	40
Tab. č. 4: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu a fosforu na LDH při pH 5,5.....	42
Tab. č. 5: Kinetické parametry s využitím nelineární formy modelu pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu na popis dat adsorpce arsenu a síry na LDH při pH 5,5.....	44

Tab. č. 6: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce fosforu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.....45

Tab. č. 7: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce síry na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5.....46

Tab. č. 8: Parametry získané pomocí nelineární formy Langmuirova a Freundlichova modelu popisující rovnovážná data adsorpce arsenu na LDH při pH 5,5, 7,5, 9,5...47