

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

**Hornicko – geologická fakulta**

Institut environmentálního inženýrství

STUDIUM TERMODYNAMIKY A STANOVENÍ JODOVÉHO  
ČÍSLA NÍZKONÁKLADOVÝCH MATERIÁLŮ  
POUŽITELNÝCH JAKO BIOSORBENTY PRO ODSTRANĚNÍ  
Cr (VI)

THERMODYNAMICS STUDY AND DETERMINATION OF  
THE IODINE NUMBER OF LOW COST BIOMATERIALS  
USEFUL AS BIOSORBENTS FOR REMOVAL OF Cr (VI)

diplomová práce

Autor:

Bc. Aleš Božoň

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Ostrava 2014

## Zadání diplomové práce

Student:

**Bc. Aleš Božoň**

Studijní program:

N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor:

3904T005 Environmentální inženýrství

Téma:

Studium termodynamiky a stanovení jodového čísla nízkonákladových materiálů použitelných jako biosorbenty pro odstranění Cr(VI)  
Thermodynamics Study and Determination of the Iodine Number of Low Cost Biomaterials Useful as Biosorbents for Removal of Cr (VI)

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Praktická část
  - 3.1. Metodiky úpravy vzorků
  - 3.2. Metodiky stanovení
  - 3.3. Metodiky hodnocení výsledků
4. Výsledky
5. Diskuse
6. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

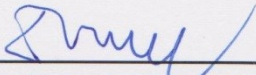
1. Volesky, B.: Biosorption and me. *Water research*, vol. 41, no. 18, 2007,4017-4029 s.
2. Kondapalli Srividya, Kaustubha Mohanty. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by *Catla catla scales*: Equilibrium and Kinetics Studies. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 666–673.
3. Yasmin Khambhaty, Kalpana Mody, Shaik Basha, Bhavanath Jha: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Biosorption of Hexavalent Chromium by Dead Fungal Biomass of Marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 489–495.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

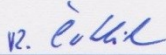
Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2013

Datum odevzdání: 30.04.2014

  
prof. Ing. Vojtech Dimer, CSc.  
vedoucí institutu

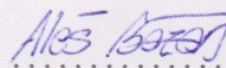


  
prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.  
děkan fakulty

### Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne : 30. 4. 2014



Bc. Aleš Božon

**Poděkování:**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí své diplomové práce Mgr. Evě Pertile, Ph.D. za ochotu, trpělivost a odbornou pomoc, při zpracování této diplomové práce.

Velice rád bych poděkoval své mamince Dagmar Božoňové, která mi umožnila studium a celou dobu studia mě podporovala. Také bych chtěl poděkovat ostatním členům rodiny, kteří mě během studia podporovali.

## ANOTACE

Předložená diplomová práce se zabývá biosorpcí, problematikou chromu, studiem termodynamiky a stanovením jodového čísla u sedmi různých biosorbentů. Jsou to šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*), troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*), slupky ořešáku královského (*Juglans regia*), pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*), vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*), slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*) a pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*). Pro popis termodynamiky biosorpce jsou použity termodynamické parametry: změna entalpie, změna entropie a změna Gibbsovy volné energie. U všech studovaných biosorbentů probíhala biosorpce exotermně, samovolně a spontánně. Fyzikální sorpce se bude pravděpodobně podílet na procesu biosorpce, který většinou probíhal lépe při nízkých teplotách. Tento fakt potvrdily také hodnoty jodových čísel, které dokázaly, že fyzikální adsorpce probíhá u všech biosorbentů, ale nebude pravděpodobně jediným mechanismem biosorpce.

**Klíčová slova:** biosorpce, biosorbent, jodové číslo, Cr (VI), termodynamika, entalpie, entropie, Gibbsova volná energie

## ANNOTATION

The present thesis describes biosorption, the problems of chromium, the study of thermodynamics and determination of iodine number at seven different biosorbents in the cones of the Scots pine (*Pinus sylvestris*), *Fomitopsis pinicola*, walnut shells (*Juglans regia*), stones from peach (*Prunus persica*), a wool of domestic sheep (*Ovis aries aries*), orange peels (*Citrus sinensis*) and apricot stones (*Prunus armeniaca*). To describe the thermodynamics of biosorption are used thermodynamic parameters to describe the change of enthalpy, entropy change and the change in Gibbs free energy. The response process for all the biosorbents was exothermic and spontaneous. Physical adsorption is likely to be the biosorption process, is usually conducted at low temperatures better. This fact was also confirmed by the values of iodine numbers which have shown that physical adsorption occurs in all biosorbents but probably will not be the only mechanism for biosorption.

**Keywords:** biosorption, biosorbent, iodine number, hexavalent chromium, thermodynamics, enthalpy, entropy, Gibbs free energy

## OBSAH

1	Úvod a cíle diplomové práce .....	1
2	Současný stav řešené problematiky .....	3
3	Chrom .....	7
3.1	Chrom ve vodním prostředí .....	9
4	Biosorpce .....	10
4.1	Mechanismy biosorpce .....	11
4.2	Faktory ovlivňující biosorpci .....	14
4.3	Studium adsorpční rovnováhy .....	18
5	Jodové číslo.....	20
6	Zvolené biosorbenty .....	22
6.1	Troudnatec pásovaný ( <i>Fomitopsis pinicola</i> ).....	22
6.2	Slupky ořešáku královského ( <i>Juglans regia</i> ).....	23
6.3	Pecky meruňky obecné ( <i>Prunus armeniaca</i> ).....	23
6.4	Vlna ovce domácí ( <i>Ovis aries aries</i> ) .....	24
6.5	Šišky borovice lesní ( <i>Pinus sylvestris</i> ) .....	25
6.6	Slupky pomerančovníku pravého ( <i>Citrus sinensis</i> ).....	26
6.7	Pecky broskvoně obecné ( <i>Prunus persica</i> ).....	26
7	Praktická část .....	27
7.1	Metodika úpravy vzorků .....	28
7.2	Metodika stanovení jodového čísla.....	30
7.3	Metodika studia termodynamických parametrů .....	32
7.4	Metodika stanovení Cr (VI) .....	34
7.5	Metodiky hodnocení výsledků.....	35
8	Výsledky a diskuse .....	36
8.1	Jodové číslo.....	36
8.2	Termodynamika .....	39
9	Závěr .....	47
	Zdroje.....	49
	Seznam obrázků.....	68
	Seznam tabulek.....	69

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$\mu\text{g l}^{-1}$	mikrogramy na litr
$c_f$	výstupní (rovnovážná) koncentrace kovu
$c_i$	vstupní koncentrace kovu
Cr (III)	kation chromu ve třetím oxidačním stupni
Cr (VI)	kation chromu v šestém oxidačním stupni
$c_s$	koncentrace biosorbentu
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí - Environmental Protection Agency
$\text{g l}^{-1}$	gram na litr
$\text{g m}^2$	gram na metr čtverečný
g	gram
HCl	kyselina chlorovodíková
hm.	hmotnostní
$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	joule na mol a kelvin
K	kelvin
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	dichroman draselný
$\text{kJ mol}^{-1}$	kilojoule na mol
kJ	kilojoule
ln	přirozený logaritmus
log	dekadický logaritmus
$\text{mg g}^{-1}$	miligram na gram
$\text{mg kg}^{-1}$	miligram na kilogram
$\text{mg l}^{-1}$	miligram na litr
nm	nanometry
$\text{nm}^2$	nanometr čtverečný
p.a.	pro analýzu, označení chemikálie pro analytické účely
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
$q$	adsorpční kapacita
$q_{max}$	maximální adsorpční kapacita
t	tuny
T	termodynamická teplota
WHO	Světová zdravotnická organizace - World Health Organization

## DEFINICE ZÁKLADNÍCH POJMŮ

Adsorbát	látku, která se adsorbuje.
Adsorbent	pevná látka, která je schopna vázat různou silou látky z roztoku.
Adsorpce	poutání různých látek na povrch koloidní fáze.
Adsorpční kapacita	množství kovu v miligramech, které se adsorbuje na gram suchého sorbentu.
Adsorpční rovnováha	stav, který nastane při rozdělení látky mezi kapalnou a pevnou fází.
Afinita	schopnost chemicky se slučovat s jinými látkami.
Biomasa	souhrn látek tvořící těla všech organismů.
Biomateriál	materiál biologického původu.
Biosorbent	adsorbent biologického původu.
Biosorpce	proces odstraňování látek z roztoku pomocí biosorbentu.
Desorpce	opak adsorpce, uvolnění látek zpět do roztoku.
Entalpie	veličina, která vyjadřuje tepelnou energii uloženou v jednotkovém množství látky.
Entropie	veličina, která vyjadřuje míru neuspořádanosti systému.
Gibbsova energie	veličina, která popisuje chemické děje za konstantního tlaku, konstantní teploty a konstantního objemu.
Jodové číslo	udává množství jodu v miligramech, které se naváže na 1 g látky.
Kontaktní doba	čas, po který je v kontaktu adsorbent a adsorbát.
Ligand	atom, ion nebo molekula, která poskytuje jeden nebo více elektronových párů centrálnímu atomu.
Termodynamika	zkoumání zákonitostí, jimiž se řídí tepelné děje v látkách.



## 1 ÚVOD A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

V posledních letech v důsledku urbanizace a industrializace roste množství kovů vypouštěných do životního prostředí, hlavně do odpadních vod, které pocházejí většinou z průmyslové činnosti, jako jsou metalurgie, pokovování, výroba železa a oceli, výroba pesticidů a hnojiv, výroba energie, kožedělnictví a výroba elektrospotřebičů. Vnášení kovů do životního prostředí může představovat vážné zdravotní a environmentální riziko. [9, 49, 117, 148, 155]

Většina iontů kovů se v přírodě vyskytuje přirozeně, a některé ionty kovů jsou pro metabolismus živočichů a rostlin nepostradatelné. I přes tento fakt mohou ve zvýšených koncentracích působit toxicky. Odstraňování kovů ze životního prostředí je velmi náročné. Vždy by měla být na prvním místě prevence než nákladné sanace znečištěných území, a proto je důležité se zaměřit hlavně na zdroje emisí, které mohou zlepšením nebo zefektivněním výrobního a čistícího procesu snížit emise kovů nebo úplně zamezit vypouštění kovů do životního prostředí. [6, 173, 187]

Jedním z kovů, který může způsobit škody v životním prostředí je chrom, zvláště jeho šestý oxidační stupeň. Tento ion má mutagenní a karcinogenní vlastnosti. Využívá se v mnoha odvětvích průmyslové činnosti, které zahrnují výrobu barev a pigmentů, v chemické výrobě i metalurgické činnosti. Je také součástí mnoha slitin. V důsledku široké možnosti využití se ionty tohoto kovu dostávají ve zvýšených koncentracích do životního prostředí. Nebezpečnost Cr (VI) spočívá i v jeho mobilitě, ať už se dostává do ovzduší nebo do půd, většinou skončí ve vodách, protože je ve vodě dobře rozpustný. [35, 60, 179]

Nejlepším způsobem jak se s touto problematikou vypořádat je zamezit únikům, anebo předcházet vzniku těchto odpadních vod, jejichž původcem je většinou průmyslový sektor. S rostoucím množstvím znečišťujících látek se hledají různé metody čištění odpadních vod, které by byly efektivní a ekonomické. Jednou z těchto metod by mohla být právě biosorpce, jejíž výzkum probíhá několik desítek let.

Ve své diplomové práci se zabývám studiem použitelnosti zvolených biosorbentů k odstranění Cr (VI) z vodného roztoku, kterými jsou šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*), troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*), slupky ořešáku

královského (*Juglans regia*), pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*), vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*), slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*) a pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*).

Budu se věnovat popisu mechanismu biosorpce u zvolených biosorbentů a zaměřím se také na určení jejich jodového čísla a zjištění hodnot termodynamických parametrů, pomocí kterých zjistím, zda biosorpce probíhá lépe při nízkých nebo vysokých teplotách a zda bude probíhat na základě fyzikální sorpce nebo chemisorpce.

Jednotlivé cíle diplomové práce lze shrnout do několika následujících bodů:

- Rešeršně zpracovat problematiku Cr (VI) a jeho chování ve vodním prostředí.
- Seznámit se s procesem biosorpce, popsat její mechanismy a faktory, které ji ovlivňují.
- Vyhledat a popsat způsob stanovení jodového čísla a termodynamických parametrů.
- Mechanicky, tepelně a chemicky upravit zvolené biosorbenty.
- Stanovit jodové číslo jednotlivých biosorbentů.
- Vypočítat termodynamické parametry pro vybrané biosorbenty.
- Vyhodnotit výsledky.

## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V současnosti se odpadní vody znečištěné kovy čistí technologiemi, které jsou založeny na fyzikálních, chemických, fyzikálně-chemických, případně biologických procesech. Mezi běžně používané metody čištění odpadních vod patří: sedimentace, filtrace, odstředování, odpařování, vzplývání, flotace, extrakce, neutralizace kyselin a zásad, koagulace, srážení, magnetická separace, membránová separace, adsorpce nebo absorpce, iontová výměna, nebo používání bakterií za aerobních nebo anaerobních podmínek. [1, 35, 82, 174, 186]

Běžně používané technologie pro čištění odpadních vod a biotechnologické metody se od sebe liší použitými vstupními materiály a zařízeními, působením na životní prostředí, mají rozdílnou časovou a finanční náročnost a v neposlední řadě různou efektivitou procesu odstraňování kovů z odpadních vod. Velkou nevýhodou běžných, komerčních technologií mohou být vysoké provozní náklady a vznik velkého množství odpadů, které jsou ve formě toxických kalů, se kterými se musí nakládat jako s nebezpečným odpadem. Tento nebezpečný odpad může zvýšit finanční náklady celého procesu čištění odpadních vod, protože jeho likvidace je zpoplatněna. Tyto kaly se odstraňují buď ve spalovnách nebezpečného odpadu, nebo se trvale ukládají na skládky. [32, 82, 132, 148, 163]

Biologické čištění probíhá vždy až po předčištění fyzikální nebo chemickou metodou. Biologické metody mají různou efektivitu, jsou velmi ekonomicky a také technologicky náročné. V poslední době se proto hledají a zavádějí co nejlevnější prostředky, které jsou efektivní a mají minimální negativní vliv na životní prostředí. [17, 170, 173]

Biologické procesy neboli biotechnologie jsou technologie, které využívají schopnosti živé i neživé hmoty organismu pohlcovat ionty kovů. Mezi biotechnologie mimo jiné patří i biosorpce. Její mechanismus je založen na fyzikálně-chemických interakcích mezi funkčními skupinami buněčné stěny a kovem. Tento proces je poměrně rychlý s možností zpětného získání kovu zpět z biosorbentu desorpcí. Navíc při procesu biosorpce nedochází ke štěpení kovů. Mezi další výhody biosorpce patří nízké náklady, použití běžně dostupných materiálů, vysoká účinnost a možnost regenerace biosorbentu. [24, 54, 155, 169]

Přehled nejčastěji používaných metod k čištění vod. Jejich výhody a nevýhody jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 1).

**Tabulka 1: Příklady metod čištění vod a jejich hodnocení [173]**

<b>Metoda</b>	<b>Zápory</b>	<b>Klady</b>
<b>Chemické srážení a filtrace</b>	Pro vysoké koncentrace	Jednoduchá
	Obtížná separace	Levná
	Neefektivní	
	Vznik kalů	
<b>Chemická oxidace a redukce</b>	Náročné na podmínky	Mineralizace
	Potřeba chemikálií	
	Pomalá	
<b>Elektrochemická úprava</b>	Pro vysoké koncentrace	Obnova kovů
	Drahá	
<b>Reversní osmóza</b>	Velikost membrán	Čisté odpadní vody
	Vysoké tlaky	
	Drahá	
<b>Iontová výměna</b>	Citlivá na jiné částice	Čisté odpadní vody
	Drahá	Efektivní
<b>Adsorpce</b>	Nevhodná pro kovy	Běžné materiály
		Sorbenty (uhlí)
<b>Odpařování</b>	Energeticky náročná	Čisté odpadní vody
	Vznik kalů	
	Drahá	

Průkopníky, kteří se zabývali biosorpcí, byli Adams a Holmes ve své práci z roku 1935, kdy pomocí kůry akátu, kterou použili jako biosorbent odstranili vápník a hořčík. [3, 90, 155] Roku 1948 Rothstein a kolektiv zjistili, že uran je zachycován na buněčné stěně kvasinek neznámými skupinami ve formě komplexu. V sedmdesátých letech minulého století se začaly objevovat nové možnosti odstranění kovů z odpadní vody, které přiměly vědce k hledání nových nenáročných a levných technologií, založených na využívání přírodních materiálů. [155, 165, 171]

V devadesátých letech došlo k prudkému rozvoji ve výzkumu biosorpce. Pro tyto účely se začaly využívat různé organismy, jejich části nebo produkty jejich metabolismu. Došlo k dalšímu rozšíření výzkumu, protože se začaly využívat výpočetní technologie a byly aplikovány i první matematické modely pro objasnění mechanismu biosorpce. Největším průkopníkem ve výzkumu biosorpce je nepochybně profesor Bohumil Volesky z McGill Univerzity v Montrealu v Kanadě, který má zapsáno patnáct patentů, například

patent číslo 4769223 biosorpce zlata a patent číslo 4320093 separace uranu pomocí biosorpce. [76, 93, 155, 174, 175]

V následující tabulce (Tabulka 2) je uveden přehled biosorbentů, zařazení do třídy biomasy a jejich nejvyšší doposud změřená schopnost zachycení kovů ( $q_{max}$  označuje maximální adsorpční kapacitu).

Tabulka 2: Příklady biosorbentů pro sorpci Cr (VI).

Biosorbent	Třída biomasy	$q_{max}$ mg l <sup>-1</sup>	Zdroje
<i>Candida tropicalis</i>	kvasinky	4,6	174
<i>Bacillus</i>	bakterie	60,0	174
<i>Lyngbya putealis</i>	bakterie	7,7	84
<i>Streptomyces nouresei</i>	bakterie	1,8	174
<i>Agaricus bisporus</i>	houby	8,0	51
<i>Aspergillus niger</i>	houby	20,9	82, 110
<i>Aspergillus sydoni</i>	houby	9,1	92
<i>Lentinus sajor-caju</i>	houby	22,1	20
<i>Neurospora crassa</i>	houby	15,9	160
<i>Penicilium chrysogenum</i>	houby	0,3	174
<i>Rhizopus arrhizus</i>	houby	31,0	161, 174
<i>Rhizopus arrhizus</i>	houby	24,0	131
Troudinatec pásovaný	houby	27,0	117
Kůra pomerančovníku	odpadní biomasa	5,0	88
Lusky fazolu zahradního	odpadní biomasa	4,5	130
Odpad z výroby olivového oleje	odpadní biomasa	12,2	104
Pecky broskví	odpadní biomasa	1,4 (2,0)	2, 30
Pecky meruňek	odpadní biomasa	1,9	159
Pecky švestky domácí	odpadní biomasa	1,9	74
Slupky ořešáku	odpadní biomasa	1,5 (2,9)	31, 32
Šišky borovice lesní	odpadní biomasa	4,1	89
Štěpka ořešáku královského	odpadní biomasa	3,0	152

Výzkum biosorpce probíhá i na Institutu environmentálního inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava a je zaměřen především na využití odpadního materiálu ze zemědělské prvovýroby pro odstranění Cr (VI) z vodního prostředí. V minulých letech probíhal výzkum některých odpadních materiálů, jako jsou například: slupky ořešáku královského (*Juglans regia*) [31, 32], troudinatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*) [117], pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*) [159], pecky švestky domácí (*Prunus domestica*) [74], šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*) [89], štěpka ořešáku královského (*Juglans regia*) [152], lusky fazolu zahradního (*Phaseolus vulgaris*) [130],

pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*) [2, 30] a kůry pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*) [88].

Volba materiálu, který by bylo možno použít jako biosorbent je velmi náročná. Materiál musí být dostupný za zanedbatelnou cenu nebo zdarma, ve velkém množství, musí mít dobré sorpční vlastnosti a někdy se klade důraz i na možnost znovuzískání prvku. V některých případech se zkoumá i schopnost biosorpce radioaktivních nebo organických látek z odpadních vod. [50, 127, 174, 177]

Použití biosorpce je velmi výhodné pro odstranění toxických kovů při čištění odpadních vod. Při vhodném použití biosorpce a správně zvoleném biosorbentu, mohou být odpadní vody vyčištěny skoro až na jakost pitné vody, protože některé biosorbenty jsou schopny snížit koncentraci toxických kovů z původních  $100 \text{ mg l}^{-1}$  až na výslednou koncentraci méně než  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ . [62, 109, 172]

Vzhledem k tomu, že biosorpce vykazuje za určitých podmínek vysokou účinnost a je finančně nenáročná, může být vhodnou metodou pro odstraňování kovů z vodných roztoků. [55, 155, 162] „*Jedná se o progresivní technologii v oblasti environmentální chemie a čištění odpadních vod a to nejen od těžkých kovů, ale také například od metaloidů či radionuklidů*“ [174].

### 3 CHROM

Chrom je chemický prvek, který je lesklý, bílý, křehký a tvrdý. Za běžných podmínek je stálý. Z kovů je nejtvrdší, na Mohsově stupnici dosahuje tvrdosti 8,5. Čistý chrom je rozpustný pouze v HCl, nerozpouští se ani v lučavce královské. Odolnost chromu je způsobena vrstvou oxidu chromitého ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), který vzniká na povrchu kovu. Průměrný obsah chromu v zemské kůře je  $102 \text{ mg kg}^{-1}$  v mořské vodě  $0,03 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ . Chrom, vyskytující se v přírodě, je směsí čtyř stabilních izotopů, izotop  $^{52}\text{Cr}$  má nejvyšší podíl 83,8 %. [51, 98, 126, 129, 155]

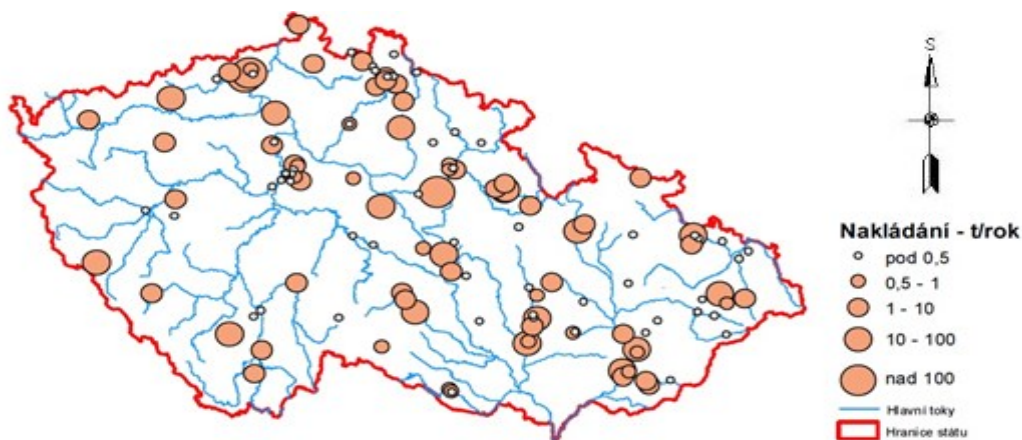
V přírodě se chrom vyskytuje nejčastěji v rudách chromit ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ). Z minerálů má nejvyšší obsah chromu (87,47 %) vzácný minerál ferchromid ( $\text{Cr}_3\text{Fe}_{0,4}$ ). Další minerály s obsahem chromu jsou například brezinait ( $\text{Cr}_3\text{S}_4$ ), carlsbergit ( $\text{CrN}$ ), uvarovit ( $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), tongbait ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), tarapacait ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) a mnoho dalších. Občas ho lze nalézt jako ryzí Cr. [87, 96, 168]

Některé chromany a dichromany se používají jako oxidační činidla. Chroman draselný ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) slouží při výrobě detekčních trubiček pro test alkoholu v dechu. Chromité soli se využívají při zpracování kůží. Dichroman amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) a trichroman amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ) se používají v pyrotechnice, chlorid chromylu ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) ve směsi s různými látkami může zajistit barevné pyrotechnické efekty. [56, 139, 166, 167]

Chrom se využívá také v metalurgii. Obsah chromu v oceli ovlivňuje tvrdost, žáruvzdornost a odolnost proti korozi a používá se proto při povrchové úpravě kovů. Oxid chromitý ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se používá pro výrobu zeleného pigmentu, který se využívá pro tisk bankovek. Používá se jako katalyzátor pro různé chemické výroby, například při výrobě methylalkoholu. [67, 72, 78, 82, 108]

Podle státní evidence, vycházející z § 22 zákona 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon) ve znění pozdějších předpisů [37], jsou v České republice evidovány dva podniky vyrábějící a tři dovážející sloučeniny chromu. Podle evidence vedené v registru průmyslových zdrojů znečištění, nakládá se sloučeninami chromu téměř dvě stě podniků, s výjimkou obchodních společností a společností používajících chrom jako konstrukční materiál. Přehled výrob nebo nakládání s chromem a jeho sloučeninami ve vybraných odvětvích průmyslu České republiky je uveden na následující mapě (Obrázek 1). Vzhledem k nedostupnosti podkladů

nemůžu bohužel uvést mapku novější než deset let, ale i tato mapa dokáže znázornit, že používání chromu je v České republice plošnou záležitostí. [129, 136, 168]



**Obrázek 1: Mapa výroby a nakládání s chromem v průmyslu v ČR 2003 [136]**

Sloučeniny Cr (VI), které jsou rozpustné ve vodě, patří mezi toxické látky a řadí se mezi karcinogeny. [73, 126, 155] Cr (VI) je velmi toxický pro vodní organismy. Podle přílohy 1 zákona č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) ve znění pozdějších předpisů [36], jsou chrom a jeho sloučeniny charakterizovány jako nebezpečné látky. Atmosférickou depozicí je chrom transportován do všech ostatních složek životního prostředí. Chrom se dostává do ovzduší při spalování fosilních paliv, společně s prachovými částicemi, většinou ve stavu Cr (III). Zdroji chromu jsou cementárny, spalovny odpadů, spaliny z automobilů s katalyzátorem, emise z chladících věží, které používají sloučeniny chromu proti korozi. [20, 72, 136, 167]

Ze špatně zabezpečených skládek může unikat do půdy a podzemní vody. Těmito odpady mohou být komunální odpad, odpadní kaly, odpady z povrchové úpravy kovů a zpracování chromu. Veškerý chrom přírodního původu se vyskytuje ve třetím oxidačním stupni jako Cr (III). [23, 45, 96, 98]

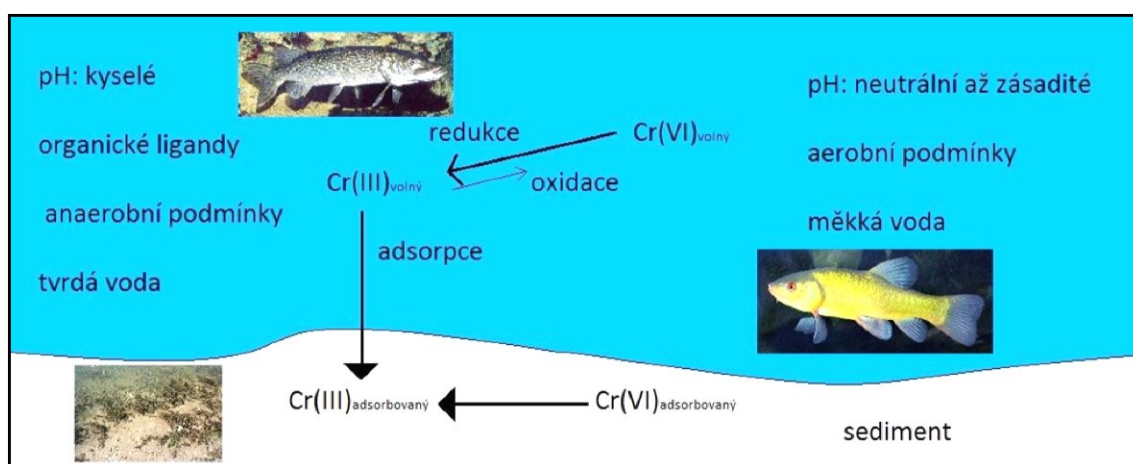
Nejstabilnější formy chromu jsou Cr (III) a Cr (VI). Na rozdíl od Cr (III) se Cr (VI) vyskytuje ve formě záporně nabitých komplexů, proto se nesorbuje na půdní částice a je mnohem mobilnější. V anaerobním prostředí a v přítomnosti organické hmoty se Cr (VI) rychle redukuje na Cr (III). Proto nebezpečí, které spočívá ve vysokých koncentracích Cr (VI) hrozí pouze v bezprostřední blízkosti zdroje znečištění. Pokud nejsou přítomné látky, které může oxidovat, je Cr (VI) stabilní za aerobních podmínek dlouhou dobu. Ani Cr (III), ani Cr (VI) se nehromadí v potravních řetězcích. [3, 72, 73, 82, 97]



### 3.1 Chrom ve vodním prostředí

Rozdíl v oxidačním stavu chromu ovlivňuje jeho toxicitu a chemické vlastnosti ve vodě. Z tohoto důvodu je Cr (III) přibližně třístokrát méně toxický než forma v šestém oxidačním stupni. Cr (VI) je podle seznamu vedeného EPA, jedním ze sto dvaceti devíti nejdůležitějších znečišťujících látek. Cr (VI) je karcinogenní, mutagenní a může způsobit poškození ledvin, plic a vyvolat vředy na kůži. Podle WHO je maximální přípustný limit pro pitné vody pro celkový chrom  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ . [18, 35, 60]

Ve vodním prostředí se chrom může vyskytovat pouze ve dvou oxidačních stupních a to ve třetím jako Cr (III) a v šestém jako Cr (VI). Jednoduché schéma mechanismu chování iontů chromu ve vodním prostředí, za různých podmínek, je znázorněno níže na obrázku (Obrázek 2). [71, 81, 83, 179]



Obrázek 2: Chování chromu ve vodním prostředí, převzato a upraveno [24, 34]

Cr (III) tvoří rozpuštěné hydroxokomplexy  $[\text{CrOH}]^{2+}$  až  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . V této formě může existovat pouze v kyselém prostředí při hodnotě pH pod 3,5. Cr (VI) má také velké kompletační schopnosti a tvoří ligandy například se sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fluoridy ( $\text{F}^-$ ), amoniakem ( $\text{NH}_3$ ) a kyanidy ( $\text{CN}^-$ ). Vyskytuje se ve formě chromanu ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), hydrogenchromanu ( $\text{HCrO}_4^-$ ) a v průmyslových odpadech také dichromanu ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Podléhá snadno hydrolýze za vzniku hydroxidu chromitého ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), který určuje rozpustnost Cr (III). Sloučeniny Cr (VI) jsou většinou dobře rozpustné ve vodě. Výjimku tvoří pouze chroman olovnatý ( $\text{PbCrO}_4$ ), chroman stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) a chroman barnatý ( $\text{BaCrO}_4$ ). Pokud je tedy zapotřebí odstranit z vody Cr (VI), musí se nejprve redukovat na Cr (III), to se v praxi provádí železnatými solemi. [12, 95, 129]

## 4 BIOSORPCE

Proces biosorpce je definován jako schopnost neaktivní části buněk nebo mrtvé biomasy vázat a tím snižovat koncentraci určitých kovů i z velmi zředěných roztoků. Biosorpce je tedy biochemický proces odstraňování kovů z roztoků. [6, 25, 55, 172]

Biomateriál se skládá z mnoha chemických látek s odlišnými chemickými skupinami. Buněčnou stěnu tvoří hlavně polysacharidy, lipidy a proteiny, což rozpuštěným iontům kovu poskytuje více vazebných možností. Přehled hlavních vazebných skupin, které se uplatňují při biosorpci kovů z roztoků, jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3). [100, 112, 140, 185]

**Tabulka 3: Hlavní vazebné skupiny vhodné pro biosorpci [31, 65, 172]**

Funkční skupina	Strukturní vzorec	pKa	PTKZ	Vazebný atom	Výskyt v biomolekulách
Hydroxylová		9,5-13	Silný	O	polysacharidy, aminokyseliny
Karboxylová		-	Silný	O	peptidová vazba
Karboxylová		1,7-4,7	Silný	O	aminokyseliny, kyselina močová
Sulfanylová		3,8-8,1	Slabý	S	aminokyseliny
Sulfonátová		1,3	Silný	O	sulfonáty polysacharidů
Sulfidová		-	Slabý	S	aminokyseliny
Aminová		8-11	Střední	N	chitosan, aminokyseliny
Sekundární aminová		13	Střední	N	peptidoglykan, peptidová vazba
Amidová		-	Střední	N	aminokyseliny
Iminová		11,6-12,6	Střední	N	aminokyseliny
Imidazolová		6	Slabý	N	aminokyseliny
Fosforitanová		0,9-2,1 6,1-6,8	Silný	O	fosfolipidy
Fosfodiesterová		1,5	Silný	O	liposacharidy

**Vysvětlivky:** R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – obecně organická skupina; pK<sub>a</sub> - disociační konstanta kyseliny; PTKZ - Pearsonova teorie kyselin a zásad [31, 65, 172]

**Bioakumulace** může probíhat pouze u živých buněk, protože je závislá na jejich metabolismu a na látkové výměně kovu přes buněčnou membránu dovnitř buňky. [12, 174, 182]

**Biosorpce** je na rozdíl od bioakumulace pasivní proces fyzikálně-chemické sorpce funkčními skupinami většinou na povrch buněčné stěny, proto není závislý na metabolismu buňky. Předpona bio- znamená, že působí stejně jako iontoměniče, ale jsou biologického původu, protože se při odstraňování kovů z roztoků používá biomateriál. [55, 91, 134, 140, 182, 185]

#### 4.1 Mechanismy biosorpce

Jak již bylo uvedeno, biosorpce nezávisí na metabolismu buňky, ale probíhá na základě fyzikálně-chemických interakcí mezi kovem a funkčními vazebnými skupinami buněčné stěny, kterou tvoří polysacharidy, lipidy a proteiny. Tyto funkční skupiny poskytují kovům mnoho vazebných míst. Vazba iontů kovu je poměrně rychlá a je převážně reversibilní, tedy vratná. [57, 77, 118, 133]

Mechanismus biosorpce se zakládá především na iontové výměně. Narušení iontových vazeb může významně ovlivnit biosorpci kovu. Z procesů, které mohou probíhat na povrchu biosorbentu při úpravě a čištění odpadní vody, má největší význam iontová výměna. Biosorpci nelze vysvětlit pouze jedním sorpčním modelem, protože se na sorpci podílí více vazebných mechanismů jako například:

- fyzikální adsorpce,
- iontová výměna:
  - jednoduchá iontová adsorpce,
  - výměnná adsorpce,
- komplexace. [21, 129]

**Fyzikální adsorpce** probíhá, když se molekuly k povrchu pevné látky vážou pomocí van der Waalsových sil, které působí mezi všemi částicemi. Fyzikální adsorpce probíhá na celém povrchu látky, za poměrně nízkých teplot a vydává tepelnou energii (asi desítky kJ). Může docházet k tvorbě více vrstev, v závislosti na velikosti sil a objemu pórů. Pokud probíhá vícevrstevná adsorpce, může být dosaženo velké adsorpční kapacity. [32, 77, 129]

**Iontovou výměnu** lze členit na jednoduchou iontovou adsorpci, kdy jsou molekuly k povrchu poutány buď fyzikálními van der Walsovými silami, nebo chemickými vazbami při iontové výměnné adsorpci. Při jednoduché iontové adsorpci se upřednostňuje jeden druh iontů a adsorbent může získat příslušný náboj. Nejdříve se sorbují ionty, které:

- mají vyšší nábojové číslo;
- dosahují větší hustoty náboje;
- jsou součástí krystalové mřížky adsorbentu;
- jsou chemicky podobné iontům krystalové mřížky;
- mohou tvořit s některým iontem málo disociovanou sloučeninu;
- mohou tvořit s některým iontem mřížky málo rozpustnou sloučeninu.

V případě, že tyto podmínky splňuje více iontů, přednostně se sorbuje vždy ten, který je zastoupen ve vyšší koncentraci. Sekundární část je tvořena opačně nabitými ionty, v důsledku tohoto jevu vzniká elektrická dvojvrstva. V sekundární části se nejdříve sorbují ionty, které mají vyšší nábojové číslo a ty, které mohou s ionty z první vrstvy tvořit málo rozpustné a málo disociované sloučeniny. [8, 42, 174]

V případě výměnné adsorpce se vyměňují ionty krystalové mřížky s ionty kapalné fáze. U látek s kompaktní krystalovou strukturou probíhá výměna pouze na povrchu. Při použití iontoměničů mohou ionty pronikat i do nitra částice, kde se mohou výměny účastnit i ionty tvořící krystalovou mřížku. Iontová výměna na povrchu biomateriálu, využívá vlastnosti polysacharidů buněčné stěny vyměňovat ionty. [101, 149, 174] Model iontové výměny lze popsat následovně viz rovnice (1):



kde  $B$  je vazebné místo, které je obsazeno protonem  $H^+$  a může se zapojit do iontové výměny s kationem kovu  $M^+$ . [32, 129, 138, 146, 174]

**Komplexace** je proces, při kterém tvoří jednoduché ionty a povrchové skupiny hydratovaného oxidu komplexy. Jde o koordinační elektrostatickou reakci. Při nízkých hodnotách pH v prostředí, převažuje na povrchu hydratovaného oxidu kladný náboj, proto se přednostně vyměňují anionty za  $OH^-$ , které se uvolňují do prostředí. V opačném případě, při vyšších hodnotách pH v prostředí, převažuje na povrchu hydratovaného oxidu záporný náboj, proto povrch přednostně vyměňuje kationty za  $H^+$ , které se uvolňují

do prostředí. Změnou hodnot pH nebo přidávkem různých iontů, lze měnit náboj na povrchu částice. Nelze ale tvrdit, že v určitém rozmezí hodnot pH, se vyměňují striktně jen anionty nebo kationty. Je to z toho důvodu, že všechny funkční hydroxylové skupiny nejsou rovnocenné. [21, 125, 129, 151] Komplexace je relativně pomalá, zvláště pak při nižších teplotách. K tvorbě vazby dochází v aktivních centrech, jsou to místa s vyšší energií, která je potřebná pro tvorbu vazby. V důsledku tohoto jevu se může na povrchu sorbovat jen jedna vrstva. Adsorpční tepla jsou řádově rovná teplotám reakčním, tedy desítkám, až stovkám kJ. Při vzniku dalších vrstev, jsou vázány pouze fyzikálními silami. [14, 129, 147]

Mezi nejdůležitější vlastnosti biosorbentu patří schopnost vázat ionty kovů a udržet je v pevné fázi. Pro popis této vlastnosti se používá adsorpce kovu, která je určena množstvím kovu vázaného na hmotnost biosorbentu. Adsorpci kovu lze vypočítat podle následujícího vztahu viz rovnice (2):

$$q = \frac{V \cdot (c_i - c_f)}{S} \quad (2)$$

kde je  $q$  adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  je objem modelového roztoku chromu (ml),  $c_i$  a  $c_f$  jsou počáteční a rovnovážné (výstupní) koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ) a  $S$  je množství sorbentu přidaného do roztoku (g).

Adsorpční kapacita  $q$  může být vyjádřena v různých jednotkách, v závislosti na účelu nebo dalším použití. Pro praktické účely hodnocení a pro účely výzkumu, které se zabývají procesem hmotnostní bilance, je zvykem používat suchou hmotnost biosorbentu ( $\text{mg g}^{-1}$ ). V některých případech, zvláště pak při použití reaktoru o určitém objemu, může být  $q$  vyjádřeno v přepočtu na objem ( $\text{mg l}^{-1}$ ). Při použití objemu může pórovitost, představovat velkou komplikaci v kvantitativním srovnání výkonu biosorpce. Pouze, když se zkoumá stechiometrie procesu a funkční skupiny biosorbentu nebo mechanismus vazby kovu, může být užitečně vyjádřit  $q$  v molární množství, jednotce hmotnosti nebo objemu biosorbentu ( $\text{mmol g}^{-1}$  nebo  $\text{mmol l}^{-1}$ ) Všechny tyto jednotky lze poměrně snadno vzájemně přepočítat. Jediný problém může nastat s výkladem při použití vlhké hmotnosti. Suchá hmotnost je preferována oproti použití vlhké hmotnosti. Za předpokladu, že je uveden přepočet z mokré hmotnosti na suchou hmotnost, neměl by nastat problém se srovnáním adsorpční kapacity. Nevýhodou některý druhů biomateriálu je, že si mohou zachovat různé obsahy vlhkosti, proto je použití mokré hmotnosti obecně nežádoucí. [174]

## 4.2 Faktory ovlivňující biosorpci

Proces biosorpcce je ovlivněn řadou faktorů, které ovlivňují její účinnost. Pro zefektivnění procesu biosorpcce kovů z vodného roztoku, je nutné tyto faktory znát a stanovit optimální podmínky pro průběh biosorpcce. Rovnováhu biosorpcce Cr (VI) ovlivňují v první řadě tyto fyzikálně-chemické faktory:

- počáteční koncentrace Cr (VI),
- hodnota pH,
- koncentrace použitého biosorbentu,
- rychlost otáček,
- přítomnost dalších iontů,
- teplota. [59, 103, 111, 141, 174, 183]

**Počáteční koncentrace Cr (VI)** v roztoku ovlivňuje proces biosorpcce, tento fakt byl prokázán řadou studií. [7, 11, 13, 53, 69, 128] Pokud je počáteční koncentrace chromu vysoká, probíhá biosorpcce velmi intenzivně, až do doby dokud nejsou všechna volná vazebná místa na povrchu sorbentu obsazena iontem chromu. [41, 77, 156, 172]

**Hodnota pH** má obecně na průběh biosorpcce významný vliv. Při nízké hodnotě pH jsou vazebná místa na povrchu biosorbentu pevně vázána s  $H^+$  ionty a jsou nedostupná pro cílové kationty v roztoku. Se zvyšující se hodnotou pH roste množství ligandů s negativním nábojem, které umožňují vazbu jiných kationtů. Při vysoké hodnotě pH vzrůstá koncentrace  $OH^-$  iontů, které konkurují ostatním aniontům a obsazují volná vazebná místa. Při zvyšování hodnoty pH, roste počet kladně nabitých míst na povrchu biosorbentu, které reagují s anionty kovů a to vede ke zvýšení účinnosti biosorpcce. [10, 58, 129, 166] Obecně lze shrnout, že proces biosorpcce kationtů kovů z roztoku většinou roste v rozmezí hodnot  $pH=4-8$  [166]. Při použití biosorpcce pro odstranění Cr (VI), uvádí některé studie jako nejvhodnější  $pH=1-4$  [58], které se ale může lišit podle druhu použitého biomateriálu. [44, 174]

**Koncentrace biomateriálu** také významně ovlivňuje proces biosorpcce. Vysoká koncentrace biomasy odstraní více kovů, s přihlédnutím k tomu, že zaujímá větší specifický povrch a tím kovům poskytuje více vazebných míst. Vyšší koncentrace biomasy může způsobit tvorbu velkých agregátů, které mohou naopak narušit rovnováhu biosorpcce.

Často používaná koncentrace biosorbentu při biosorpci Cr (VI) je 1 g na 50 ml nebo 10 g na litr modelového roztoku. [15] V rámci studia podmínek biosorpce, se pak koncentrace sorbentu různě upravují a zkoumá se vliv snížení, či zvýšení množství biomateriálu, na průběh a účinnost biosorpčního procesu. [5, 77, 80]

**Počet otáček** je dalším důležitým kritériem v procesu biosorpce. Jedná se o rychlost míchání během průběhu biosorpce. Otáčky mohou jak pozitivně, tak i negativně ovlivnit průběh biosorpce. Nejčastěji používané otáčky se pohybují v rozmezí 100-300 otáček za minutu. Některé zdroje uvádí, že maximální adsorpce bylo dosaženo při 150 otáčkách za minutu [145], jiné že bylo maxima dosaženo při 180 otáčkách za minutu [82] a další dosáhli maxima až při 420 otáčkách za minutu [47]. Při vyšších rychlostech míchání však již dochází ke snížení sorpční kapacity. Tento fakt lze přičíst nesprávnému kontaktu mezi kovovými ionty a vazebnými místy, suspenze se stává nehomogenní v důsledku tvorby víru. Naopak velmi nízká rychlost pravděpodobně zamezuje řádnému kontaktu mezi kovovými ionty v roztoku a vazebnými místy biosorbentu. Výsledky ukazují [40, 113, 148], že kontakt mezi pevným a kapalným skupenstvím je účinnější u mírného míchání, při 150 otáčkách za minutu, které dosahuje nejlepší homogenity směsi, a proto jsem si i já vybral tuto hodnotu pro další práci. [4, 5, 77, 143]

**Přítomnost konkurenčních kovových iontů** způsobuje konkurenci o vazebná místa na povrchu buněk s ionty jiných kovů. Snížení počtu volných vazebných míst může snížit i účinnost sorpce cílového kovu. [5, 77, 19, 102]

**Teplota roztoku** ovlivňuje řadu faktorů, které působí na biosorpci kovů. Teplota během procesu biosorpce ovlivňuje stabilitu iontů v roztoku, skladbu buněčné stěny u některých biosorbentů, případně i stabilitu komplexu buňka-kov. Při probíhající chemisorpci s rostoucí teplotou vzrůstá i účinnost sorpce, ale při fyzikální adsorpci účinnost procesu odstranění rozpuštěného kovu zase klesá se vzrůstající teplotou. Pro odstranění Cr (VI) se jako nejlepší uvádí rozmezí teplot od 25 °C do 45 °C, [22, 82, 109] přičemž do 45 °C by měla růst také účinnost biosorpce Cr (VI). Výzkumy ukazují, že pokud není teplota v extrémních hodnotách, méně než 20 °C nebo přes 50 °C, biosorpce probíhá normálně, ale při překročení mezních hodnot se biosorpce zastaví. [5, 77, 174] Zvýšení teploty na 40 °C, vede pouze k mírnému zvýšení počtu vazebných míst, když se teplota zvýší

nad 60 °C, dojde ke změnám ve struktuře sorbentu a ztráty adsorpční kapacity, v důsledku destrukce materiálu. Mezní hodnoty mohou být různé, závisí na druhu biosorbentu a kovu, který má být sorbován. [58, 116, 142, 184] Výzkumy bylo zjištěno, že teplota může ovlivnit proces biosorpce [58, 93, 176]. Proto se používají matematické modely, jako je například Langmuirova izoterma a některé termodynamické parametry, jako například entalpie nebo entropie. Izotermly mohou určit maximální biosorpční kapacitu a některé další kinetické a termodynamické parametry, které mohou být použity pro lepší pochopení biosorpčního mechanismu. [162, 174] Teplotní závislost adsorpčního procesu je spojena s několika termodynamickými parametry. Na základě termodynamických parametrů lze určit, za jakých podmínek by mohla biosorpce probíhat s nejvyšší účinností. Pro popis průběhu biosorpce Cr (VI), jsem použil následující parametry:

- konstanta adsorpční rovnováhy ( $K$ ),
- změna entalpie ( $\Delta H$ ),
- změna entropie ( $\Delta S$ ),
- změna Gibbsovy volné energie ( $\Delta G$ ).

Vliv teploty na biosorpci závisí na adsorpčním teple (změna entalpie). **Konstanta vnitřní adsorpční rovnováhy  $K$** , může být popsána následovně, viz rovnice (3):

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta S}{R}\right)} \quad (3)$$

kde je  $\Delta H$  změna entalpie ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\Delta S$  změna entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $R$  plynová konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota (K). [115, 129, 151, 174] Tato konstanta může být zjištěna experimentálně, výpočtem adsorpční kapacity  $q$  při určité teplotě  $T$  a výstupní koncentraci  $c_f$  Cr (VI) v roztoku, podle následujícího vztahu viz rovnice (4):

$$K = \frac{q}{c_f} \quad (4)$$

kde je  $K$  konstanta adsorpční rovnováhy,  $q$  adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $c_f$  výstupní koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ). [52, 124, 162]

**Změna Gibbsovy volné energie ( $\Delta G$ )** odvozena v roce 1875, kdy Josiah Willard Gibbs vytvořil novou veličinu pro hodnocení samovolnosti reakce. Dnes je nazývána Gibbsova energie a značí se  $G$ . Ta je definována vztahem viz rovnice (5):



$$G = H - TS \quad (5)$$

kde je  $H$  entalpie,  $T$  termodynamická teplota,  $S$  entropie. Jedná se o stavovou funkci, neboť všechny veličiny jsou také stavové. Lze ji vyjádřit následovně viz rovnice (6):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

kde je  $\Delta G$  změna Gibbsovy energie ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\Delta H$  změna entalpie ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota (K),  $\Delta S$  změna entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Pomocí experimentálně zjištěné hodnoty  $K$ , lze vypočítat změnu Gibbsovy energie pomocí následující rovnice (7):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7)$$

kde je  $R$  plynová konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota (K),  $\ln K$  přirozený logaritmus konstanty adsorpční rovnováhy. [52, 153, 154, 158]

Důležité je, že snížení Gibbsovy energie v systému za konstantního tlaku a teploty, je rovno maximální práci, kterou může systém odevzdat do okolí. Platí, že bude-li Gibbsova energie růst ( $\Delta G > 0$ ), nebude děj probíhat samovolně. Pokud bude klesat ( $\Delta G < 0$ ), jedná se o děj samovolný. Když se Gibbsova energie nebude měnit ( $\Delta G = 0$ ), nedochází ke změnám a systém je ve stavu rovnováhy. [14, 82, 129, 162, 168]

Pro fyzikální adsorpce je **změna entalpie ( $\Delta H$ )** menší než nula ( $\Delta H < 0$ ), adsorpční reakce je exotermní a probíhá lépe při nižších teplotách. Pro chemisorpce je změna entalpie větší než nula ( $\Delta H > 0$ ), adsorpční reakce je endotermická a probíhá lépe při vyšších teplotách. [174] Tato uvedená fakta odpovídají pozorování Hauga a Smidsroda, pro adsorpci kovů alkalických zemin na alginát, kde reakce měla zápornou změnu entalpie a probíhala proto exotermně. Pro sorpci mědi, ale reakce vykazovala kladné hodnoty změny entalpie, probíhala endotermně, protože rovnovážná konstanta rostla s teplotou. [64, 114, 184] Většina biomateriálu, používaného pro biosorpce, obsahuje více než jednu vazebnou skupinu, které jsou schopny sorbovat kovy. Vliv teploty na každý druh vazebného místa, tak může přispívat k celkové adsorpci kovů. To bylo potvrzeno ve výzkumu adsorpce mědi draslíkem nasyceným mikrobiálním biosorbentem [181].

U většiny kovů, je změna entalpie  $\Delta H$  konstantní, nezávisle na množství obsazených vazebných míst. Pokud se změna entalpie mění s průběhem biosorpce, znamená to, že se do adsorpce zapojuje více druhů vazebných skupin, které tvoří komplexy

s ionty kovu. [146, 157, 174] Změnu entalpie  $\Delta H$  lze vypočítat pomocí následujícího fyzikálního vztahu viz rovnice (8):

$$\Delta H = \left( \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (8)$$

kde je  $R$  plynová konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T_1$  a  $T_2$  jsou termodynamické teploty (K) a  $K_1$  a  $K_2$  rovnovážné adsorpční konstanty [52].

**Entropii** zavádí druhý zákon termodynamiky, pomocí kterého lze zjistit směr samovolné změny. Entropie představuje míru neuspořádanosti systému. Umožňuje zjistit, jestli lze dojít z jednoho stavu do druhého pomocí samovolné změny či nikoli. Druhý termodynamický zákon používá entropii ke zjištění samovolných změn. Termodynamicky nevratné děje jsou doprovázeny vzrůstem entropie, protože probíhají samovolně. Termodynamická definice entropie popisuje, že změna entropie probíhá v důsledku nějaké fyzikální nebo chemické změny. Nárůst teploty podporuje neuspořádaný pohyb částic hmoty, tím i nárůst entropie. [14, 184, 150] Změnu entropie  $\Delta S$  lze vypočítat pomocí následujícího fyzikálního vztahu viz rovnice (9):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

kde je  $\Delta H$  změna entropie ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $\Delta G$  změna Gibbsovy energie ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota (K). Přivedené teplo, které je dodáno do soustavy při biosorpci je kladné, a proto musí být také změna entropie kladná. Entropie soustavy tedy při tomto ději vzroste. [52, 184, 114]

### 4.3 Studium adsorpční rovnováhy

Obecně se k popisu účinnosti adsorpce používá studium rovnováhy, mezi sorbentem a kapalnou fází. Účinnost adsorpce daného kovu může být různá, protože kovy mají různou afinitu k sorbentu. Ta se určuje z distribuce mezi pevnou a kapalnou fází. [172, 185]

Biosorpční izotermy charakterizované určitými konstantními hodnotami, vyjadřují povrchové vlastnosti a afinitu biosorbentu k iontům kovu [61] a mohou být použity jako srovnání biosorpční kapacity pro různé kovy. [63]

Důležitým parametrem pro sestavení adsorpční izotermy je výstupní koncentrace kovu v roztoku  $c_f$ . Pro analýzy dat izotermy, je důležité vytvořit rovnice, které přesně reprezentují výsledky a mohou být použity pro účely projektování. [66, 135, 185] K popisu rovnováhy mezi nasorbovaným kovem a kovem rozpuštěným v roztoku, se používají sorpční modely, kterým dali základ před více než stoletím Langmuir a Freundlich. Nevýhodou obou modelů je, že platí pouze pro jednoduchý systém s použitím jediného typu sorbentu, při sorpci v jediné vrstvě. Ale i přesto se pro adsorpční rovnováhy nejčastěji používají Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční izotermy. [74, 120, 135, 174, 185]

Langmuirova adsorpční izoterma je snad nejznámější ze všech izoterm používaných k popisu sorpce rozpuštěné látky z kapalného roztoku. [135] Langmuirův model předpokládá, že všechna vazebná místa mají k iontům kovů stejnou afinitu a proto je počet vazebných míst a vázaných částic stejný. Langmuir považoval biosorpci za chemický proces a domníval se, že síla potřebná na chemickou vazbu povrchových atomů, se nerozšíří více než na průměr jedné molekuly sorbentu, a proto jsou biosorpce omezeny jen na vrstvu jedné molekuly. Z těchto důvodů je možné použít Langmuirův model pouze na monomolekulární vrstvu sorpce, na homogenním povrchu obsahující konečné množství dostupných míst a je vyjádřena níže viz rovnice (10):

$$q = q_{max} \frac{b \cdot c_f}{1 + b \cdot c_f} \quad (10)$$

kde je  $q$  adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  maximální adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$  je Langmuirova konstanta,  $c_f$  je výstupní koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ). [61, 63, 174]

Matematický model podle Freundlicha je založen na různé distribuci aktivních míst a předpokládá upřednostnění vazebných míst s vyšší afinitou vůči iontům kovu. Freundlichův model lze použít při sorpci na různorodém povrchu a může popisovat sorpční proces pomocí rovnice, která má tvar, viz rovnice (11):

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log c_f \quad (11)$$

kde je  $q$  adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k$  a  $n$  jsou konstanty pro adsorbát a adsorbent při určité teplotě,  $c_f$  je výstupní koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ). [33, 59, 58, 174]

## 5 JODOVÉ ČÍSLO

Biosorpce využívá biologických materiálů, mrtvé organické hmoty, k adsorpci nebo akumulaci rozpuštěné látky na povrchu biosorbentu. Biosorpční mechanismy jsou založeny na fyzikálně-chemických interakcích mezi kovovými ionty a funkčními skupinami, které jsou přítomny na povrchu buněk. Struktura a složení různých povrchů se může značně lišit, v závislosti na použitém biosorbentu. Nejdůležitější část buněčného povrchu je buněčná stěna, která se zapojuje do biosorpce kovů. Nejčastěji se podílející funkční skupiny jsou karboxylové, hydroxylové, aminové a fosfátové, které jsou součástí buněčné stěny. V poslední době se věnuje pozornost zvýšení sorpční kapacity biosorbentů. Zvýšení počtu vazebných míst nebo jejich aktivace na povrchu biosorbentu účinně zvyšují sorpční schopnost, protože sorpce probíhá především na povrchu. [48, 105, 123, 174]

Stanovení jodového čísla je obecná metoda pro charakteristiku sorpční kapacity sorbentu. Jedná se o množství jodu, který je sorbován definovaným množstvím sorbentu. Souvisí s povrchem a adsorpční schopností vzorku. Specifický povrch je definován, jako přístupné oblasti na pevném povrchu, vztažený na jednotku hmotnosti materiálu. Obvyklá koncepce v hodnocení sorbentu je, že množství pórů a velikost plochy povrchu sorbentu, jsou zásadní pro účinnost sorpce. Tato koncepce nemusí být tak blízko ke skutečnosti, vzhledem k chování biosorpčních materiálů. Zejména při biosorpci kovů se při intenzivní výměně iontů a protonů mohou biosorbenty chovat jako gely. Absence vlivu velikosti částic potvrzuje fakt, že biosorpce neprobíhá pouze na povrchu, ale v celé částici biosorbentu. [43, 174]

Jodové číslo obecně udává množství halogenu přepočtené na jod v miligramech, které se naváže na 1 g látky. Je to jeden ze způsobů, jak odhadnout pravděpodobné adsorpční vlastnosti daného materiálu. Jodové číslo se často používá ke stanovení množství nenasyčenosti mastných kyselin. Nenasyčení je ve formě dvojně vazby, která reaguje s jodidy. Pomocí jodového čísla lze popsat proces fyzikální adsorpce, která je považována za důležitou součást biosorpce. Doba působení musí být zvolena tak, aby se dosáhlo adsorpční rovnováhy. [174, 185]

Měření se provádí smícháním se zváženým vzorkem a standardním roztokem jodu. Nadbytek jodu se potom titruje se standardním roztokem thiosíranu sodného ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). [75]

Princip chemické reakce spojené s touto metodou analýzy, je založen na adici halogenu (jodu) a následné tvorbě diiodové sloučeniny. Reakci lze vyjádřit následujícím vztahem viz rovnice (12):



kde R a R' symbolizují alkyl nebo jiné organické skupiny,  $\text{I}_2$  jod. [38, 169]

Metodika stanovení jodového čísla je normována a pro měření jodového adsorpčního čísla platí německá norma DIN 53582. [46, 107] Ve Spojených státech amerických je standardizovaná metoda pro stanovení jodového čísla popsána v normě US ASTM D4607-94 (2006) Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon (Standardní zkušební metoda pro stanovení jodového čísla aktivního uhlí). [178, 185]

Jodové číslo biosorbentů bývá různé. V následující tabulce (Tabulka 4) jsou uvedeny nejvyšší naměřené hodnoty jodového čísla u vybraných biosorbentů.

**Tabulka 4: Jodové číslo vybraných biosorbentů**

Biosorbent	Jodové číslo $\text{mg g}^{-1}$	Zdroj
Slupky ořešáku královského	350	185
Štěpka eukalyptu	179	106
Rýžové slupky	126	106
Pecky broskvoně obecné	50	106
Štěpka mansonie	260	119
Šišky borovice lesní	17	121

## 6 ZVOLENÉ BIOSORBENTY

V této kapitole jsou uvedeny základní informace o materiálech, které byly vybrány pro stanovení jodového čísla a termodynamiky v praktické části. Jedná se o běžně dostupné materiály.

### 6.1 Troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*)

Troudnatec pásovaný (Obrázek 3) patří do řádu chorošotvaré (*Polyporales*), čeledi troudnatcovité (*Fomitopsidaceae*). [24] Tento druh se nejčastěji vyskytuje v horských lesích, ale lze ho nalézt od nížin až po hory. Roste na živých i odumřelých kmenech jehličnatých i listnatých stromů od ledna do prosince. Jedná se o dřevokaznou houbu, která je nejedlá a představuje nebezpečí především v jehličnatých lesích. [27, 144]



Obrázek 3: Troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*)

Buněčné stěny hub jsou tvořeny z 80-90 % heteropolysacharidy, proteiny, lipidy, polyfosfáty a anorganickými ionty, které tvoří tmelící hmotu pro podporu stěny. [180] Buněčné stěny hub obsahují chitin, který je silný, ale pružný, polysacharid obsahující dusík, skládající se ze zbytků *N*-acetylglukosaminu. Buněčné stěny hub obsahují dvě vrstvy: tenká vnější vrstva, sestávající ze smíšených glykanů jako jsou glukany, manosy nebo galaktany, a silná vnitřní mikrofibrilární vrstva se skládá z vláken polysacharidů složených z chitinu nebo celulosy s chitinovými řetězci v paralelním uspořádání a někdy z celulosových řetězců. [137] Protože je tento sorbent dostupný ve velkém množství zdarma, vybral jsem si ho proto pro svůj výzkum.

## 6.2 Slupky ořešáku královského (*Juglans regia*)

Ořešák královský patří do řádu bukotvaré (*Fagales*), čeledi ořešákovité (*Juglandaceae*) [24, 28]. Je dost variabilní, roste ve světlých lesích, na stanovištích, která jsou dostatečně vlhká, ale trvalé zamokření nesnáší. Slupky ořešáku královského obsahují funkční skupiny, jako jsou ketony, aromatické a methylenové sloučeniny, alkoholy a fenoly. [32] Slupky ořešáku (Obrázek 4) jsou odpadní biomasou a přítomnost funkčních skupin je dělá ideálním sorbentem, proto jsem si je vybral jako další biosorbent pro svůj výzkum.



Obrázek 4: Plody ořešáku královského (*Juglans regia*)

## 6.3 Pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*)

Meruňka obecná náleží do řádu růžotvaré (*Rosales*), čeledi růžovité (*Rosaceae*). [24] Plody meruňky jsou peckovice s oranžovým oplodím, krátce plstnaté s postranní brázdou, které dozrávají uprostřed léta. [68, 155] Hlavními složkami pecek (Obrázek 5) je celulóza (30 % hm.), hemicelulóza (28 % hm.), lignin (30 % hm.) a malé množství lipidů (12 % hm.). Tento zemědělský odpad obsahuje spolu s velkým obsahem kyslíku (téměř 42 % hm.), relativně mnoho těkavých látek (81 % hm.). Adsorpční pás vyskytující se při  $3\,367\text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen hydroxylové skupině, pásy při  $2\,365\text{ cm}^{-1}$  odpovídají vazbě N-H, píky v oblasti od  $2\,926\text{ cm}^{-1}$  odpovídají skupinám  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2$ , píky okolo  $2\,800\text{--}2\,900\text{ cm}^{-1}$  naznačují existenci aldehydových skupin, pík nacházející se při  $1\,579\text{ cm}^{-1}$  byl přiřazen  $-\text{CH}=\text{CH}-$  a  $1\,483\text{ cm}^{-1}$  odpovídá  $-\text{C}-\text{H}$ , vazbám. [85] Pík při  $1\,732\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen vazbě  $\text{C}=\text{O}$  v karboxylové skupině. To jasně vypovídá o tom, že funkční skupiny, včetně karboxylové a hydroxylové skupiny se budou podílet

na adsorpci Cr (VI). Povrch adsorbentu se vyznačoval značným množstvím pórů, to znamená, že pravděpodobně obsahuje místa potenciální vazby biosorbent-sorbát. Povrchová plocha byla  $861 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [87] Pecky meruňek jsou odpadní biomasa, a proto jsem si je vybral pro další výzkum.



Obrázek 5: Pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*)

#### 6.4 Vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*)

Ovce domácí patří do řádu sudokopytníci (*Artiodactyla*), čeledi turovití (*Bovidae*), rodu ovce (*Ovis*). Jejich srst tvoří hustá vlna. Srst ovcí se stříhá jednou ročně, v březnu až červnu, aby ovce dobře snášely letní horka. [122] Odhaduje se, že vlna obsahuje více než sto sedmdesát různých proteinů. Ty však nejsou v celém vlákne rovnoměrně rozloženy. Tato heterogenní směs je zodpovědná za různé fyzikální a chemické vlastnosti různých vln. Proteiny vyskytující se ve vlně se skládají z aminokyselin (obsahují zásadité amino skupiny,  $-\text{NH}_2$  a kyselá karboxylové skupiny  $-\text{COOH}$ ). Infračervené spektrum čistých vlněných vláken má různé charakteristické absorpční píky: široký pík v rozmezí  $3\ 150\text{-}3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ , které mohou být spojené s  $-\text{NH}-$  a  $-\text{SH}$  vazbami, jakož i silné píky při  $1\ 630$ ,  $1\ 535$  a  $1\ 230 \text{ cm}^{-1}$ , patřící  $-\text{CONH}-$  (amid I, amid II a C-N protažení amidu III, v uvedeném pořadí).

Nemodifikované vlněné vlákno vykazuje na elektronickém mikroskopu typické, odlišně se překrývající dlaždice, které se projevují jako hrany. Pokožka tvoří vrchní vrstvu vláken a má šupinovitý povrch. Šupinky jsou různé velikosti a různého tvaru a vzájemně se překrývají. Pokožka je průhledná. Kůra vyplňuje převážnou část vlákna. Je tvořena podlouhlými vřetenovitými buňkami. Stavbou kůry je právě určena pevnost, tažnost a pružnost vlněných vláken, jejich obloučkovitost a také barva, protože kůra obsahuje pigmenty. [157]



V dnešní době není ovčí vlna (Obrázek 6) tak využívána, proto by se mohla naskytnout možnost použití v biosorpci.



Obrázek 6: Vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*)

### 6.5 Šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*)

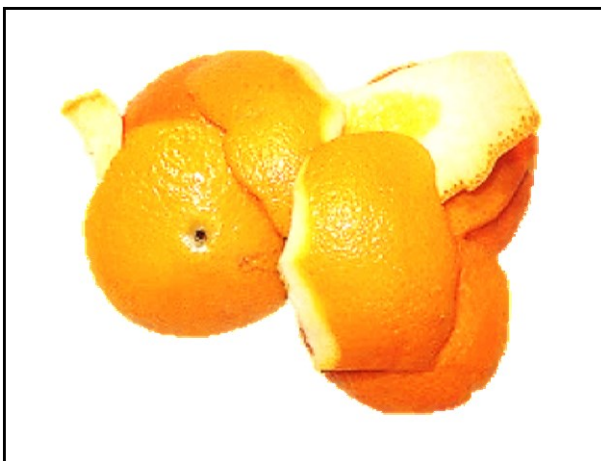
Borovice lesní patří do řádu borovicotvaré (*Pinales*) z čeledi borovicovité (*Pinaceae*), rod borovice (*Pinus*). [24] Borovice lesní nemá mezi lesními dřevinami co do rozlohy areálu konkurenta. Je světlomilná a netoleruje zastínění. Roste na mělkých, chudých, sušších písčitých až kamenitých půdách. Šišky (Obrázek 7) vyrůstají jednotlivě, po dvou nebo po třech, jsou vejčité kuželovité, žluté až načervenalé. Semena mají červenohnědé křídlo. Každá dřevěná šupina roste spirálovitě kolem osy. Dřevěná šupina zralé šišky borovice lesní se skládá z epidermálních a sklerenchymových buněk, jejichž buněčné stěny obsahují celulosu, hemicelulosu, lignin, pryskyřici a tanin. [10, 29, 164] Tento sorbent jsem vybral, díky jeho snadné dostupnosti.



Obrázek 7: Šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*)

## 6.6 Slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*)

Pomerančovník pravý náleží do řádu mýdelníkotvaré (*Sapindales*), čeledi routovité (*Rutaceae*). [24] Plody jsou bobule, jejich velká spotřeba je spojena s velkým množstvím odpadu (Obrázek 8), který se používá jako krmivo pro zvířata. Skládá se převážně z celulosy, hemicelulosy, pektinu, ligninu, chlorofylového barviva a řady mnoha nízkomolekulárních sloučenin. [79, 86, 88]



Obrázek 8: Slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*)

## 6.7 Pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*)

Broskvoň obecná náleží do řádu růžotvaré (*Rosales*), čeledi růžovité (*Rosaceae*). [24] Semena jsou bohatá na tuky, bílkoviny a kyanogenní glykosid amygdalin (nitril kyseliny b-genciobiosyl-D-mandlové,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$ ), který je příčinou jedovatosti těchto semen. [68, 164] Pecky broskvoně (Obrázek 9) jsem si vybral pro další výzkum.



Obrázek 9: Pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*)

## 7 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části se detailně věnuji především metodice sběru a úpravě zvolených biosorbentů a jejich chemické modifikaci. V dalších kapitolách pak metodice stanovení jodového čísla u jednotlivých biosorbentů. A v neposlední řadě studiem termodynamiky biosorpce, které hodnotím pomocí výpočtů entropie, entalpie, Gibbsovy volné energie a korelačního koeficientu. Pomocí termodynamických parametrů a jodového čísla zhodnotím, zda biosorpce probíhá pomocí fyzikální adsorpce nebo chemisorpce.

Na biosorpční materiály se kladou nároky, aby byly levné, dostupné ve velkém množství a měly dostatečnou schopnost adsorpce kovů z roztoku. Vzhledem k tomu, že má závěrečná práce je součástí dlouhodobějšího výzkumu odstranění Cr (VI) pomocí nízkonákladových materiálů na Institutu environmentálního inženýrství realizoval jsem své experimenty pomocí biosorbentů, které byly v rámci tohoto výzkumu již studovány. [2, 30 - 32, 74, 88, 89, 117, 159] Výsledky mé práce proto budou doplňovat již zjištěné poznatky studovaných biosorbentů, kterými jsou:

- šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*),
- troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*),
- slupky ořešáku královského (*Juglans regia*),
- pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*),
- vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*),
- slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*),
- pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*).

Laboratorní stanovení jsem prováděl v laboratořích Institutu environmentálního inženýrství VŠB – TUO.

## 7.1 Metodika úpravy vzorků

V následující kapitole se zabývám sběrem, fyzikální úpravou a chemickou aktivací vzorků zvolených biosorbentů. Sběr biosorbentů jsem prováděl od května 2013 do listopadu 2013.

Studované biosorbenty jsem upravil následovně. Nejprve byly předsušeny při pokojové teplotě 20 °C podle druhu použitého biosorbentu. Poté byly mechanicky upraveny pomocí mlýnku IKA A11 basic (výrobce: IKA - WERKE GMBH & CO. KG, Německo) a následně zrnitostně upraveny pomocí normovaného síta (výrobce: RETSCH, Německo) na velikost částic <0,5 mm, která vyplynula jako nejlepší ze závěru předešlých prací. Takto zpracovaný biosorbent byl ještě dosušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Po ukončení mechanické a tepelné úpravy, byl vzorek biosorbentu dále ještě chemicky aktivován. Chemická aktivace se liší podle druhu použitého biosorbentu. Pro aktivaci biosorbentů byla, na základě výsledků předchozích prací, aby byly zachovány jednotné podmínky procesu biosorpce, použita kyselina chlorovodíková (HCl), jejíž koncentrace byla závislá na druhu použitého biosorbentu viz (Tabulka 5) Sorbent jsem aktivoval v poměru 20 g sorbentu na 1 l aktivačního činidla, tedy kyseliny chlorovodíkové.

**Tabulka 5: Koncentrace použitého aktivačního činidla a doba aktivace**

<b>Biosorbent</b>	<b>Koncentrace HCl mol l<sup>-1</sup></b>	<b>čas aktivace min</b>
Šišky borovice lesní	2	60
Troudnatec pásovaný	1	60
Slupky ořešáku královského	1	30
Pecky broskvoně obecné	1	30
Vlna ovce domácí	2	15
Slupky pomerančovníku pravého	1	30
Pecky meruňky obecné	2	15

Hmotnost sorbentu byla odvážena na analytických vahách TB – 215 D (výrobce: Denver Instrument, Německo). Navážku s aktivačním činidlem jsem nechal po zvolenou dobu, viz (Tabulka 5), míchat v třepacím inkubátoru typu IKA KS 4000 i control (výrobce: IKA - WERKE GMBH & CO. KG, Německo, Obrázek 12) při 150 otáčkách za minutu. Doba aktivace byla zvolena na základě předchozích výzkumů, [2, 30 - 32, 74, 88, 89, 117, 159] s ohledem na možnost srovnatelnosti získaných výsledků a lišila se podle druhu použitého biosorbentu viz (Tabulka 5). Po dokončení chemické aktivaci byl vzorek odseparován

pomocí síta, propláchnut destilovanou vodou, aby bylo dosaženo co nejlepšího odstranění aktivačního činidla. Poté byl takto chemicky upravený biosorbent vysušen v sušárně ECOCELL standard (výrobce: BMT, a.s. - MM Group, Česká republika) do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Takto byly upraveny všechny biosorbenty s výjimkou vlny ovce domácí (*Ovis aries aries*), která nebyla mechanicky upravena. Slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*) musely být po aktivaci sušeny při teplotě 80 °C, aby se zabránilo nežádoucí karbonizaci biosorbentu. Schéma metodiky přípravy biosorbentu je uvedeno níže (Obrázek 10).

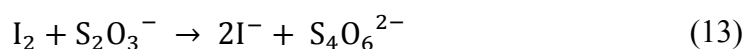


Obrázek 10: Schéma úpravy biosorbentu

## 7.2 Metodika stanovení jodového čísla

Stanovení jodového čísla bylo realizováno dle německé normy DIN 545 82. [46] Dále bylo postupováno dle práce Volavkové [169], českého lékopisu [38] a také z americké normy US ASTM D4607-94 (2011) Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon [178]. Vzhledem k tomu, že jod je ve vodě špatně rozpustný, byl k roztoku přidáván jodid draselný, který jednak jod pomáhá rozpustit a také zabraňuje vzniku nepřesnosti při titračním stanovení, která by mohla být způsobena těkavostí jodu. Pro stanovení byl použit standardní odměrný roztok thiosíranu sodného na indikátor škrob.

Koncentrace jodu ve filtrátu byla stanovena titračně. Ze zásobní láhve bylo do titrační baňky odpipetováno přesně 20,0 ml roztoku jodu a bylo přidáno několik kapek indikátoru škrobu. Vzniklý roztok získal modré zbarvení, což je způsobeno reakcí škrobu s jodem. Tento roztok byl titrován standardním roztokem thiosíranu sodného až do úplného odbarvení. Uvedenou reakci popisuje následující rovnice (13) [169]:



Pro zjištění spotřeby thiosíranu sodného, byla vypočtena látková koncentrace roztoku jodu s použitím následujícího vztahu, viz rovnice (14):

$$c_{I_2} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2 \cdot V_{roztoku}} \quad (14)$$

kde je  $c_{I_2}$  koncentrace roztoku jodu ( $\text{mol l}^{-1}$ ),  $c_{Na_2S_2O_3}$  koncentrace standardního roztoku thiosíranu ( $\text{mol l}^{-1}$ ),  $V_{(Na_2S_2O_3)}$  spotřeba thiosíranu sodného při titraci (ml),  $V_{roztoku}$  objem titrovaného roztoku jodu (ml). [169]

Vlastní stanovení a výpočet jodového čísla probíhalo následovně. Nejprve byl připraven slepý vzorek, který neobsahoval žádný biosorbent. Slepý vzorek byl připraven tak, že bylo odpipetováno 20,0 ml roztoku jodu a přidáno několik kapek škrobu. Následně byl vzorek titrován pomocí digitální byrety Solarus Digital Burette 50,0 ml (výrobce: Hirschmann Laborgeräte GmbH & Co. KG, Německo, viz Obrázek 11) a to odměrným roztokem thiosíranu sodného až do odbarvení.



Obrázek 11: Digitální byreta

Pro stanovení jodového čísla byly použity vzorky biosorbentů o zrnitostní frakci <0,5 mm, které byly aktivované kyselinou chlorovodíkovou (viz Tabulka 5). Pro stanovení jodového čísla byly použity vzorky o hmotnosti přibližně 0,200 0 g, které jsem odvážil na analytických vahách TB – 215 D (výrobce: Denver Instrument, Německo). Jednotlivé přesné navážky byly následně zaznamenány a pro výpočet tak byla použita přesná navážka. Odvážené vzorky byly kvantitativně převedeny do odměrné baňky, bylo přidáno 25,0 ml jodového roztoku a cca pět minut byly ručně protřepávány. Poté byl promíchaný roztok přefiltrován přes filtrační papír o hustotě 84 g m<sup>2</sup>. Do titrační baňky bylo odpipetováno přesně 20,0 ml filtrátu a přidáno pár kapek roztoku škrobu. K titraci bylo použito digitální byrety Solarus Digital Burette 50 ml (výrobce: Hirschmann Laborgeräte GmbH & Co. KG, Německo, Obrázek 11). Takto upravený filtrát byl titrován thiosíranem sodným až do úplného odbarvení roztoku. Pro výpočet jodového čísla byl použit následující vztah, viz rovnice (15):

$$I = \frac{V_1 \cdot (V_3 - V_2) \cdot c_{I_2} \cdot M_{I_2}}{V_3 \cdot S} \quad (15)$$

kde je  $I$  jodové číslo (mg g<sup>-1</sup>),  $V_1$  objem jodového roztoku (ml), přidáný k navážce vzorku (g),  $V_2$  objem roztoku thiosíranu sodného spotřebovaného při titraci (ml),  $V_3$  objem roztoku thiosíranu sodného spotřebovaného při titraci slepého vzorku (ml),  $c(I_2)$  je molární koncentrace roztoku jodu (mol l<sup>-1</sup>),  $M(I_2)$  je molární hmotnost jodu (g mol<sup>-1</sup>),  $S$  je navážka suchého biosorbentu (g). [46, 168, 169, 185]

### 7.3 Metodika studia termodynamických parametrů

Pro zhodnocení termodynamických parametrů biosorpce Cr (VI) je potřeba nejprve vypočítat adsorpční kapacitu  $q$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ). U všech sedmi vzorků, šišek borovice lesní, troudnatce pásovaného, slupek ořešáku královského, pecek broskvoně obecné, vlny ovce domácí, slupek pomerančovníku pravého a pecek meruňky obecné, byl navážen vzorek přibližně 1,000 0 g na analytických vahách TB – 215 D (výrobce: Denver Instrument, Německo). Přesná navážka byla u každého vzorku zaznamenána, protože byla použita pro výpočet adsorpční kapacity  $q$ .

K takto naváženým vzorkům bylo odpipetováno přesně 50,0 ml modelového roztoku chromu, u kterého byla vždy předem stanovena vstupní koncentrací chromu  $c_i$ , která pak byla použita pro výpočet adsorpční kapacity  $q$ . Vzorkovnice obsahující asi 1,000 0 g biosorbentu a 50,0 ml modelového roztoku chromu byly umístěny do třepacího inkubátoru typu IKA KS 4000 i control (výrobce: IKA - WERKE GMBH & CO. KG, Německo, Obrázek 12).



Obrázek 12: Třepací inkubátor

Na tomto třepacím inkubátoru byla nastavena rychlost míchání 150 otáček za minutu a doba kontaktu byla 10, 20 a 30 min pro každou teplotu tj. 293,15 K (20 °C); 303,15 K (30 °C) a 313,15 K (40 °C). Po uplynutí doby kontaktu (tj. 10, 20 nebo 30 min) byl obsah vzorkovnice přefiltrován přes filtrační papír o hustotě  $84 \text{ g m}^{-2}$ . Z filtrátu byl odebrán vzorek, u kterého byla spektrofotometricky stanovena výstupní koncentrace  $c_f$  Cr (VI). Pomocí naměřených hodnot byla vypočtena adsorpční kapacita  $q$  u každého biosorbentu, podle rovnice (2) viz kapitola 4.1 Mechanismy biosorpce.



$$q = \frac{V \cdot (c_i - c_f)}{S}$$

kde je  $q$  adsorpční kapacita kovu ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  je objem modelového roztoku chromu (ml),  $c_i$  a  $c_f$  jsou počáteční a rovnovážné (výstupní) koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ) a  $S$  je množství sorbentu přidaného do roztoku (g).

Vliv byl testován pro teploty 293,15 K, 303,15 K a 313,15 K  $\pm$  2 K a to v závislosti na době kontaktu. Experimenty byly realizovány v třepacím inkubátoru typ IKA KS 4000 i control (výrobce: IKA - WERKE GMBH & CO. KG, Německo, Obrázek 12) a teplota byla kontrolována teplotním čidlem. Biosorbent byl přidán do roztoku Cr (VI) až když teplota roztoku Cr (VI) měla požadovanou hodnotu a od tohoto okamžiku pak byla měřena konkrétní doba kontaktu, podle použitého biosorbentu.

Teplotní závislost adsorpčního procesu je spojena s několika významnými termodynamickými parametry. Pro výpočet hodnot termodynamických parametrů, jako jsou změna Gibbsovy energie  $\Delta G$ , změna entalpie  $\Delta H$  a změna entropie  $\Delta S$ , byly použity následující rovnice (6), (7), (8) viz kapitola 4.2 Faktory ovlivňující biosorpci:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta H = \left[ \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$\Delta S = \left( \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \right)$$

kde je,  $R$  univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota (K),  $K_1$  a  $K_2$  rovnovážné konstanty při absolutních teplotách  $T_1$  a  $T_2$  (K).

Rovnovážné konstanty byly vypočteny podle následující rovnice (4) viz kapitola 4.2 Faktory ovlivňující biosorpci:

$$K = \left( \frac{q}{c_f} \right)$$

kde je,  $q$  adsorpční kapacita ( $\text{mg g}^{-1}$ ), množství rozpuštěné látky adsorbované při rovnováze na jednotku hmotnosti adsorbentu,  $c_f$  výstupní koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

Na základě vypočtených termodynamických parametrů bylo určeno, zda se jedná o děj exotermický nebo endotermický, zda se jedná o chemisorpci nebo spíše fyzikální adsorpci a zda bude průběh biosorpcce probíhat spontánně a samovolně.

#### 7.4 Metodika stanovení Cr (VI)

Veškeré pracovní roztoky o různých koncentracích Cr (VI) byly získány postupným ředěním zásobního roztoku o koncentraci  $1,000\ 0\ \text{g l}^{-1}$ , který byl připraven rozpuštěním  $2,858\ 5\ \text{g}$  dichromanu draselného analytické čistoty ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  p.a., Penta) v destilované vodě. Tento zásobní roztok byl používán pro tvorbu modelového roztoku o koncentraci Cr (VI)  $100\ \text{mg l}^{-1}$ . Pro minimalizaci chyby při stanovení jsem vždy po naředění stanovil přesnou vstupní koncentraci roztoku  $c_i$ .

Všechna měření, vstupní a výstupní koncentrace chromu ( $c_i$  a  $c_f$ ) ve vzorku, byla stanovena podle normy spektrofotometrickou metodou na přístroji DR 2800 (výrobce: HACH LANGE GmbH, Německo, Obrázek 13) uvedenou v normě ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod - Stanovení chromu (VI) - Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenylnitrokarbazidem.



Obrázek 13: Spektrofotometr

Tato norma specifikuje spektrofotometrickou metodu stanovení Cr (VI) ve vodě. Absorbance chrom-1,5-difenylnitrokarbazonového komplexu, který se vytvoří při stanovení, byla měřena při vlnové délce  $540\ \text{nm}$ . Metodu lze používat ke stanovení rozpuštěného Cr (VI) ve vodách v koncentračním rozmezí od  $0,05\ \text{mg l}^{-1}$  do  $3\ \text{mg l}^{-1}$ . Rozsah stanovení je možné rozšířit zředěním vzorku. [2, 39] Celkový chrom přítomný v roztoku byl stanoven stejným postupem popsaným pro stanovení Cr (VI) po oxidaci přítomného Cr (III) s přebytkem manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$  p.a., Penta). Uváděná adsorpční kapacita ve výsledcích,

byla vypočtena z rozdílu mezi počáteční koncentrací Cr (VI)  $c_i$  a výstupní koncentrací celkového chromu  $c$ . Rozdíl mezi konečnou koncentrací celkové chromu a konečnou koncentrací Cr (VI) představuje koncentraci Cr (III).

## 7.5 Metodiky hodnocení výsledků

Při výpočtech hodnot jodového čísla byla všechna měření provedena třikrát, aby se zabránilo zkreslení výsledků, způsobené chybou při měření. Proto jsou veškeré výsledky střední hodnotou naměřených a vypočtených dat. Pro veškeré výpočty jodového čísla byl použit program Microsoft Excel 2010.

Rovněž všechna měření pro získání dat pro výpočet termodynamických parametrů byla provedena třikrát, proto jsou výsledky střední hodnotou naměřených dat. Pro veškeré výpočty byl použit program Microsoft Excel 2010.

Pro zjištění hodnoty konstanty vnitřní adsorpční rovnováhy  $K$  byla použita funkce FORECAST programu Microsoft excel 2010, pomocí které lze vypočítat nebo odhadnout budoucí hodnotu, na základě existujících hodnot. Poslední hodnotou je korelační koeficient  $R^2$ , který se pohybuje v intervalu  $\{-1;1\}$ , čím blíže se hodnota blíží k 1, tím více korelují experimentální data s vypočtenými daty. [16, 70, 180] Tento korelační koeficient jsem získal při sestrojení grafu závislosti  $\ln q$  na  $1000 \cdot T^{-1}$ . Jako analyticky významná data byla vyhodnocována pouze ta, jejichž korelační koeficient  $R^2$  byl větší než 0,95.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato kapitola obsahuje výsledky a diskusi k výsledkům měření a výpočtům jodového čísla a termodynamických parametrů, podle kterých byl vyhodnocen průběh a mechanismy biosorpce u studovaných biosorbentů. Podkapitola jodové číslo obsahuje výsledky měření a výpočtů pro zvolené biosorbenty a hodnotí zda biosorpce probíhá pomocí fyzikální adsorpce nebo jiného mechanismu. Podkapitola termodynamika obsahuje výsledky výpočtů termodynamických parametrů při různých teplotách, podle kterých také zhodnotím zda biosorpce probíhá pomocí fyzikální adsorpce a nakonec porovná výsledky obou částí výzkumu.

### 8.1 Jodové číslo

Jodové číslo nejčastěji charakterizuje povrch uhlíkatých sorbentů, většinou aktivního uhlí. Ve svém výzkumu jsem použil stanovení jodového čísla biosorbentů, které jsem použil pro biosorpci Cr (VI). Čím vyšší je hodnota jodového čísla, tím více dvojných vazeb sorbent obsahuje a tím více je sorbent pórovitý a tím lépe probíhá fyzikální adsorpce. [174, 185]

Molekula jodu má plochu asi 0,15 - 0,42 nm<sup>2</sup>, proto se může sorbovat do mikropórů adsorbentu, které dosahují velikosti do 2 nm. Množství jodu, které se adsorbuje do mikropórů, může poskytnout informaci o vnitřním povrchu. [26] V následující tabulce (Tabulka 6) jsou uvedeny naměřené hodnoty jodového čísla pro zvolené biosorbenty:

**Tabulka 6: Jodové číslo výsledky**

Biosorbent	Jodové číslo (mg g <sup>-1</sup> )
Šišky borovice lesní	41,99
Vlna ovce domácí	132,64
Pecky broskvoně obecné	132,87
Pecky meruňky obecné	85,56
Slupky pomerančovníku pravého	76,83
Slupky ořešáku královského	79,63
Troudnaec pásovaný	73,60

**Šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*)** vykázaly vůbec nejnižší hodnotu jodového čísla ze všech sedmi zvolených biosorbentů, která dosahovala 41,99 mg g<sup>-1</sup>. Tento výsledek je podobný jako výzkum Ofomajiho [119], který u šišek borovice lesní naměřil také poměrně nízkou hodnotu jodového čísla, která dosahovala 17 mg g<sup>-1</sup>. Tento rozdíl může být

způsobený jinou chemickou aktivací nebo zrnitostí úpravou biosorbentu a podmínkami procesu biosorpce. Nízká hodnota jodového čísla svědčí o malém podílu fyzikální adsorpce, biosorpce probíhá pravděpodobně z větší části pomocí jiného mechanismu například chemisorpce.

**Vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*)** společně s peckami broskvoně obecné vykázaly jedny z nejvyšších hodnot jodového čísla, která dosáhla  $132,64 \text{ mg g}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že doposud nikdo neprováděl stanovení jodového čísla u ovčí vlny, nemohu tento výsledek porovnat s jinými autory. Podobnou hodnotu jodového čísla však vykazují například slupky rýže [106], které mají jodové číslo  $126 \text{ mg g}^{-1}$ . Takto vysoké jodové číslo svědčí o množství mikropórů a velkém povrchu, který obsahuje dostatek míst vhodných pro fyzikální adsorpci, oproti ostatním zvoleným biosorbentům. Fyzikální adsorpce, pravděpodobně probíhá lépe než u předchozího biosorbentu šišek borovice lesní.

**Pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*)** vykázaly nejvyšší hodnotu jodového čísla, při porovnání s ostatními zvolenými biosorbenty, která byla podobná jako u vlny ovce domácí a dosáhla  $132,87 \text{ mg g}^{-1}$ . U pecek broskví prováděli výzkum Martins a kolektiv, kteří naměřili hodnotu jodového čísla  $50 \text{ mg g}^{-1}$  [106]. Tento rozdíl bude pravděpodobně způsoben jinou mechanickou úpravou nebo chemickou aktivací sorbentu a jinými podmínkami biosorpce. Při takto vysoké hodnotě jodového čísla bude patrně hlavním mechanismem fyzikální adsorpce, která bude převládat nad chemisorpcí.

**Pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*)** vykázaly vzhledem k ostatním zvoleným sorbentům průměrnou hodnotu jodového čísla, která dosáhla  $85,56 \text{ mg g}^{-1}$ . K tomuto sorbentu nebyla nalezena žádná změřená data týkající se jodového čísla, proto výsledek nelze porovnat s ostatními autory. Středně vysoká hodnota oproti ostatním zvoleným biosorbentům vypovídá o fyzikální adsorpci, která se částečně zapojuje do mechanismu biosorpce, ale nebude jediným sorpčním mechanismem a na biosorpci se bude pravděpodobně podílet více mechanismů.

**Slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*)** měly také spíše průměrnou hodnotu jodového čísla, oproti ostatním zvoleným sorbentům, která dosahovala  $76,83 \text{ mg g}^{-1}$ . K tomuto biosorbentu jsem také nenalezl žádné hodnoty pro porovnání, proto mohu tento biosorbent hodnotit stejně jako pecky meruňky obecné. I v tomto případě nebude fyzikální sorpce jediným mechanismem biosorpce.

**Slupky ořešáku královského (*Juglans regia*)** dosáhly hodnoty jodového čísla  $79,63 \text{ mg g}^{-1}$ . Tato hodnota však nesouhlasí se závěry Wolfové [185], která naměřila u tohoto biosorbentu nejvyšší hodnotu jodového čísla  $350 \text{ mg g}^{-1}$ . Tato nesrovnalost bude pravděpodobně způsobena jinou zrnitostí (byly použity zrnitostní frakce  $>1 \text{ mm}$ ) a aktivací biosorbentu. Lze říci, že povrch tohoto sorbentu obsahuje dostatek mikropórů, které se mohou zapojit do fyzikální adsorpce, ale podobně jako u pecek meruňky obecné a pomerančovníku pravého nebude fyzikální adsorpce jediným mechanismem podílejícím se na biosorpci.

**Troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*)** měl také průměrnou hodnotu jodového čísla ve srovnání s ostatními biosorbenty, které dosáhlo  $73,6 \text{ mg g}^{-1}$ . Proto lze povrch Troudnatce vyhodnotit podobně jako v případě slupek ořešáku královského. Troudnatec pásovaný má spíše menší povrch, ale dostatek míst, které se mohou zapojit do fyzikální adsorpce Cr (VI), která nebude patrně jediným mechanismem podílejícím se na biosorpci.

Při srovnání s ostatními výzkumy [106, 119, 121, 185], dosahovaly studované biosorbenty spíše nižších hodnot jodového čísla. Nižší hodnoty jodového čísla vypovídají o tom, že zvolené biosorbenty budou mít menší specifický povrch a nízké množství mikropórů, které by mohly být zapojeny do procesu biosorpce, než biosorbenty, které byly použity v ostatních výzkumech.

Nejnižší hodnotu jodového čísla vykazaly šišky borovice lesní, která dosáhla hodnoty  $41,99 \text{ mg g}^{-1}$ , tato nejnižší hodnota dokazuje, že u šišek probíhala fyzikální adsorpce nejméně oproti ostatním zvoleným biosorbentům a na mechanismu biosorpce se bude uplatňovat pravděpodobně z větší části chemisorpce. Naopak nejvyšších hodnot jodového čísla dosáhly pecky broskvoně a vlna ovce, které byly téměř  $133 \text{ mg g}^{-1}$ . Tato hodnota vypovídá o tom, že fyzikální adsorpce u těchto dvou biosorbentů probíhala nejlépe oproti ostatním vzorkům.

Pro srovnání naměřených hodnot jodového čísla uvádím hodnotu komerčního aktivního uhlí, které dosahuje hodnoty jodového čísla větší než  $400 \text{ mg g}^{-1}$ . [75, 106] Ani jeden z vybraných biosorbentů nedosáhl takto vysokého jodového čísla, jakého dosahuje aktivní uhlí, tento výsledek byl poměrně předvídatelný, protože žádný biosorbent nemá přirozeně tak velký specifický povrch a množství pórů, které se zapojují do adsorpce, jako aktivní uhlí.

V mé práci jsem se nezabýval karbonizací přírodních materiálů, ale při studiu některých prací se ukázalo, že karbonizace biosorpčních materiálů může významně zvýšit jejich povrch a významně zvýšit účinnost adsorpce a adsorpční kapacitu, které jsou jedny z nejdůležitějších vlastností biosorbentu. S použitím karbonizace, lze získat aktivní uhlí, které není tak finančně nákladné jako komerční aktivní uhlí. [99, 186] Protože je karbonizace složitý a náročný proces, doporučil bych pro správný výběr biologického materiálu a optimalizaci podmínek karbonizace další výzkum, který dokáže stanovit optimální podmínky tohoto procesu.

Výsledky jodových čísel, která určitým způsobem charakterizují povrch biosorbentu, nemají vliv na samotný proces biosorpce. Pouze charakterizují, zda se na biosorpci podílí fyzikální adsorpce. Tento výzkum potvrzuje tvrzení Voleského [174], který tvrdí, že velikost částic biosorbentu a tím i povrch, nemá vliv na schopnost sorbovat kovy z roztoku, protože biosorpce pravděpodobně probíhá v celé částici biosorbentu a nikoli pouze na jejím povrchu. Výsledky jodového čísla o probíhající fyzikální adsorpci u všech zvolených biosorbentů ověřím v následující kapitole, pomocí termodynamických parametrů, které také mohou částečně objasnit mechanismy biosorpce.

## 8.2 Termodynamika

Tato kapitola obsahuje výsledky výpočtů termodynamických parametrů. Jedná se o tyto parametry: změna Gibbsovy energie, změna entalpie a změna entropie. Hodnoty uvedených veličin byly vypočteny pro tři různé teploty 293,15 K, 303,15 K a 313,15 K, kromě změny entalpie, která je pro všechny teploty stejná. Hodnoty těchto parametrů charakterizují biosorpci, určují spontánnost a samovolnost, a mohou pomoci při zjištění optimální teploty pro zvolený biosorbent, při použití na odstranění Cr (VI) z roztoku.

Hodnota a znaménko změny entalpie  $\Delta H$ , odpoví na otázku, zda biosorpce probíhá lépe při nižších nebo při vyšších teplotách, tedy zda se bude jednat o děj exotermický nebo endotermický. Pokud je změna entalpie záporná, probíhá fyzikální adsorpce. Pokud je, kladná, bude se na mechanismu pravděpodobně podílet chemisorpce. Hodnota entalpie pomůže potvrdit závěry z kapitoly o jodovém čísle (viz kapitola 8.1 Jodové číslo).

Změna Gibbsovy energie  $\Delta G$  vypovídá o tom, jestli se jedná o děj samovolný nebo nesamovolný. Změna entropie poskytne informaci o náhodnosti průběhu biosorpce

a také jestli se jedná o samovolný děj. Všechny hodnoty pro výpočet termodynamických dat byly změřeny třikrát, aby se zabránilo chybě při měření a následně i zkreslení při výpočtech těchto hodnot. Protože hodnota korelačního koeficientu vypovídá, jak moc se shodují experimentální data s teoretickými výpočty, je u každého biosorbentu pro každou teplotu uveden korelační koeficient.

**Šišky borovice lesní (*Pinus sylvestris*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 7).

**Tabulka 7: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikované biomasy šišek borovice lesní ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivací činidlo HCl  $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 60 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)**

Teplota K	K	$\Delta G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
293,15	1,490	-3,6	-223,8	12,4	<b>0,9996</b>
303,15	1,329	-3,3		11,0	<b>0,9806</b>
313,15	1,506	-3,9		12,5	<b>0,9996</b>

Negativní hodnota změny Gibbsovy energie znamená, že biosorpce Cr (VI) je samovolně probíhající děj. Hodnota byla jedna z nejnižších ( $\Delta G= -3,9$  až  $-3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), proto lze říci, že děj probíhá méně samovolně než u ostatních biosorbentů. Záporná změna entalpie byla jedna z nejnižších ( $\Delta H= -223,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a vypovídá o fyzikální adsorpci. Tento fakt potvrzuje hodnota jodového čísla, která byla pro tento sorbent také nejnižší ( $I= 41,99 \text{ mg g}^{-1}$ ). Tyto hodnoty, změna entalpie a jodové číslo, byly nejnižší zjištěné ze všech biosorbentů, to naznačuje, že fyzikální adsorpce nebude patrně jediným mechanismem biosorpce a je oproti ostatním studovaným biosorbentům slabší. Adsorpční reakce je exotermní a probíhá proto lépe při nižších teplotách. Kladné hodnoty změny entropie  $\Delta S$  značí, že se v případě biosorpce jedná o děj, který je samovolný. Změna entropie byla také nejnižší, ale přesto děj probíhal samovolně. Vzhledem ke srovnatelným hodnotám změn entropie a Gibbsovy volné energie při všech teplotách, je rozhodující hodnota korelačního koeficientu, která byla nejvyšší při teplotě 293,15 K a 313,15 K, pro použití v praxi je výhodnější nižší teplota, protože roztok se sorbentem není nutné zahřívat, což je potenciálně ekonomicky výhodné.



**Vlna ovce domácí (*Ovis aries aries*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 8).

**Tabulka 8: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikované ovčí vlny** ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 15 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)

Teplota K	K	$\Delta G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
293,15	2,677	-6,5	-915,4	22,3	<b>0,957</b>
303,15	1,809	-4,6		15,0	<b>0,983</b>
313,15	1,580	-4,1		13,1	<b>0,998</b>

Negativní změna Gibbsovy energie znamená, že biosorpce Cr (VI) bude probíhat samovolně. Tato hodnota byla v porovnání s ostatními studovanými biosorbenty spíše průměrná. Hodnota změny Gibbsovy energie se s rostoucí teplotou blíží nule a tím se snižuje spontánnost reakce. Záporné hodnoty změny entalpie  $\Delta H$ , které jsou větší, než u šišek borovice lesní vypovídají o fyzikální adsorpci, kterou potvrzuje vysoká hodnota jodového čísla ( $I = 132,64 \text{ mg g}^{-1}$ ) v porovnání s ostatními biosorbenty. Adsorpční reakce bude exotermní a bude probíhat lépe při nižší teplotě. Díky nízké teplotě by nebylo při případném použití sorbentu v praxi, nutné sorpční kolony zahřívát. Pozitivní změna entropie  $\Delta S$  svědčí o tom, že se v případě biosorpce jedná o děj, který probíhá samovolně. Nejvyšší změna entropie ( $\Delta S = 22,3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) i Gibbsovy volné energie ( $\Delta G = -6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) byla vypočtena pro teplotu 293,15 K, která je ekonomicky velmi výhodná pro použití sorbentu v praxi.

**Troudinatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 9).

**Tabulka 9: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikovaného troudnatce pásovaného** ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 60 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)

Teplota K	K	$\Delta G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
293,15	1,529	-3,7	-827,9	12,7	<b>1,000</b>
303,15	3,019	-7,6		25,1	<b>0,982</b>
313,15	1,676	-4,4		13,9	<b>0,959</b>

Troudnatec pásovaný vykázal při teplotě 303,15 K největší změnu Gibbsovy energie ( $\Delta G = -7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Tato změna byla záporná, tedy  $\Delta G < 0$ , což znamená, že biosorpce Cr (VI) bude probíhat při této teplotě, samovolněji než při ostatních teplotách. Záporná hodnota změny entalpie vypovídá o fyzikální adsorpci, která pravděpodobně nebude jediným mechanismem biosorpce, protože hodnota jodového čísla ( $I = 73,6 \text{ mg g}^{-1}$ ) byla spíše nižší oproti ostatním biosorbentům. Adsorpční reakce bude mít exotermní charakter a bude probíhat mnohem lépe při nižší teplotě. Na základě hodnot korelačních koeficientů lineární závislosti  $\ln q$  na  $1000 \cdot T^{-1}$  se jeví jako nejvhodnější teplota 293,15 K. Podle vypočtených termodynamických parametrů, je pro tento biosorbent výhodná teplota 293,15 K, pro použití v praxi je efektivnější nižší teplota, proto je tento sorbent podle termodynamických parametrů výhodný.

**Slupky pomerančovníku pravého (*Citrus sinensis*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 10).

**Tabulka 10: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými pomerančovými slupkami ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min; zrnitostní frakce  $<0,5 \text{ mm}$ )**

Teplota K	K	$\Delta G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$R^2$
293,15	2,948	-7,2	-1 087,1	24,5	<b>0,999</b>
303,15	2,995	-7,5		24,9	<b>0,977</b>
313,15	2,334	-6,1		19,4	<b>0,991</b>

Slupky pomerančovníku pravého vykázaly při teplotě 303,15 K největší změnu Gibbsovy energie ( $\Delta G = -7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Tato změna byla záporná, což znamená, že odstraňování Cr (VI) probíhalo, při těchto podmínkách spontánně. Při teplotě 293,15 K byla hodnota změny Gibbsovy energie  $\Delta G$  nepatrně nižší. Záporná změna entalpie, vypovídá o fyzikální adsorpci, kterou potvrzuje hodnota jodového čísla ( $I = 76,83 \text{ mg g}^{-1}$ ), adsorpční reakce je exotermní a probíhá proto lépe při nižší teplotě. Změny entropie byly při teplotách 293,15 K a 303,15 K vyšší než při teplotě 313,15 K, to značí, že děj probíhá při nižší teplotě samovolněji než při vyšší a podporuje náhodnost a neuspořádaný pohyb částic na rozhraní pevné látky a roztoku během biosorpce. Kladná hodnota změny entropie  $\Delta S$  ve studovaném rozsahu teplot a za daných podmínek potvrzuje, že adsorpce Cr (VI) na chemicky modifikované pomerančové slupky bude pravděpodobně kombinací jak fyzikálního, tak chemického procesu, tento fakt rovněž

potvrzuje hodnota jodového čísla ( $I = 76,83 \text{ mg g}^{-1}$ ), která napovídá, že fyzikální adsorpce pravděpodobně nebude jediným mechanismem biosorpce. Na základě naměřených parametrů budou pro tento sorbent výhodné teploty 293,15 K i 303,15 K, ale pro použití v praxi je s ohledem na finanční náklady opět efektivnější používat během biosorpce nižší teplotu.

**Pecky broskvoně obecné (*Prunus persica*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 11).

**Tabulka 11: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami broskví ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)**

Teplota K	K	$\Delta G$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$R^2$
293,15	63,266	-154,2	-3 884,4	526,0	<b>0,964</b>
303,15	13,094	-33,0		108,9	0,934
313,15	7,137	-18,6		59,3	<b>0,999</b>

Pecky broskvoně obecné vykazaly při teplotě 293,15 K největší změnu Gibbsovy energie ( $\Delta G = -154,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ze všech studovaných biosorbentů. Tato změna byla negativní, což znamená, že biosorpce Cr (VI) probíhá samovolněji při nižší teplotě a při použití vyšších teplot nepůjde biosorpci provést. Záporná změna entalpie, která byla rovněž nejvyšší ze všech testovaných biosorbentů, vypovídá o fyzikální adsorpci, hodnota jodového čísla byla také vysoká ( $I = 132,87 \text{ mg g}^{-1}$ ) oproti ostatním studovaným biosorbentům. Adsorpční reakce je exotermní a probíhá lépe při nižších teplotách. Na základě hodnot korelačních koeficientů lineární závislosti  $\ln q$  na  $1000 \cdot T^{-1}$  se jeví jako nejlepší teploty 293,15 K a 313,15 K, ale pro použití v praxi, je mnohem lepší nižší procesní teplota. Kladná hodnota změny entropie  $\Delta S$  byla také nejvyšší ze všech biosorbentů při 293,15 K, to značí, že se v případě biosorpce jedná o děj, který velmi ochotně probíhá samovolně a naznačuje vysokou náhodnost a podporuje neuspořádaný pohyb částic na rozhraní pevné látky a roztoku během biosorpce. Z důvodu vysoké efektivity při nízké teplotě je tento biosorbent vhodný pro použití v praxi.

**Slupky ořešáku královského (*Juglans regia*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v (Tabulka 12).

**Tabulka 12: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými slupkami ořešáku královského ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)**

Teplota K	K	$\Delta G$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$R^2$
293,15	1,568	-3,8	-327,3	13,0	<b>0,971</b>
303,15	1,636	-4,1		13,6	<b>1,000</b>
313,15	1,718	-4,5		14,3	<b>0,999</b>

Záporná hodnota změny entalpie  $\Delta H$  naznačuje, že tento biosorpční proces bude mít ve studovaném teplotním rozsahu ( $T=293,15 - 313,15 \text{ K}$ ) exotermní charakter a bude probíhat fyzikální adsorpce, kterou potvrzuje hodnota jodového čísla ( $I = 79,63 \text{ mg g}^{-1}$ ), a která nebude pravděpodobně jediným mechanismem biosorpce. Záporná změna entalpie, naznačuje, že nárůst teploty by mohl negativně ovlivnit sorpční mechanismus. Vzhledem k tomu, že je změna Gibbsovy energie záporná, a klesá s rostoucí teplotou, je reálný předpoklad, že se bude jednat o samovolný děj, který probíhá samovolněji při vyšších teplotách, čemuž rovněž odpovídá i rostoucí kladná hodnota změny entropie  $\Delta S$ . Pozitivní změna entropie značí, že se v případě biosorpce jedná o děj, který je samovolný, tato hodnota byla také nejvyšší při 313,15 K. Na základě hodnot korelačních koeficientů lineární závislosti  $\ln q$  na  $1000 \cdot T^{-1}$ , se jeví jako nejvhodnější rozsah teplot 303,15 K a 313,15 K. Vzhledem k nízké efektivitě, při použití vysoké teploty v praxi, nemohu tento biosorbent podle termodynamických parametrů doporučit pro použití v praxi pro biosorpce Cr (VI).

**Pecky meruňky obecné (*Prunus armeniaca*)**, výsledky vypočtených hodnot konstanty adsorpční rovnováhy  $K$ , změny Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ , změny entalpie  $\Delta H$ , změny entropie  $\Delta S$  a korelačního koeficientu  $R^2$ , jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 13).

**Tabulka 13: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruňky obecné ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ;  $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl  $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 15 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min)**

Teplota K	K	$\Delta G$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$R^2$
293,15	5,124	-12,5	-1 814,4	42,6	<b>0,966</b>
303,15	8,281	-20,9		68,8	<b>1,000</b>
313,15	4,606	-12,0		38,3	<b>0,950</b>

Hodnota změny Gibbsovy energie  $\Delta G$  byla záporná, to znamená, že biosorpce Cr (VI) probíhá samovolně. Hodnota korelačního koeficientu lineární závislosti  $\ln q$  na  $1/000 \cdot T^{-1}$  ( $R^2 = 1,000$ ) svědčí o tom, že nejideálnější teplotou pro biosorpci je teplota 303,15 K. Záporná změna entalpie vypovídá o fyzikální adsorpci, kterou potvrzuje hodnota jodového čísla ( $I = 85,56 \text{ mg g}^{-1}$ ), která je oproti vlně ovce nebo peckám broskví nízká, proto nebude fyzikální adsorpce pravděpodobně jediným mechanismem tohoto procesu. Adsorpce je exotermní a probíhá lépe při nižších teplotách. Pozitivní změna entropie  $\Delta S$  značí, že se v případě biosorpce jedná o děj, který je samovolný. S přihlédnutím k vypočteným hodnotám, je nejvhodnější teplota pro tento biosorbent 303,15 K. Vzhledem k nevýhodnosti této teploty pro použití v praxi nemohu, tento biosorbent, při této úpravě na základě termodynamických parametrů doporučit pro další použití, při odstranění Cr (VI).

Pro lepší názornost jsem vybral nejvhodnější teploty pro jednotlivé studované biosorbenty, které jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 14).

**Tabulka 14: Shrnutí vhodných teplot pro biosorbenty**

<b>Biosorbent</b>	<b>Optimální teplota K</b>
Šišky borovice lesní	293,15 (313,15)
Vlna ovce domácí	293,15
Pecky broskvoně obecné	293,15
Pecky meruňky obecné	303,15
Slupky pomerančovníku pravého	293,15 (303,15)
Slupky ořešáku královského	303,15 (313,15)
Troudinatec pásovaný	293,15

Jako vhodné biosorbenty pro další použití pro odstranění Cr (VI) z vodné matrice se jeví šišky borovice lesní, vlna ovce domácí, pecky broskvoně obecné, troudnatec pásovaný a slupky pomerančovníku pravého, protože dosáhly nejlepšího průběhu biosorpce při nízké teplotě, která je velice výhodná pro praktické využití. Jako nevhodné se ukázaly pecky meruňky obecné a slupky ořešáku královského, které probíhaly optimálně při vyšších teplotách, jejichž udržení během průběhu biosorpce je ekonomicky velmi náročné.

Závěrem bych k této kapitole chtěl dodat, že vhodnost zvolených biosorpčních materiálů, pro použití v praxi, hodnotím pouze podle termodynamických parametrů, které se vztahují pouze ke třem různým teplotám, s rozpětím 10 K. Termodynamické parametry je možno ovlivnit stejně, jako celý průběh biosorpce, protože se vypočítávají

ze zbytkové koncentrace kovu a adsorpční kapacity. Tyto dvě hodnoty jsou ovlivněny různými podmínkami jako je doba aktivace, druh aktivačního činidla, zrnitost biosorbentu, doba biosorpce a hodnota pH roztoku. Z tohoto důvodu mohou být mnou vybrané biosorbenty za jiných podmínek vhodné pro další použití i když jsem je označil jako nevhodné a naopak vhodné biosorbenty nebude možné za jiných podmínek využít.

Na tomto místě bych znovu doporučil karbonizaci biosorbentů, která může zvýšit jejich povrch a významně zvýšit účinnost adsorpce a adsorpční kapacitu. Touto úpravou se mohou změnit charakteristiky biosorbentů, včetně termodynamických parametrů. Proto bych karbonizaci doporučil pro další výzkum.

Cílem této kapitoly bylo především charakterizovat průběh biosorpce podle termodynamických parametrů a ukázalo se, že ve všech případech u všech zvolených biosorbentů probíhala biosorpce exotermně, samovolně a spontánně, proto lze říci, že fyzikální sorpce je důležitou součástí a podílí se velkou měrou na celém procesu biosorpce, který většinou probíhá lépe při nízkých teplotách. Tento fakt potvrdily hodnoty jodových čísel, které dokázaly, že fyzikální adsorpce probíhá u všech biosorbentů a nebude pravděpodobně jediným mechanismem biosorpce.

## 9 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo seznámení se s procesem biosorpce, významem jodového čísla při studiu biosorpce a významem termodynamických parametrů. Ve své práci jsem se rovněž zaměřil na faktory, které mohou podstatným způsobem ovlivnit celý průběh biosorpce. Po zpracování rešeršní části, jsem vybral sedm různých biosorbentů na základě výzkumu, který probíhal v minulých letech na VŠB-TUO. Dalším důležitým krokem byl sběr těchto biosorbentů, který probíhal téměř půl roku. Následuje detailní popis mechanické úpravy a chemické aktivace, kterou jsem zvolil také na základě předchozích výzkumů.

Výsledky stanovení jodového čísla nebyly žádným překvapením, ani jeden ze studovaných biosorbentů nevykázal hodnotu jodového čísla, které běžně dosahuje aktivní uhlí. Podařilo se mi zjistit, že většina výzkumů týkající se biosorbentů, neobsahuje stanovení jodového čísla, a proto jsem měl k dispozici jen pár výsledků pro porovnání. Tyto výsledky byly hodně podobné těm, které jsem stanovil a vypočetl ve své práci, a proto mohu říci, že mé stanovení jodového čísla dobře demonstruje, jakých hodnot jodového čísla mohou nabývat zvolené biosorbentní materiály, při úpravě, která je v této práci uvedena.

Nejvyšší hodnotu jodového čísla vykázaly dva biosorbenty, vlna ovce domácí ( $132,64 \text{ mg g}^{-1}$ ) a pecky broskvoně obecné ( $132,87 \text{ mg g}^{-1}$ ), nejmenší hodnotu vykázaly šišky borovice lesní ( $41,99 \text{ mg g}^{-1}$ ). Ostatní biosorbenty, konkrétně troudnatec pásovaný ( $73,60 \text{ mg g}^{-1}$ ), slupky ořešáku královského ( $79,63 \text{ mg g}^{-1}$ ), slupky pomerančovníku pravého ( $76,83 \text{ mg g}^{-1}$ ) a pecky meruňky obecné ( $85,56 \text{ mg g}^{-1}$ ), vykázaly oproti ostatním biosorbentům spíše průměrné hodnoty. Hodnota jodového čísla potvrdila, že fyzikální adsorpce je důležitou součástí biosorpce, ale není pravděpodobně jediným mechanismem, který se v procesu biosorpce uplatňuje. Veškeré hodnoty jodového čísla se vztahují k biosorbentům, které jsou upraveny způsobem uvedeným v této práci.

Pomocí termodynamických parametrů ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  a  $\Delta S$ ) jsem určil, že u všech sedmi biosorbentů probíhá biosorpce exotermně, spontánně a samovolně. Hodnoty změny entalpie byly ve všech případech záporné, to svědčí o probíhající fyzikální adsorpci, kterou potvrdily hodnoty jodových čísel.

Pro zvýšení hodnoty jodových čísel u vybraných biosorbentů a tím zlepšení fyzikální adsorpce, bych doporučil jinou mechanickou a chemickou úpravu biosorbentů, anebo karbonizaci, pomocí které je možné z biosorbentů získat cenově přijatelné aktivní uhlí, které by mohlo mít lepší vlastnosti než biosorbenty, kterými jsem se zabýval v této práci.



## Zdroje

- [1] ABDOLALI, A., W. S. GUO, H. H. NGO, S. S. CHEN, N. C. NGUYEN a K. L. TUNG. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment. *Bioresource Technology*. 2013. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037> >.
- [2] ADÁMKOVÁ, L. *Studium adsorpčních izoterem adsorpce Cr (VI) z vodných roztoků pomocí odpadních pecek z broskví*. Ostrava, 2013, 49 s. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [3] ADAMS, B. A. a E. L. HOLMES. Adsorptive properties of synthetic resins. *Journal of Society of Chemical Industry*. 1935, vol. 54, pp. 1-6.
- [4] AHALYA, N., R. D. KANAMADI a T. V. RAMACHANDRA. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Journal of Biotechnology*. 2005, vol. 8, Issue 3.
- [5] AHALYA, N., R. D. KANAMADI a T. V. RAMACHANDRA. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry And Environment*. 2003, vol. 1. Issue 7.
- [6] AHLUWALIA, S. S. a D. GOYAL. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Journal Bioresource Technology*. 2007, vol. 98, Issue 12, pp. 2243-2257.
- [7] AHMAD, M. F., S. HAYDAR, A. A. BHATTI a A. J. BARI. Application of artificial neural network for the prediction of biosorption capacity of immobilized *Bacillus subtilis* for the removal of cadmium ions from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal*. 2014, vol. 84, pp. 83-90.
- [8] AHMADY-ASBCHIN, S., Y. ANDRÈS, C. GÉRENTE a P. LE CLOIREC. Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms. *Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, Issue 14, pp. 6150–6155.
- [9] AHMED, M. K., G. K. KUNDU, M. H. AL-MAMUN, S. K. SARKAR, M. S. AKTER a M. S. KHAN. Chromium (VI) induced acute toxicity and genotoxicity in freshwater stinging catfish. *Heteropneustes fossilis*. *Journal Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013, vol. 92, pp. 64-70.

- [10] AKSAKALA, O. a H. UCUN. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 181, Issues 1-3, pp. 666-672.
- [11] AKSU, Z. a E. BALIBEK. Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 145, Issues 1-2, pp. 210-220.
- [12] ALBADADARIN, A. B., A. H. AL-MUHTASEB, N. A. AL-LAQTAH, G. M. WALKER, S. J. ALLEN a M. N. M. AHMAD. Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*. 2011, vol. 169, Issues 1-3, pp. 20-30.
- [13] ARYAL, M. a M. LIAKOPOULOU-KYRIAKIDE. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on phosphate biosorption from aqueous solutions by Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass, Common ion effect. *Colloids and Surfaces A: Journal Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, vol. 387, Issues 1-3, pp. 43-49.
- [14] ATKIN, P. a J. PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [15] BAHADIR, T., G. BAKA, L. ALTAS a H. BUYUKGUNGOR. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Journal of Enzyme and Microbial Technology*. 2007, vol. 41, Issues 1-2, pp. 98-102.
- [16] BAKATULA, E. N., E. M. CUKROWSKA, I. M. WEIERSBYE, L. MIHALY-COZMUTA, A. PETER a H. TUTU. Biosorption of trace elements from aqueous systems in gold mining sites by the filamentous green algae (*Oedogonium sp.*). *Journal of Geochemical Exploration*. 2014, vol. 4, Issue 2, pp. 173-198.
- [17] BANIHASHEMI, B. a R. L. DROSTE. Sorption–desorption and biosorption of bisphenol A, triclosan, and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol to sewage sludge. *Science of The Total Environment*. 2014. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.116>>.
- [18] BARAL, A. a R. D. ENGELKEN. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Journal of Environmental Science & Policy*. 2002, vol. 5, Issue 2, pp. 121-133.

- [19] BAYO, J. Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 191, pp. 278-287.
- [20] BAYRAMOĞLU, G., Ç. GÖKÇE, E. YALÇIN, M. YILMAZ a M. Y. ARICA. Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr<sup>6+</sup> removal efficiencies from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. 119, Issues 1–3, pp. 219–229.
- [21] BENJAMIN, M. M. *Water chemistry*. Boston: McGraw-Hill, c2002, 668 p. Opera Journeys libretto series. ISBN 0-07-238390-9.
- [22] BERMÚDEZ, Y. G. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 183, pp. 68-76.
- [23] BIELEFELDT, A. R. a C. VOS. Stability of biologically reduced chromium in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, vol. 2, Issue 1, pp. 550-556.
- [24] *BioLib* [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <<http://www.biolib.cz>>.
- [25] BOR, YC., CY. CHEN, WQ. GUO, HW. CHANG, WM. CHEN, DJ LEE, CC. HUANG, NQ. REN a JS. CHANG. Fixed-bed biosorption of cadmium using immobilized *Scenedesmus obliquus* CNW-N cells on loofa (*Luffa cylindrica*) sponge. *Bioresource Technology*. 2014. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.006>>.
- [26] BÓTA, A., K. LÁSZLÓ, L. G. NAGY, G. SUBKLEW, H. SCHLIMPER a M. J. SCHWUGER. Adsorbents from waste materials. *Adsorption*. 2007, vol. 3, pp. 81–91.
- [27] Botany.cz. HOSKOVEC, L. *FOMITOPSIS PINICOLA* (Sw.) P. Karst. – troudnatec pásováný [online]. 2007 [cit. 2014-02-25]. Dostupné z: <<http://botany.cz/cs/fomitopsis-pinicola>>.
- [28] Botany.cz. HOSKOVEC, L. *JUGLANS REGIA* L. – ořešák královský [online]. 2008 [cit. 2014-02-15]. Dostupné z: <<http://botany.cz/cs/juglans-regia>>.
- [29] Botany.cz. LEUGNEROVÁ, G. *PINUS SYLVESTRIS* L. – borovice lesní (sosna) [online]. 2007 [cit. 2014-02-12]. Dostupné z: <<http://botany.cz/cs/pinus-sylvestris>>.

- [30] BOUCHALOVÁ, M. *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) na peckách broskví (Prunus persica)*. Ostrava, 2012, 49 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [31] BŘEZINOVÁ, M. *Biosorpce chromu (VI) ořešákem královským (Juglans regia)*. Ostrava, 2010. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile Ph.D.
- [32] BŘEZINOVÁ, M. *Studium vlivu Cr (III) na stanovení Cr(VI) sorbovaného pomocí slupek ořešáku královského (Juglans regia)*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [33] BULGARIU, L., C. COJOCARU, B. ROBU a M. MACOVEANU. Equilibrium isotherm studies for sorption of lead ions from aqueous solutions using romanian peat sorbent. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2007, vol. 6, Issue 5, pp. 425-430.
- [34] BUNKE, D. Environmental Issues of Chromium(VI) Compounds. *Journal of elektrochemistry and plating technology*. 2011. DOI: 10.12850, ISSN2196-0267.JEPT90.
- [35] CAROLINE, B., M. GURGEL, C. SILVA a E. GUIBAL. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol. 237, pp. 362-371.
- [36] Česko. Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: *Sbírka zákonů str. 5617*. 2001.
- [37] Česko. Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon). In: *Sbírka zákonů str. 4353*. 2011.
- [38] *Český lékopis 2005: doplněk 2006 : (ČL 2005 - Doplněk 2006) : Pharmacopoea Bohemica MMV: Addendum MMVI : (Ph. B. MMV - ADD. MMVI)*. 1. vyd. Praha: Grada, 2006, 2 sv. (3255-4995 s.). ISBN 80-247-1939-8.
- [39] ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) – Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. Datum vydání: Únor 1996.
- [40] DANESHVAR, E., M. KOUSHA, M. JOKAR, N. KOUTAHZADEH a E. GUIBAL. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms,

- kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 204-206, pp. 225-234.
- [41] DAS, D., R. VIMALA a N. DAS. Biosorption of Zn(II) onto *Pleurotus platypus*: 5-Level Box–Behnken design, equilibrium, kinetic and regeneration studies. *Journal of Ecological Engineering*. 2014, vol. 64, pp. 136-141.
- [42] DAVIS, T. A., B. VOLESKY a A. MUCCI. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Journal of Water Research*. 2003, vol. 37, Issue 18, pp. 4311–4330.
- [43] DAVIS, T. A., F. E. ALI, E. GIANNITTI a B. VOLESKY. Cadmium Biosorption by *Sargassum fluitans*: Treatment, Resilience and Uptake Relative to Other *Sargassum spp.* and Brown Algae. *Water Quality Research Journal of Canada*. 2003, vol. 39, Issue 3, pp. 183–189.
- [44] DENIZ, F., S. KARAMAN a S. D. SAYGIDEGER. Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Journal of Desalination*. 2011, vol. 270, Issues 1-3, pp. 199-205.
- [45] DHAL, B., H. N. THATOI, N. N. DAS a B. D. PANDEY. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, vol. 250-251, pp. 272-291.
- [46] DIN 53582, *Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl*, 1983, Berlin: sDeutsches Institut Für Normung e.V.
- [47] DUNDAR, M., C. NUHOGLU a Y. NUHOGLU. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 151, Issue 1, pp. 86-95.
- [48] DZIWULSKA, U., A. BAJGUZB a B. GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ. The use of algae *Chlorella vulgaris* immobilized on Cellex-T support for separation/preconcentration of trace amounts of platinum and palladium before GFAAS Determination. *Analytical Letter*. 2004, vol. 37, Issue 10, pp. 2189–2203.
- [49] ELANGO VAN, R., L. PHILIP a K. CHANDRARAJ. Biosorption of chromium species by aquatic Weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 152, issue 1, pp. 100-112.

- [50] EROGLU, H., S. YAPICI, C. NUHOGLU a E. VAROGLU. Biosorption of Ga-67 radionuclides from aqueous solutions onto waste pomace of an olive oil factory. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 172, Issues 2–3, pp. 729–738.
- [51] ERTUGAY, N. a Y. K. BAYHAN. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 154, Issues 1-3, pp. 1-3.
- [52] FAN, Q. H., D. D. SHAO, J. HU, W. S. WU a X. K. WANG. Comparison of Ni<sup>2+</sup> sorption to bare and ACT-graft attapulgitites: Effect of pH, temperature and foreign ions. *Surface Science*. 2008, vol. 602, Issue 3, pp. 778-785.
- [53] FLORES-GARNICA, J. G., L. MORALES-BARRERA, G. PINEDA-CAMACHO a E. CRISTIANI-URBINA. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Journal of Bioresource Technology*. 2013, vol. 136, pp. 635-643.
- [54] FOMINA, M. a G. M. GADD. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Journal of Bioresource Technology*. 2014, Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>>.
- [55] GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2009, vol. 84, Issue 1, pp. 13-28.
- [56] GAGNON, S. Jefferson lab. *The Element Chromium* [online]. 2013 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <<http://education.jlab.org/itselemental/ele024.html>>.
- [57] GAO, JF., Q. ZHANG, JH. WANG, XL. WU, SY. WANG a YZ. PENG. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules. *Journal of Bioresource Technology*. 2011, vol. 102, Issue 2, pp. 805-813.
- [58] GAO, R. a J. WANG. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 145, Issue 3, pp. 398-403.
- [59] GHAEDI, M., S. HAJATI, F. KARIMI, B. BARAZESH a G. GHEZELBASH. Equilibrium, kinetic and isotherm of some metal ion biosorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, vol. 19, Issue 3, pp. 987-992.

- [60] GITET, H., P. A. SUBRAMANIAN, D. MINILU, T. KIROS, M. HILAWIE, G. GEBREMARIAM a K. TAYE. Speciation of chromium in soils near Sheba Leather Industry, Wukro Ethiopia. *Talanta*. 2013, vol. 116, pp. 626–629.
- [61] HAN, R., J. ZHANG, W. ZOU, J. SHI a H. LIU. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. 125, Issues 1-3, pp. 266–271.
- [62] HANIF, M. A., R. NADEEM, M. N. ZAFAR, K. AKHTAR a H. N. BHATTI. Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 145, Issue 3, pp. 501-505.
- [63] HASAN, H. A., S. R. S. ABDULLAH, N. T. KOFLI a S. K. KAMARUDIN. Isotherm equilibria of  $Mn^{2+}$  biosorption in drinking water treatment by locally isolated *Bacillus* species and sewage activated sludge. *Journal of Environmental Management*. 2012, vol. 111, pp. 34-43.
- [64] HAUG, A. a O. SMIDSROD. Selectivity of some anionic polymers of divalent metal ions. *Journal of Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, pp. 843-54.
- [65] HE, J. a J. P. CHEN. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modelling simulation tools. *Journal of Bioresource Technology*. 2014, Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>>.
- [66] HORÁKOVÁ, D. (2006): *Bioremediace*. Masaryková univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, Brno, 62-69 s.
- [67] HRANOŠ, P. *Anorganická technologie: studijní text pro SPŠCH*. 3. přeprac. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2000, 92 s. ISBN 80-863-6901-3.
- [68] HRIČOVSKÝ, I. *Meruňky a broskvoně*. Bratislava: Příroda, 2004, 88 s. ISBN 80-07-01228-1.
- [69] HUANG, F., Z. DANG, CL. GUO, GN. LU, R. R. GU, HJ. LIU a H. ZHANG. Biosorption of Cd(II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil. *Colloids and Surfaces B: Journal of Biointerfaces*. 2013, vol. 107, pp. 11–18.

- [70] HUANG, H., X. XIAO, B. YAN a L. YANG. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 175, Issues 1–3, pp. 247–252.
- [71] CHEN, YL., YC. LAI, CJ. LIN, YK. CHANG a MS. KO. Controlling sintering atmosphere to reduce the hazardous characteristics of low-energy cement produced with chromium compounds. *Journal of Cleaner Production*. 2013, vol. 43, pp. 45–51.
- [72] Chrom a sloučeniny (jako Cr). In: *Integrovaný registr znečišťování: Ministerstvo životního prostředí České republiky* [online]. Praha: CENIA a Ministerstvo životního prostředí, 2011 [cit. 2014-01-13]. Dostupný z: <<http://www.irz.cz/node/60>>.
- [73] JESKE, A. a B. GWOREK. Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvio-glacial sands. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, vol. 237-238, pp. 315-322.
- [74] JOCHYMKOVÁ, L. *Biosorpce Cr (VI), Zn (II) Cd (II) a Ni (II) z vodného roztoku pomocí pecek švestky domácí*. Ostrava, 2013, 55 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [75] JOV, JJ., ZS. GUO, HR. CHEN, MS. WU a TR. LING. Determination of the iodine adsorption number of carbon black by using a direct cathodic reduction method. *Journal of Electrochemistry Communications*. 2010, vol. 12, Issue 11, pp. 1605–1608.
- [76] JUSTIA. *Justia patents* [online]. 2013 [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: <<http://patents.justia.com>>.
- [77] KADUKOVÁ, J. *Minerální biotechnologie III: Biosorpce kovů z roztoků*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2003, 91 s. ISBN 80-248-0244-9.
- [78] KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2002, č. 96.
- [79] KAMSONLIAN, S., S. SURESH, C. B. MAJUMDER a S. CHAND. Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. *International Journal of Science Technology and Management*. 2011, vol. 2, ISSN 2229-6646.
- [80] KATIRCIOĞLU, H., B. ASLIM, A. R. TÜRKER, T. ATICI a Y. BEYATLI. Removal of cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized



- live and heat-inactivated *Oscillatoria sp.* H1 isolated from freshwater (Mogan Lake). *Journal of Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, Issue 10, pp. 4185–4191.
- [81] KAYA, K., E. PEHLIVAN, C. SCHMIDT a M. BAHADIR. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Food Chemistry*. 2014, vol. 158, pp. 112-117.
- [82] KHAMBHATY, Y., K. MODY, S. BASHA a B. JHA. Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Biosorption of Hexavalent Chromium by Dead Biomass of *Marine Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 145, Issue 3, pp. 489-495.
- [83] KHOSRAVI, R., M. FAZLZADEHDAVIL, B. BARIKBIN a A. A. TAGHIZADEH. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Journal of Applied Surface Science*. 2014, vol. 292, pp. 670–677.
- [84] KIRAN, B., A. KAUSHIK a C. P. KAUSHIK. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized *cyanobacterium*. *Chemical Engineering Journal*. 2007, vol. 126, Issues 2–3, pp. 147–153.
- [85] KOBYA, M., E. DEMIRBAS, E. SENTURK a M. INCE. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*. 2005, vol. 96, Issue 13, pp. 1518–1521.
- [86] KOLÁŘOVÁ, Z., *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) na slupkách citrusových plodů a vlivu Cr(III) na stanovení Cr(VI)*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [87] KOTAŠ, J. a Z. STASICKA. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Journal of Environmental Pollution*. 2000, vol. 107, Issue 3, p. 263–283.
- [88] KOTLAŘ, R. *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) z vodného roztoku pomocí neaktivované pomerančové kůry* Ostrava, 2013, 55 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [89] KOVALOVÁ, L. *Studium podmínek ovlivňujících průběh procesu Biosorpce Cr (VI) pomocí šišek borovice lesní (Pinus sylvestris)* Ostrava, 2011. Diplomová

- práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [90] KRATOCHVIL, D. a B. VOLESKY. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 1998, vol. 16, Issue 7, pp. 291-300.
- [91] KUBEČKA, J. *Akumulace kovů ve vodách a jejich dočišťování bakteriemi* [online]. 2009 [cit. 2014-02-07]. ISSN 1802-2685. Dostupné z: <[www.gate2biotech.cz/akumulace-kovu-ve-vodach-a-jejich-docistovani-bakteriemi](http://www.gate2biotech.cz/akumulace-kovu-ve-vodach-a-jejich-docistovani-bakteriemi)>.
- [92] KUMAR, R., N. R. BISHNOI a G. K. BISHNOI. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engennering Journal*. 2008, vol. 135, Issue 3, pp. 202-208.
- [93] KUYUCAK, N. a B. VOLESKY. 4769223 Biosorbent for gold, St Lambert, Quebec, *Canada Biotechnology Advances*. 1989, vol. 7, Issue 2, p. 322.
- [94] KUYUCAK, N. a B. VOLESKY. Accumulation of cobalt by *Marine alga*. *Journal of Biotechnology Bioengineering*. 1989, vol. 33, Issue 7, pp. 809–814.
- [95] LAKSHMANRAJ, L., A. GURUSAMY, M. B. GOBINATH a R. CHANDRAMOHAN. Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 169, Issues 1-3, pp. 1141-1145.
- [96] LEŠKO, J., J. TRŽIL a R. ŠTARHA. *Anorganická chemie*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2011, 254 s. ISBN 978-80-248-2398-0.
- [97] LI, G., X. YANG, L. LIANG a S. GUO. Evaluation of the potential redistribution of chromium fractionation in contaminated soil by citric acid/sodium citrate washing. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012, Dostupný z:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.10.016>>.
- [98] LI, J., X. ZHANG a Y. YAN. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra Swartz* biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, vol. 333, Issue 1, pp. 71-77.
- [99] LI, T., J. SHEN, S. HUANG, N. LI a M. YE. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. *Applied Clay Science*. 2014, vol. 93–94, pp. 48-55.

- [100] LO, W., H. CHUA, KH. LAM a SP. BI. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. *Journal of Chemosphere*. 1999, vol. 39, Issue 15, pp. 2723-2736.
- [101] LU, Y. J., H. CHUA a P.K. WONG. Changes in cell surface dielectric constant in biosorption of nickel ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) by *Enterobacter* sp. 4–2. *Journal of Enzyme and Microbial Technology*. 1998, vol. 23, Issue 6, pp. 403–407.
- [102] LUNA, A. S., A. L. H. COSTA, A. C. A. DA COSTA a C. A. HENRIQUES. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Journal of Bioresource Technology*. 2010, vol. 101, Issue 14, pp. 5104-5111.
- [103] MAHMOUD, M. E. a R. A. H. MOHAMED. Biosorption and removal of Cr(VI)–Cr(III) from water by eco-friendly gelatin biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, vol. 2, Issue 1, pp. 715-722.
- [104] MALKOÇ, E., Y. NUHOĞLU a Y. M. DUNDAR. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, vol. 138, Issues 1–2, pp. 142–151.
- [105] MAO, J., S. Y. LEE, S. W. WON a YS. YUN. Surface modified bacterial biosorbent with poly(allylamine hydrochloride): Development using response surface methodology and use for recovery of hexachloroplatinate(IV) from aqueous solution. *Journal of Water Research*. 2010, vol. 44, Issue 20, pp. 5919–5928.
- [106] MARTINS, A. F., A. L. CARDOSO, J. A. STAHL a J. DINIZ. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. *Journal of Bioresource Technology*. 2007, vol. 98, Issue 5, pp. 1095-1100.
- [107] MAZUR, R. *Alternativní způsob úpravy důlní vody*. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Ostrava 2011. Vedoucí práce Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
- [108] MISHRA, S. a M. DOBLE. Novel chromium tolerant microorganisms: Isolation, characterization and their biosorption capacity. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2008, vol. 71, Issue 3, pp. 874–879.

- [109] MOUSSAVI, G. a B. BARIKBIN. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2010, vol. 162, Issue 3, pp. 893–900.
- [110] MUNGASAVALLI, D. P., VIRARAGHAVAN T. a D. C. JIN. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Journal of Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, vol. 301, Issues 1–3, pp. 214–223.
- [111] NAJA, G. M., V. MURPHY a B. VOLESKY (2009): Biosorption, metals. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. Ed: Flickinger, M. C. Wiley, p. 4500.
- [112] NAJA, G., C. MUSTIN, B. VOLESKY a J. BERTHELIN. A High Resolution Titrator: A new approach to studying binding sites of microbial biosorbents. *Journal of Water Research*. 2005, vol. 39, pp. 579-588.
- [113] NASSERI, S., M. M. ASSADI, M. N. SEPEHR, K. H. ROSTAMI, M. SHARIAT a K. NADAFI. Chromium removal from tanning effluent using biomass of *Aspergillus oryzae*. *Journal of Biological Science*. 2002, vol. 5, Issue 10, pp. 1056–1059.
- [114] NOVÁK, J. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 260 s. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [115] NOVÁK, J. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, s. 264-506. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [116] NUHOGLU, Y. a E. OGUZ. Removal of copper(II) from the aqueous solution by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry Journal*. 2003, vol. 38, pp. 1627–1631.
- [117] OBALOVÁ, P. *Studium faktorů ovlivňujících biosorpci Cr (VI) pomocí troudnatce pásovaného (Fomitopsis pinicola)*. Ostrava, 2011, 63 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [118] OFOMAJA, A. E. Biosorption of Methyl violet onto palm kernel fiber: Diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time. *Biomass and Bioenergy*. 2011, vol. 35, Issue 10, pp. 4112-4123.

- [119] OFOMAJA, A. E. Biosorption studies of Cu(II) onto *Mansonia* sawdust: Process design to minimize biosorbent dose and contact time. *Journal of Reactive and Functional Polymers*. 2010, vol. 70, Issue 11, pp. 879-889.
- [120] OFOMAJA, A. E. Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto *Mansonia* wood sawdust. *Industrial Crops and Products*. 2011, vol. 33, Issue 2, pp. 418-428.
- [121] OFOMAJA, A. E. a E. B. NAIDOO. Biosorption of lead(II) onto pine cone powder: Studies on biosorption performance and process design to minimize biosorbent mass. *Carbohydrate Polymers*. 2010, vol. 82, Issue 4, pp 1031-1042.
- [122] *Ovce: Chov a stříhání ovcí* [online]. 2012 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <<http://www.ovce.hu.cz/>>.
- [123] ÖZER, A., D. ÖZER, G. DURSUN a S. BULAK. The equilibrium and kinetic modeling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*. *Journal of Adsorption*. 2004, vol. 10, Issue 4, pp. 317–326.
- [124] PANDAY, K. K. Copper(II) removal from aqueous solution by fly ash. *Journal of Water Research*. 1985, vol. 19, Issue 7, pp. 869–873.
- [125] PANKOW, J. F. *Aquatic chemistry concepts*. Chelsea: Lewis Publishers, c1991, 683 p. ISBN 08-737-1150-5.
- [126] Periodická tabulka: Chrom. *Periodická tabulka: Periodická tabulka prvků* [online]. 2014 [cit. 2014-02-12]. Dostupné z: <<http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=24>>.
- [127] PICARDO, M. A., A. C. MELO FERREIRA a A. C. A. COSTA. Continuous thorium biosorption – Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*. 2009, vol. 100, Issue 1, pp. 208–210.
- [128] PILLAI, S. S., B. DEEPA, E. ABRAHAM, N. GIRIJA, P. GEETHA, L. JACOB a M. KOSHY. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013, vol. 98, pp. 352–360.
- [129] PITTER, P. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, VIII, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

- [130] POPKOVÁ, M. *Využití odpadního materiálu ze zemědělství k odstranění chromu Cr(VI)*. Ostrava, 2010, 43 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [131] PREETHA, B. a T. VIRUTHAGIRI. Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*. *Separation and Purification Technology – Journal*. 2007, vol. 578, Issue 1, pp. 126–133.
- [132] RAMNATH, L. a K. R. GUNARATNA. Effective water content reduction in sewage wastewater sludge using magnetic nanoparticles. *Journal of Bioresource Technology*. 2014, vol. 153, pp. 333-339.
- [133] RAMRAKHIANI, L., R. MAJUMDER a S. KHOWALA. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption. *Chemical Engineering Journal*. 2011, vol. 171, Issue 3, pp. 1060–1068.
- [134] RASKIN, I., P. B. A. KUMAR, S. DUSHENKOV a D. E. SALT. Bioconcentration of heavy metals by plants. *Journal of Current Opinion in Biotechnology*. 1994, vol. 5, Issue 3, pp. 285–290.
- [135] REDY, D. H. K., K. SESHIAIAH, A. V. R. REDDY a S.M. LEE. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 2012, vol. 88, Issue 3, pp. 1077-1086.
- [136] Registr povinností pro životní prostředí. [online] 2014. [cit. 2014-01-07]. Chrom a jeho sloučeniny. Dostupné z: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislativy/Chrom.pdf>.
- [137] REMACLE, J. The cell wall and metal binding, B. VOLESKY (Ed.), *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boca Raton, 1990, pp. 83–92.
- [138] REMENÁROVÁ, R., M. PIPÍŠKA, M. HORNÍK, M. ROZLOŽNÍK, J. AUGUSTÍN a J. LESNÝ. Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012, vol. 43, Issue 3, pp. 433–443.

- [139] REZAEI, H. Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* *Arabian Journal of Chemistry*. 2013, [cit. 2014-02-17]. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.008>>.
- [140] RUŽOVIČ, T. *Možnosti aplikace biosorpce pomocí rostlinné biomasy při dekontaminaci odpadních vod*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Iva Melčáková, Ph.D.
- [141] SAFAA, Y. a H. N. BHATTI. Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. *Journal Chemical Engineering Research and Design*. 2011, vol. 89, Issue 12, pp. 2566-2574.
- [142] SEDLÁK, I. *Chemická technika pro 3. a 4. ročník SPŠ chemických*. Praha: Masarykova střední škola chemická, 2005.
- [143] SEPEHR, M. N., S. NASSERI, M. M. ASSADI a K. YAGHMAIAN. Chromium bioremoval from tannery industries effluent by *Aspergillus oryzae*. *Environmental Health Science*. 2002, vol. 2, Issue 4, pp. 273-279.
- [144] SHELLEY, E. a G. KIBBY. *Fungi: a unique photographic guide to the fungi of Britain and Northwest Europe*. London: Dorling Kindersley, 2004. ISBN 978-075-1336-962.
- [145] SHROFF, K. A. a V. K. VAIDYA. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*. *Chemical Engineering Journal*. 2011, vol. 171, Issue 3, pp. 1234-1245.
- [146] SCHIEWER, S. a B. VOLESKY. Modeling multi-metal ion Exchange in Biosorption. *Journal Environmental science technology*. 1996, vol. 30, pp. 2921-2927.
- [147] SOGHOIAN, S. a R. SINERT. *Heavy Metal Toxicity*. [online]. 2011 [cit. 2014-01-26]. Dostupné z: <<http://emedicine.medscape.com/article/814960-overview>>.
- [148] SRIVIDYA, K. a K. MOHANTY. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Catla catla scales: Equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 155, Issue 3, pp. 666-673.
- [149] STRÁSKÝ, A. *Inovace fyziologie bakterií - cvičení a Cvičení z environmentální biotechnologie*. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, 2008. FRVŠ TO G4 1594/2008.

- [150] STŘEDA, I. *Základy rovnovážně termodynamiky*. 2. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2001. ISBN 80-7083-453-6.
- [151] STUMM, W. *Aquatic surface chemistry: chemical processes at the particle-water interface*. 1st Ed. Hong Kong: John Wiley, 1987, 520 s. ISBN 04-718-2995-1.
- [152] ŠEVČÍKOVÁ, P. *Biosorpce*. Ostrava, 2012, 34 s. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [153] ŠIMEK, L. a J. HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie I*. Vyd. 4. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 180 s. ISBN 80-731-8324-2.
- [154] ŠIMEK, L. a J. HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie II: (koloidní a makromolekulární systémy)*. Vyd. 3. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 94 s. ISBN 80-731-8325-0.
- [155] ŠRÁMEK, V. a L. KOSINA. *Obecná a anorganická chemie*. 1. vyd. Olomouc: Fin, 1996. ISBN 80-7182-003-2.
- [156] TABARAKI, R., S. AHMADY-ASBCHIN a O. ABDI. Biosorption of Zn(II) from aqueous solutions by *Acinetobacter sp.* isolated from petroleum spilled soil, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, vol. 1, Issue 3, pp. 604-608.
- [157] TADDEI, P., P. MONTI, G. FREDDI, T. ARAI a M. TSUKADA. Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: an IR investigation. *Journal of Molecular Structure*. 2003, vol. 650, pp. 105–113.
- [158] *Termodynamika 2005: Břežlov 16.-17.9.2005 : [sborník konference]*. Praha: Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005, 96 s. ISBN 80-862-3849-0.
- [159] TRUČKOVÁ, I. *Studium kinetiky biosorpce Cr(VI) pomocí pecek meruněk (Prunus armeniaca)*. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Eva Pertile, Ph.D.
- [160] TUNALI, S., I. KIRAN, a T. AKAR. Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering Journal*. 2005, vol. 7, Issue 18, pp. 681–689.
- [161] TZESOS, M. a A. A. DEUTSCHMANN. An investigation of engineering parameters for the use of immobilised biomass particles in biosorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1990, vol. 48, pp. 29-39.



- [162] UCUN, H., Y. K. BAYHAN a Y. KAYA. Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by *Pinus sylvestris* Linn. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 153, issues 1 - 2, pp. 52 - 59.
- [163] VAIOPOULOU, E. a P. GIKAS. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Journal of Water Research*. 2012, vol. 46, Issue 3, pp. 549-570.
- [164] VĚTVIČKA, V. *Stromy a keře*. Vyd. 2. Ilustrace Vlasta Matoušová, Jan Mašek. Praha: Aventinum, 2005, 288 s. Souborné svazky. ISBN 80-715-1254-0.
- [165] VIJAYARAGHAVAN, K. a Y. YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. *Journal of Biotechnology Advances*. 2008, vol. 26, Issue 3, pp. 266-291.
- [166] VILAR, J. V. P., J. A. B. VALLE, A. BHATNAGAR, J. C. SANTOS, S. M. A. G. U. SOUZA, A. A. U. SOUZA, C. M. S. BOTELHO a R. A. R. BOAVENTURA. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 200-202, pp. 140-148.
- [167] VINOD, V. T. P., R.B. SASHIDHAR a B. SREEDHAR. Biosorption of nickel and total chromium from aqueous solution by gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A carbohydrate biopolymer. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 178, Issues 1–3, pp. 851–860.
- [168] VOHLÍDAL, J., A. JULÁK a K. ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 80-716-9855-5.
- [169] VOLAVKOVÁ, L. *Stanovení jodového čísla frakcí popele po spalování biomasy rostlinného původu*. Ostrava, 2012. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
- [170] VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Reviews*. 1994, vol. 14, Issue 4, pp. 291-302.
- [171] VOLESKY, B. Biosorbents for metal recovery. *Trends in Biotechnology*. 1987, vol. 4, Issue 5, pp. 96–101.
- [172] VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water research*. 2007, vol. 41, Issue 18, pp. 4017-4029.
- [173] VOLESKY, B. Detoxification of metal – bearing effluents: biosorption for the nextcentury. *Hydrometallurgy*. 2001, vol. 59, Issues 2-3, pp. 203-216.

- [174] VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*. Montreal-St. Lambert, Quebec: BV Sorbex, 2003. ISBN 09-732-9830-8.
- [175] VOLESKY, B. a Z. R. HOLAN. Biosorption of Heavy Metals. *Journal of Biotechnology Progress*. 1995, vol. 11, Issue 3.
- [176] WAHAB, M. A., S. JELLALI a N. JEDIDI. Effect of temperature and pH on the biosorption of ammonium onto *Posidonia oceanica* fibers: Equilibrium, and kinetic modeling studies. *Journal of Bioresource Technology*. 2010, vol. 101, Issue 22, pp. 8606-8615.
- [177] WANG, J. a C. CHEN. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*. 2014 [cit. 2014-01-05]. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>>.
- [178] WANG, SY., MH. TSAI, SF. LO a MJ. TSAI. Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal. *Journal of Bioresource Technology*. 2008, vol. 99, Issue 15, pp. 7027-7033.
- [179] WANG, XS. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management*. 2009, vol. 90, Issue 2, pp. 721-729.
- [180] WANG, J. a C. CHEN. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*. 2009, vol. 27, pp. 195-226.
- [181] WEPPEN, P. a A. HORNBURG. Calorimetric studies on interaction of divalent cations and microorganisms or microbial envelopes. *Journal of Thermochemica Acta*. 1995, vol. 269-270, pp. 393-404.
- [182] What is Biosorption. [online]. [cit. 2014-01-02]. Dostupné z: <<http://biosorption.mcgill.ca/publication/whatis.htm>>
- [183] WITEK-KROWIAK, A., K. CHOJNACKA, D. PODSTAWCZYK, A. DAWIEC a K. POKOMEDA. Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption proces. *Journal of Bioresource Technology*. 2014, Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021>>.
- [184] WITEK-KROWIAK, A. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu<sup>2+</sup> ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the proces. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 192, pp. 13-20.

- [185] WOLFOVÁ, R. *Využití rostlinných zbytků ze zemědělské prvovýroby k odstranění těžkých kovů z vodných roztoků*. Ostrava, 2009. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Slavomír HREDZÁK, Ph.D.
- [186] WUI, S. A., N. Y. YIP, A. TIRAFERRI a M. ELIMELECH. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning. *Journal of Membrane Science*. 2011, vol. 382, Issues 1–2, pp. 100-106.
- [187] YUNG, CL., CL CHENG, YL. HAN, BY. CHEN, JS. CHANG, CL. CHENG, YL. HAN, BY. CHEN a JS. CHANG. Recovery of high-value metals from geothermal sites by biosorption and bioaccumulation. *Journal of Bioresource Technology*. 2014, [cit. 2014-03-15]. Dostupný z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.008> >.

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Mapa výroby a nakládání s chromem v průmyslu v ČR 2003 [136].....	8
Obrázek 2: Chování chromu ve vodním prostředí, převzato a upraveno [24, 34] .....	9
Obrázek 3: Troudnatec pásovaný ( <i>Fomitopsis pinicola</i> ).....	22
Obrázek 4: Plody ořešáku královského ( <i>Juglans regia</i> ).....	23
Obrázek 5: Pecky meruňky obecné ( <i>Prunus armeniaca</i> ).....	24
Obrázek 6: Vlna ovce domácí ( <i>Ovis aries aries</i> ).....	25
Obrázek 7: Šišky borovice lesní ( <i>Pinus sylvestris</i> ).....	25
Obrázek 8: Slupky pomerančovníku pravého ( <i>Citrus sinensis</i> ) .....	26
Obrázek 9: Pecky broskvoně obecné ( <i>Prunus persica</i> ) .....	26
Obrázek 10: Schéma úpravy biosorbentu .....	29
Obrázek 11: Digitální byreta.....	31
Obrázek 12: Třepací inkubátor .....	32
Obrázek 13: Spektrofotometr.....	34

**Seznam tabulek**

Tabulka 1: Příklady metod čištění vod a jejich hodnocení [173] .....	4
Tabulka 2: Příklady biosorbentů pro sorpci Cr (VI).....	5
Tabulka 3: Hlavní vazebné skupiny vhodné pro biosorpci [31, 65, 172] .....	10
Tabulka 4: Jodové číslo vybraných biosorbentů.....	21
Tabulka 5: Koncentrace použitého aktivačního činidla a doba aktivace .....	28
Tabulka 6: Jodové číslo výsledky .....	36
Tabulka 7: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikované biomasy šišek borovice lesní ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 60 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min) .....	40
Tabulka 8: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikované ovčí vlny ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 15 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min) .....	41
Tabulka 9: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) modifikovaného troudnatce pásovaného ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 60 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min) .....	41
Tabulka 10: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými pomerančovými slupkami ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min; zrnitostní frakce $<0,5 \text{ mm}$ ) .....	42
Tabulka 11: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami broskví ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min).....	43
Tabulka 12: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými slupkami ořešáku královského ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 30 min; kontaktní doba 10, 20 a 30 min).....	44
Tabulka 13: Termodynamické parametry biosorpce Cr (VI) chemicky modifikovanými peckami meruňky obecné ( $c_s=20 \text{ g l}^{-1}$ ; $c_i=100 \text{ mg l}^{-1}$ ; bez úpravy pH; 150 otáček za minutu; aktivační činidlo HCl $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ ; doba aktivace 15 min; kontaktní doba 10, 20 30 min).....	44
Tabulka 14: Shrnutí vhodných teplot pro biosorbenty .....	45