VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

VYUŽITÍ ODPADŮ Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU PRO ÚČELY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE LUCIE NEDVĚDICKÁ
AUTHOR

BRNO 2015

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

VYUŽITÍ ODPADŮ Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU PRO ÚČELY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

UTILIZATION OF WASTE FROM THE FOOD INDUSTRY FOR WASTEWATER TREATMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE LUCIE NEDVĚDICKÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. PAVEL DIVIŠ, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	**FCH-BAK0887/2014**	Akademický rok:	**2014/2015**
Ústav:	Ústav chemie potravin a biotechnologií		
Student(ka):	**Lucie Nedvědická**		
Studijní program:	Chemie a technologie potravin (B2901)		
Studijní obor:	Biotechnologie (2810R001)		
Vedoucí práce	**doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**		

Název bakalářské práce:

Využití odpadů z potravinářského průmyslu pro účely čištění odpadních vod

Zadání bakalářské práce:

1. zpracování literární rešerže k zadanému tématu
2. příprava odpadního materiálu pro laboratorní experimenty
3. provedení experimentů spočívající v adsorpci vybraných kovů přítomných v odpadních vodách na odpadní materiál z potravinářského průmyslu
4. vyhodnocení provedených experimentů

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

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

- -	- -	- -
Lucie Nedvědická	doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.	prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problém, jak využít odpadů z potravinářského průmyslu na čištění odpadních vod kontaminovaných těžkými kovy. Princip je založen na adsorpci kovů odpadním materiálem. V teoretické části jsou popsány obecné charakteristiky jednotlivých těžkých kovů a rovněž i přípustné hodnoty těchto těžkých kovů v odpadních vodách. Dále je v této práci uvedeno jakými chemickými metodami je možné odstranit těžké kovy z odpadních vod. Tato práce se také zabývá, jakým způsobem je možné analyzovat adsorbované množství sorbované látky, tedy využitím metod AAS, AFS, AES, MS a ICP – OES. V závěru teoretické části je řešena problematika jednotlivých odpadů z potravinářského průmyslu a jejich adsorpce. V experimentální části bylo zkoumáno využití čajového odpadu k odstraňování mědi z odpadní vody. Byl zkoumán hlavně vliv pH na adsorpci mědi na čajový odpad a maximální možná adsorpční kapacita čajového odpadu. Optimální hodnota pH pro sorpci mědi z roztoku na čajový odpad se pohybovala v rozmezí 5 – 6 a maximální možná adsorpční kapacita byla stanovena na 0,0336 $mg \cdot g^{-1}$. Výsledky ukazují, že čajový odpad by mohl být použit jako vhodný adsorbent pro čistění odpadních vod, a to hlavně díky dobré dostupnosti, nízkým nákladům a dobré adsorpci těžkých kovů.

ABSTRACT

This bachelor thesis disserts about options and issues how to utilize waste from the food industry for wastewater treatment contaminated with heavy metals. The theoretical part describes the general characteristics of heavy metals, as well as the permissible and limit values of these heavy metals in waste water. Furthermore, it is described in this document which chemical methods can be used in order to remove heavy metals from wastewater. This thesis also deals with methods how to analyze the adsorbed amount of sorbed substance, means by using AAS, AFS, AES, MS and ICP – OES methods. At the end of the theoretical part, the issues of the different wastes from the food industry are dealing with and their adsorption ability. In the experimental section it was investigated the tea waste utilization in order to eliminate copper ions from waste water. It has been tested mainly the effect of pH on the adsorption of copper onto tea waste and maximum possible adsorption capacity onto tea waste. The pH optimum for the sorption of cooper from solution onto tea waste was within range 5-6 and the maximum possible adsorption capacity 0,0336 $mmol \cdot g^{-1}$ was determined. The results indicate that the tea waste could be used as a suitable adsorbent for the purification of waste water, mainly due to good availability, low cost and good adsorption ability of heavy metals.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké kovy, adsorpce, odpadní voda

KEYWORDS

heavy metals, adsorption, wastewater

NEDVĚDICKÁ, L. *Využití odpadů z potravinářského průmyslu pro účely čištění odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 33 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych velmi poděkovat panu doc. Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za všechny rady, připomínky a hlavně čas, který byl nezbytný k vykonání experimentální části bakalářské práce. Poděkování také patří rodině, která mě psychicky podpořila.

OBSAH

1. Úvod 8

2. Teoretická část 9

2.1. Charakteristika těžkých kovů 9

2.1.1. Obecné charakteristiky jednotlivých těžkých kovů 9

2.1.1.1. Olovo 9

2.1.1.2. Rtuť 9

2.1.1.3. Chrom 10

2.1.1.4. Kadmium 10

2.1.1.5. Stříbro 10

2.1.1.6. Arsen 10

2.1.1.7. Měď 10

2.1.1.8. Nikl 10

2.1.1.9. Zinek 11

2.2. Přípustné hodnoty znečištění průmyslových odpadních vod 11

2.3. Chemické metody odstraňování těžkých kovů z odpadních vod 11

2.3.1. Srážecí metoda 11

2.3.2. Cementace 12

2.3.3. Sorpce a iontová výměna 12

2.3.4. Membránové technologie 13

2.4. Analýza adsorbovaného množství sorbované látky 13

2.4.1. Atomová absorpční spektrometrie (AAS) 13

2.4.2. Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) 13

2.4.3. Atomová emisní spektrofotometrie (AES) 14

2.4.4. Hmotnostní spektrometrie (MS) 14

2.4.5. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP–OES) 14
2.4.5.1. Princip metody a instrumentace 14
2.4.5.2. Zmlžovače 15
2.4.5.3. Zdroj plazmatu 15
2.4.5.4. Monochromatizace záření 15
2.4.5.5. Detekce 16
2.4.5.6. Interference 16
2.5. Odpady z potravinářského průmyslu jako sorbenty těžkých kovů 16
2.5.1. Čajový odpad 16
2.5.2. Odpad z vinné révy 19
2.5.3. Odpad z kávy 19
2.5.4. Další odpady 20
3. Experimentální část 21
3.1. Popis vzorku 21
3.2. Laboratorní vybavení 21
3.2.1. Chemikálie 21
3.2.2. Pomůcky 22
3.2.3. Přístroje 22
3.3. Příprava vzorku 22
3.4. Příprava standardních roztoků 22
3.5. Stanovení koncentrace metodou (ICP – OES) 23
3.6. Statické vyhodnocení 23
4. Výsledky a Diskuse 24
4.1. Charakterizace adsorbentu 24
4.2. Závislost pH na adsorpci 24

4.3. Adsorpční izoterma 26

5. Závěr 29

6. Seznam použitých zdrojů 30

7. Seznam použitých zkratek a symbolů 33

1. ÚVOD

Voda, chemická sloučenina kyslíku a vodíku, je základní složkou nejen člověka, ale i všech rostlinných a živočišných ekosystémů. Je hlavním médiem pro transport živin – pro příjem i vylučování. Ve vodném prostředí se odehrává většina biochemických reakcí. Voda je složkou každé buňky a je tedy existenciálně důležitá pro jakýkoliv metabolismus. Voda bývá označována jako obnovitelný zdroj biosféry, tedy nemůže být prakticky vyčerpána. Zásoby vody však nejsou nekonečné. Její spotřeba velmi úzce souvisí s přibýváním obyvatelstva, se zvyšováním životní úrovně, s rozvojem průmyslu a zemědělství.

Voda bývá velmi často člověkem znečišťována. A právě v posledních letech se setkáváme s problémem, že naše vody trpí silným znečištěním, kvůli kterému je dnes například ohroženo plno druhů zvířat, a je ničeno životní prostředí. Druhů znečištění je mnoho od vypouštění splaškových a průmyslových vod do povrchových vod po havárie ropných tankerů v mořích a oceánech. Voda je tak kontaminována jak organickými tak anorganickými látkami.

Mezi závažné kontaminanty anorganického původu řadíme těžké kovy, které se do vody dostávají většinou v průmyslových odpadních vodách. Některé z nich jsou obzvlášť toxické, a proto je vyvíjena snaha je z vod odstranit. Odstraňování těžkých kovů je velmi náročné jak po technické stránce, tak po finanční. Proto se v dnešní moderní době klade čím dál větší pozornost na biologické procesy a na využití biomasy.

Díky vlastnostem biomasy je možné odstraňovat těžké kovy z vod a to ekonomicky a technicky nenáročnou cestou. Produkce odpadů z potravinářského průmyslu se každoročně významně zvyšuje. Vlastní likvidace a případné využití je omezené. Perspektivně se nabízí možnost využití těchto odpadů na adsorpci těžkých kovů a zařadit je případně do existujících technologií odstraňování těžkých kovů z vod.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Charakteristika těžkých kovů

Těžkými kovy rozumíme kovy o hustotě vyšší než $5 g \cdot cm^{-3}$, patří mezi ně např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo a rtuť. Některé z těchto prvků jsou pro živé organismy nezbytné, ovšem při vyšších koncentracích jsou toxické, jiné jsou jedovaté při všech koncentracích (olovo, rtuť, kadmium). Velká část těžkých kovů rozptýlených nyní v půdě, atmosféře a organismech se na svoje místo dostala zásluhou lidské činnosti.

U většiny těžkých kovů je jejich zdrojem v životním prostředí metalurgický průmysl, spalování fosilních paliv, prašné provozy, automobilová doprava, dále k uvolňování kovů dochází při průmyslových procesech, kde se využívají jejich sloučeniny (výroba cementu a skla), při použití výrobků obsahujících těžké kovy (výfukové plyny motorových vozidel) nebo při spalování odpadů a čistírenských kalů. Kovy se dostávají do organismu, a pokud je organismus nedokáže vyloučit, mohou působit toxicky. Některé prvky nejsou organismy vůbec schopny vylučovat. Jde většinou o prvky, které se vyskytují v zemské kůře a v mořské vodě v poměrně nízké koncentraci (Pb, Hg, Bi, Cd), takže živé organismy nevyvinuly během své evoluce mechanismy k jejich zpracování. Tyto prvky se v tkáních akumulují, a mohou být proto obzvlášť nebezpečné. Nejzávažnější kovové kontaminanty životního prostředí jsou Pb, Cd, Hg. [1]

2.1.1. Obecné charakteristiky jednotlivých těžkých kovů

2.1.1.1. Olovo

Olovo patří do IV. skupiny periodické soustavy a v přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Přírodní zdroj olova je leštěnec olověný. Jednou z vlastností olova je, že na vzduchu se velmi rychle pokryje vrstvou oxidu a uhličitanu, která způsobí jeho zešednutí, ale zároveň ho chrání před další oxidací. [2] Páry i rozpustné sloučeniny olova jsou velmi jedovaté. [3]

2.1.1.2. Rtuť

Rtuť patří do XII. skupiny periodické soustavy. Jedná se o ušlechtilý kov a má ze všech kovů nejnižší teploty tání a varu. Vyskytuje se hlavně v oxidačním stavu +II, ale je možný i oxidační stav +I. Charakteristickou schopností rtuti je tvorba amalgámů, tedy její schopnost rozpouštět některé kovy. [4] Její páry jsou velmi jedovaté. Používá se v lékařství a je nedílnou součástí některých fyzikálních přístrojů jako jsou teploměry, barometry, polarografy atd. [5]

2.1.1.3. Chrom

Mezi prvky VI. skupiny patří i chrom. Jeho nejstabilnější oxidační číslo je +III a právě v tomto oxidačním stupni je řazen mezi významné stopové biogenní prvky. Oproti tomu sloučeniny v oxidačním stavu +VI jsou známé jako silné karcinogeny. [4]

2.1.1.4. Kadmium

Spolu se zinkem a rtutí patří do XII. skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o stříbrolesklý neušlechtilý kov. Spolu se rtutí patří mezi mimořádně toxické kovy. [4] V lidském těle se hromadí v ledvinách a v játrech, kde při dlouhodobému příjmu malých dávek dochází k jejich selhání. [5]

2.1.1.5. Stříbro

Stříbro je bílý lesklý kov, který se vyskytuje v přírodě jak ryzí, tak i ve formě sloučenin. Patří mezi ušlechtilé kovy, má velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost a výbornou tažnost a kujnost. Jeho typickým oxidačním stavem je +I. [4] Vyrobené stříbro se využívá při výrobě fotografických materiálů, v elektrotechnice, k výrobě akumulátorů, na přípravu zubního amalgamu a k výrobě šperků. [5]

2.1.1.6. Arsen

Arsen patří spolu s antimonem a bismutem do XV. skupiny periodické soustavy. Nejedná se o hojně zastoupený prvek v zemské kůře. Tvoří křehké šedé krystalky kovového vzhledu. Díky svým chemickým vlastnostem není jasné, zda se jedná o kov či nekov, řadí se spíše mezi polokovy. [6]

2.1.1.7. Měď

Jedná se o ušlechtilý kov, který se vyskytuje převážně ve sloučeninách se sírou nebo ve formě oxidů a hydroxid-uhličitanů. Stejně jako stříbro a zlato, které se vyskytují s mědí mezi prky XI. skupiny, má velmi dobrou elektrickou i tepelnou vodivost. [4] Jedná se o měkký kov slabě načervenalé barvy, který dobře vede elektrický proud. Řadí se mezi biogenní prvky, jelikož je součástí například hemocyaninu, který slouží v krvi měkkýšů k přenosu kyslíku. [5]

2.1.1.8. Nikl

Patří mezi přechodné prvky s vysokým bodem tání a varu a značnými kovovými vlastnostmi. Často se vyskytuje v oxidačních stavech +II a +III. Najdeme ho většinou vázaného se sírou nebo arsenem, velmi vzácně se nachází ryzí. [4] Laterity, rudy na bázi křemičitanů a oxidů, jsou to nejvýznamnější rudy niklu. Jedná se o stříbrolesklý kov, kujný, tažný a značné feromagnetický. Významný je nikl pro potravinářský průmysl, kdy se využívá jako katalyzátor při ztužování pokrmových tuků. Další jeho využití je také v automobilovém průmyslu při výrobě akumulátorů. [5]

2.1.1.9. Zinek

Jedná se o prvek nacházející se v XII. skupině periodické tabulky, který se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Za laboratorní teploty je zinek křehký. Na vzduchu se pokrývá vrstvou uhličitanu zinečnatého, která má ochrannou funkci. [2] Jedná se o biogenní prvek právě díky tomu, že je součástí řady enzymů obsažených ve většině buněk lidského těla. Využívá se při výrobě antikorozních povlaků a při výrobě suchých článků. [5]

2.2. Přípustné hodnoty znečištění průmyslových odpadních vod

Tabulka 1: Přípustné znečištění průmyslových odpadních vod pro průmyslový obor: Povrchová úprava kovů a zušlechťování kovů, převzato z [7]

Těžký kov	Přípustná hodnota [mg· l^{-1}]
Pb	0,5
Hg	0,05
Cr	0,5
Cd	0,2
Ag	0,1
As	0,5
Cu	0,5
Ni	0,8
Zn	2

Přípustné hodnoty pro odpadní vody se rozlišují dle průmyslové nebo zemědělského odvětví. Uváděné přípustné hodnoty koncentrací jednotlivých těžkých kovů nejsou roční průměry. Tyto hodnoty mohou být překročeny, ale v jaké míře, to už určí vodoprávní úřad. [7]

2.3. Chemické metody odstraňování těžkých kovů z odpadních vod

2.3.1. Srážecí metoda

Jedná se o nejčastěji používanou metodu odstraňování těžkých kovů z vody. Tato metoda je založena na nerozpustnosti některých kovových solí ve vodě. Využívá se srážecích činidel dobře dostupných. Jedná se například o hydroxid vápenatý, který slouží k vysrážení hydroxidů a uhličitanů, popřípadě soda, má-li uhličitan kovu ve vodě nižší rozpustnost než jeho hydroxid. Dále se mohou použít sulfidy, k nimž mají kovy velkou afinitu. Nevýhodou

této metody je ovšem nízká efektivita při nízkých koncentracích iontů a potřeba nízkého pH. [8]

2.3.2. Cementace

Tato nejstarší metoda odstraňování kovů z odpadních vod je založena na redoxním procesu, kdy se pro vyloučení čistého ušlechtilého kovu využije kovu více ušlechtilého. Princip spočívá v tom, že se ušlechtilý kov redukuju z oxidačního čísla I nebo II na 0, oproti tomu ten méně ušlechtilý se bude oxidovat z 0 do vyšších oxidačních stavů. Nevýhodou této metody je vysoká finanční, časová náročnost a vznik nevyžádaných reakcí při použití nevhodného prostředí. [8]

2.3.3. Sorpce a iontová výměna

Obecně sorpční procesy, ať už adsorpce nebo absorpce, jsou založeny na hromadění plynné nebo rozpuštěné látky v kapalině (obecně sorbátu) na povrch (v případě absorpce do vně) pevné látky (sorbentu) na základě mezipovrchových přitažlivých sil. Rozlišuje se fyzikální sorpce, která je založena na Van der Waalsových přitažlivých silách, nebo chemisorpce, která je oproti fyzikální pevnější, a je založena na chemických vazbách. Průběh sorpce je popsán sorpční rovnováhou, která určuje maximální možné množství látky, které je za daných podmínek možné sorbovat, a rychlostí sorpce (kinetikou), která určuje rychlost tohoto děje. Sorpční rovnováha je teda funkční závislost naadsorbovaného množství dané látky na koncentraci roztoku proudícího přes sorbent. Adsorpci popisují dvě základní adsorpční izotermy a to Langmuirova a Freundlichova. Langmuirova izoterma popisuje jednovrstevnou adsorpci a je popsána rovnicí

$$q = \frac{a \cdot k_L \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \tag{1}$$

kde q vyjadřuje adsorbované množství na jednotku sorbentu [mg·g^{-1}], a a k_L jsou Langmuirovy koeficienty a c_e je koncentrace roztoku po adsorpci [mg·l^{-1}].

Freundlichova adsorpční izoterma modeluje povrch sorbentu podobně. Rovnice popisující adsorpci je pak následující:

$$q = k_f \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

kde k_f a n jsou Freundlichovy konstanty a c_e je koncentrace roztoku po adsorpci [mg·l^{-1}]. Opakem adsorpce nebo absorpce je pak desorpce, kdy se jedná o proces, při kterém dochází k rovnováze v opačném směru, a látka se pak z povrchu či z jeho vně uvolňuje. [9]

Látky schopné vyměňovat ionty mezi ionexovou fází a roztoky elektrolytů se nazývají ionexy. Jedná se o vysokomolekulární organické látky, ve kterých jsou zabudovány funkční skupiny, které jsou schopny disociovat. Interakce probíhá tak, že makromolekula

s disociovanou funkční skupinou přitahuje z prostředí určitý ion a nahradí ho svým iontem příslušného náboje. [8]

2.3.4. Membránové technologie

Jedná se o metodu založenou na selektivním transportu jedné složky roztoku přes polopropustnou membránu vlivem různých vlastností dělených látek. Podle těchto kritérií se dále vybírají typy membrán. Tato metoda je velice šetrná, ale nevýhodou je, že na membránu působí řada dějů proti transportu, je nutné použít mnohem více energie. Mezi membránové technologie patří i reverzní osmóza, což je děj založený na proudění vody z koncentrovanějšího roztoku do méně koncentrovaného, a to se využívá například u odsolování vod, pitné vody, ale i na čištění odpadních vod z průmyslů. [8]

2.4. Analýza adsorbovaného množství sorbované látky

Metod pro zjišťování adsorbovaného množství kovu na sorbentu existuje několik. Nejvíce používanými jsou metody spektrometrické, tedy atomová emisní a atomová absorpční spektrometrie, atomová fluorescenční spektrometrie a také hmotnostní spektrometrie.

2.4.1. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie je metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Atomový absorpční spektrometr se skládá z primárního zdroje čárového záření, kterým je obvykle výbojka s dutou katodou, kde je dutá katoda vyrobena z kovu stanovovaného prvku. Anoda je z inertního kovu např. wolframu. Dále se skládá z atomizátoru, který vytvoří absorpční prostředí, a kterým prochází záření monochromátoru, kde je izolovaná vhodná rezonanční čára, na které je sledováno množství absorpce a detektoru, což je nejčastěji fotonásobič. [10]

2.4.2. Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

Atomová fluorescenční spektrometrie dosahuje nižších mezí detekce oproti ostatním metodám, a proto je vhodná pro stanovení několika prvků jako jsou Hg, Sb, Se a Cd. Touto metodou je nejprve analyt vpraven do atomizátoru a excitován pomocí monochromatického záření. Následně je měřeno fluorescenční záření. Hlavní rozdíl oproti AAS je v uspořádání přístroje. U AFS je uspořádání primárního a sledovaného fluorescenčního paprsku kolmé. Jako zdroje záření se používají bezelektrodové vysokofrekvenční výbojky a jako detektory je, kvůli malým hodnotám emisní složky, vhodné volit velmi citlivé fotonásobiče. [11]

2.4.3. Atomová emisní spektrofotometrie (AES)

Jedná se o metodu založenou na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu. Dodáním určitého množství energie dojde k elektronovým přechodům na vyšší energetické hladiny. Při přechodu elektronu zpět na původní hladinu může být přebytečná energie vyzářena v podobě fotonu o určité vlnové délce. AES se skládá ze zmlžovače, budícího zdroje, detektoru a vyhodnocovacího zařízení (počítače). Jako budící zdroj může být použit plamen, laser, jiskrový výboj, obloukový výboj a další. Výběr budícího zdroje záleží na druhu matrice a požadavcích analýzy. [12]

2.4.4. Hmotnostní spektrometrie (MS)

Tato metoda vyhodnocuje množství daného prvku ve vzorku na základě poměru hmotnosti a náboje iontů generovaných iontovým zdrojem. Hmotnostní spektrometr se skládá z následujících částí: zmlžovací zařízení, iontový zdroj, analyzátor a detektor. Jako zdroj iontů se často využívá indukčně vázané plazma, které vytvoří z molekul v kapalné fázi atomy v plynné fázi, které jsou následně ionizovány. Ve hmotnostním analyzátoru jsou pak rozpoznány pouze ty ionty o správném poměru *m/z*. Hmotnostním analyzátorem může být např. kvadrupól, TOF (time of flight) analyzátor nebo magnetický analyzátor. [12]

2.4.5. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP–OES)

2.4.5.1. Princip metody a instrumentace

Princip metody OES je založen na energetických přechodech valenčních elektronů daného prvku. Po dodání energie elektronu, elektron přechází na vyšší energetickou hladinu, a jelikož je atom nestabilní, vrací se elektron na základní energetickou hladinu v elektronovém obalu atomu a přitom dochází k uvolnění přebytečné energie v podobě elektromagnetického záření. Vzniklé spektrální čáry tvoří série, které zobrazují přechody z jakékoliv vyšší hladiny na hladinu základní. Energie záření uvolněná přechodem elektronu z vyšší do základní energetické hladiny je dána Planckovým vztahem:

$$E = h \cdot v = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{3}$$

kde h je Planckova konstanta, v je frekvence, λ je vlnová délka a c je rychlost světla.

Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem se skládá ze zmlžovacího zařízení, plazmového zdroje, monochromátoru a detektoru. Princip metody spočívá v přivedení kapalného vzorku do zmlžovacího zařízení pomocí peristaltického čerpadla, následně je vzorek smíchán s nosným plynem, což obvykle bývá argon. Dále je vzorek přiváděn do plazmové hlavice, ve které v prostředí plazmy dojde k odbourání matrice vzorku a ke tvorbě atomů prvků. Elektrony v atomech prvků jsou v prostředí plazmy excitovány a při převodu elektronů do základních energetických hladin emitují záření. Toto záření je následně vedeno na monochromátor, který rozdělí světlo dle určitých vlnových délek, a fotony tohoto

rozděleného světla následně dopadají na detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. [12]

2.4.5.2. Zmlžovače

Před analýzou je třeba vzorek převést do roztoku. K tomu slouží zmlžovací zařízení, které převede kapalinu do aerosolu. Rozeznáváme dva druhy zmlžovacího zařízení a to pneumatické a ultrazvukové zmlžovače. Pneumatickým zmlžovačem je kapalina vstřikována tenkou tryskou do proudu argonu, za vzniku aerosolu. Jedná se o nejčastěji používaný zmlžovač. Jeho nevýhodou je ale nerovnoměrná distribuce částic aerosolu. Tento problém je vyřešen v mlžné komoře, kde jsou zachyceny jak příliš velké tak příliš malé částice, a do budícího zdroje pak přichází pouze částice o zhruba stejné velikosti. K ultrazvukovému zmlžování dochází při vytvoření rázové vlny energií akustických vln o dostatečné frekvenci, která způsobí rozptyl kapaliny do plynu, tedy aerosol. Výhodou je, že u ultrazvukového zmlžování není zapotřebí proudu plynu pro vznik aerosolu a částice zde mají menší průměr a užší rozptyl velikostí. [12]

2.4.5.3. Zdroj plazmatu

V atomové spektrometrii je nutné převést vzorek do stavu volných atomů. K tomu ale dochází pouze při vysokých teplotách, kterých je v moderních technologiích dosahováno pomocí elektricky generovaného plazmatu. Plazma je ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů případně i z neutrálních molekul a atomů.

Plazmová hlavice u indukčně vázaného plazmatu se skládá z plazmového hořáku, vysokofrekvenční cívky a zdroje napájení. Samotný hořák je složen ze tří trubic, které jsou často vyrobené z křemenného skla, z toho středová trubice slouží k vedení aerosolu se vzorkem, kolem které proudí pomocný plyn, který slouží k chlazení. Do vnějšího prostoru kolem trubic je vháněn plyn k tvorbě plazmatu. Pro všechny tyto účely se používá jako plyn argon. Na špici hořáku se nachází měděná cívka, které vytváří elektromagnetické pole, k zažehnutí plazmy dochází vysokonapěťovým výbojem. Výbojem se uvolní elektrony z argonu, které jsou urychleny pomocí elektromagnetického pole. Tyto elektrony při další srážce s argonem způsobí uvolnění dalšího elektronu z molekuly argonu. Tato řetězová reakce pak vyvolá tok elektronů, molekul argonu a iontů argonu, které se souhrnně označují jako indukčně vázané plazma. [12]

2.4.5.4. Monochromatizace záření

Polychromatické elektromagnetické záření je rozděleno monochromátorem na fotony o určité vlnové délce. Rozsah vlnových délek, které z monochromátoru vycházejí, určuje štěrbina, buď pevně daná, nebo nastavitelná. [12] Mezi monochromátory patří různé druhy optických filtrů, které pracují na principu absorpce, interference, polarizace záření, rozptylu apod. Velmi často se v současné době také používá jako monochromátor optická mřížka, jejímž nakláněním se dá volit vlnová délka. [13]

2.4.5.5. Detekce

Konečnou fází celé spektrální analýzy je kvantitativní vyhodnocení naměřených údajů. K tomu slouží detektor, jehož úkolem je změřit intenzitu dopadajícího záření o příslušné vlnové délce. Jako detektory jsou známy různé druhy fotonásobičů, fotonek nebo například fotoelektrických článků. Emisní fotoelektrické články se dnes už moc nevyužívají. Spočívají na principu vnějšího fotoelektrického jevu, kdy foton z katody vyrazí elektron, který dál putuje k anodě. Fotonásobič, který je častěji využívaný, pracuje na podobném principu. Rozdíl je pouze v tom, že vyražený elektron narazí do dynody, ze které vyletí dva nebo více elektronů, které putují k další dynodě, ze které vyrazí další elektrony, a takhle se geometrickou řadou tvoří odezva ve formě elektrického signálu. Fotonky známe vakuové, plynové a polovodičové. Vakuové a plynové fotonky jsou tvořeny skleněnou baňkou. Proti vstupnímu okénku je na stěně baňky nanesena citlivá vrstva schopná fotoemise. Tato vrstva nanesená na vhodné kovové podložce tvoří katodu fotonky. Uprostřed fotonky je umístěna anoda. Po zapojení fotonky do obvodu, z katody se vlivem emise začnou uvolňovat elektrony. Vlivem elektrického pole mezi anodou a katodou budou elektrony postupovat k anodě a obvodem začne protékat proud. U plynových fotonek způsobují emitované elektrony ionizaci přítomného plynu, tím vzroste počet elektricky nabitých částic mezi katodou a anodou a dojde k zesílení proudu protékajícího obvodem. [13]

2.4.5.6. Interference

Nejběžnějším rušivým jevem je překryv spektrálních čar ležících natolik blízko sebe, že je detektor nedokáže vzájemně oddělit. Tyto interference označujeme jako spektrální. Rozlišujeme také interference nespektrální, které negativně ovlivňují analytický signál různými chemickými či fyzikálními vlastnostmi analyzovaného vzorku. Nejobvyklejším chemickým vlivem je tvorba nerozpustných solí a jejich sorpce na stěnách analytických nádob nebo na hadičkách přístroje, vedoucí vzorek do plazmatu. K fyzikálním vlivům patří rozdílná viskozita analyzovaného roztoku a roztoku pro kalibraci přístroje, dále hustota, povrchové napětí apod. [13]

2.5. Odpady z potravinářského průmyslu jako sorbenty těžkých kovů

Jedna z možností odstraňování těžkých kovů z odpadních vod je využití odpadů z potravinářského průmyslu jako levného sorbentu.

2.5.1. Čajový odpad

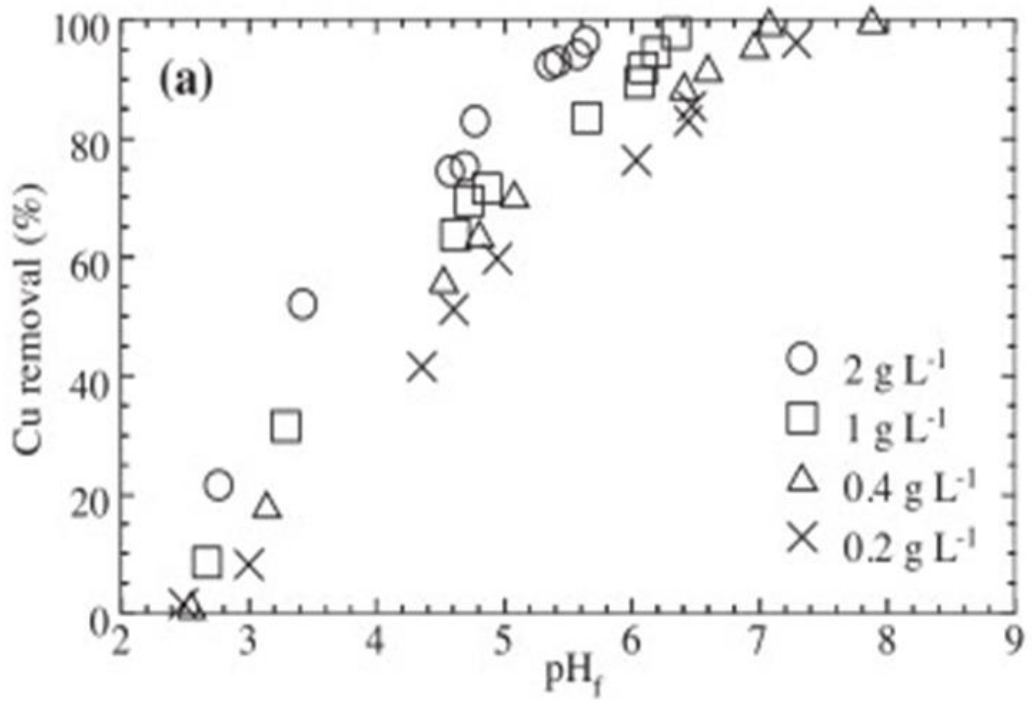
Jedním z možných adsorbentů těžkých kovů je čajový odpad. Pro test adsorpce nikelnatých iontů byly použity částice o určité velikosti, které se přidaly do roztoku o známé koncentraci niklu, a nechaly se protřepat na třepačce. Po následné filtraci se odebralo dané množství vzorku a porovnalo se s původním vzorkem niklu. Dále se ověřoval efekt adsorpce niklu pomocí čajového odpadu v náplňové koloně, kdy se kolona naplnila čajovým odpadem a vzorek se známou koncentrací niklu byl přečerpán přes tuto kolonu. Metoda FTIR zjistila, že za hlavními funkčními skupinami zodpovědnými za vazbu niklu jsou -OH, C-H, CC a C-O

skupiny. Při tomto pokusu bylo prokázáno, že kapacita adsorpce niklu roste se zvyšující teplotou. Kapacita adsorpce závisela také na pH a maximální adsorpce odpovídala hodnotě pH = 4. Dále byla zjištěna závislost na množství sorbentu. Se zvyšujícím množstvím přidaného sorbentu rostl také počet adsorpčních míst a zvyšovala se adsorpce. [14]

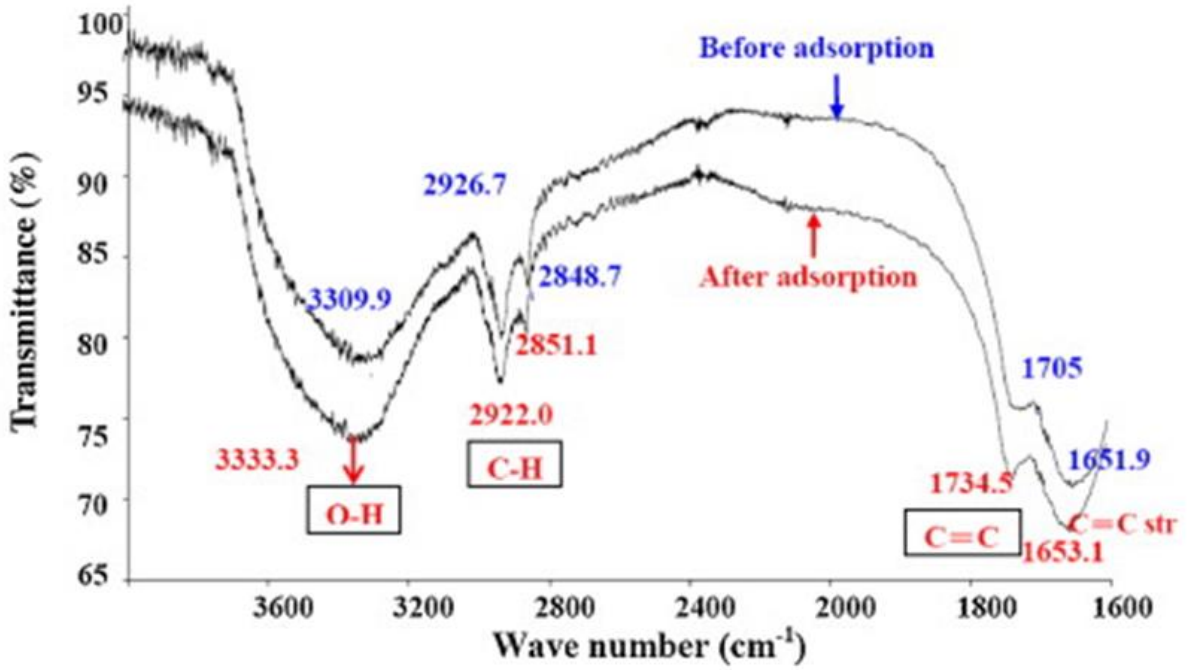
Při studiích, zda čajové odpady adsorbují těžké kovy, byly zkoumány i olovo a měď. Stejně jako u adsorpce niklu se čajový odpad nejprve upravil tak, že ve vroucí vodě byly odstraněny všechny jeho rozpustné a barevné složky, následně byl promyt v destilované vodě a v sušárně vysušen. Tento upravený odpad o známém množství se přidal do roztoku o známé koncentraci kovových iontů. Roztok se nechal třepat na třepačce a v určitých časových intervalech se odebíraly vzorky. Předběžný experiment ukázal, že adsorpce je velice rychlá u obou kovových iontů. Dále se ověřovala adsorpce pomocí náplňové kolony, která byla naplněna čajovým odpadem o známé hmotnosti. Roztok s kovovými ionty byl přiváděn do kolony o konstantní průtokové rychlosti. V časových intervalech byl odebírán vzorek a byl sledován úbytek koncentrace kovových iontů. Pro analýzu bylo využito atomové absorpční spektrofotometrie. Při porovnání iontů mědi a olova bylo zjištěno, že se olovo adsorbovalo mnohem rychleji než měď a mělo mnohem vyšší adsorpční kapacitu. Dále bylo prokázáno, že nevyšší adsorpce bylo dosaženo při pH rovno 5-6. [15]

Na Taiwanu byla zkoumána adsorpce měďnatých iontů na čajový opad. Nejprve byly před pokusem odstraněny nečistoty a barviva obsahující čaj tak, že se nechaly několikrát povařit. Po zbavení těchto nečistot se vzorek nechal důkladně usušit v sušárně po dobu 24 hodin. Poté se čajový odpad rozemlel. Byly připraveny standardní roztoky o určitých koncentracích iontů mědi. Vzhledem k tomu, že průmyslové odpadní vody obsahují značné množství iontů, tak pro napodobení bylo ke standardním roztokům přidáno pár kapek dusičnanu sodného. Do směsi byl přidán adsorbent a směs se nechala po dobu 24 hodin třepat na třepačce. Poté se směs zfiltrovala na membránovém filtru. Koncentrace iontů mědi ve filtrátu se zkoumala pomocí atomové absorpční spektrofotometrie. Z *Grafu 1* bylo zřejmé, že k největšímu množství adsorbovaných iontů docházelo při pH kolem 6. A *Graf 2* zobrazil, že za adsorpci jsou zodpovědné hlavně skupiny OH, CC a CH. [16]

Graf 1: Závislost adsorbovaného množství měďnatých iontů na pH, převzato z [16]



Graf 2: Skupiny odpovědné za adsorpci, převzato z [16]



2.5.2. Odpad z vinné révy

Na Taiwanu také byla zkoumána adsorpce chromu na odpad z vinné révy. Využilo se kalu, který se tvoří při výrobě vína. Kal se vysušil a prosel na částečky o velikosti milimetrů. Mikrofotografie ukázaly, že částice kalu mají většinou kulovitý tvar. Hlavními složkami kalu byly organické sloučeniny a dusík. Dále bylo zjištěno, že se jednalo právě o skupiny karboxylové a aminoskupiny, které byly zodpovědné za adsorpci. Studie ukázaly, že kal, vzniklý při výrobě vína, je vhodným adsorbentem pro chromité ionty. [17]

Při zkoumání, zda vinná réva je schopna adsorbovat některý z těžkých kovů, bylo v Brazílii zjištěno, že velmi dobře adsorbuje kadmium a olovo. Na experiment byl použit odpad z vinné révy, který byl důkladně vysušen a proset na částice menší než 355 μm. Tyto částice byly smíchány s roztokem buď olova, nebo kadmia o známém množství a koncentraci. Následně byl tento roztok třepán po dobu 5 minut na třepačce. Následně směs byla zfiltrována od pevných částic a filtrát byl analyzován pomocí plamenové absorpční spektrometrie. Tento předběžný test byl proveden na optimalizaci vlivu adsorpce na pH a na časovém intervalu třepání. Poté se vysušeným odpadem z vinné révy naplnila náplňová kolona a pomocí čerpadla byl řízen průtok roztoku s kadmiem nebo olovem kolonou. Koncentrace Cd a Pb ve vzorku se stanovovalo pomocí FAAS. [18]

Ve výzkumném středisku Yamanashi univerzity byla zkoumána adsorpce chromových iontů na odpadech z vinné révy. Pro tuto adsorpci byly použity slupky z vinné révy, které obsahují mnoho polyfenolů a jiných látek, které by mohly ovlivnit adsorpci. Jako standardy pro zjištění množství polyfenolů byly použity třísloviny, pyrogallol, katechol a katechin. Slupky byly důkladně rozemlety a byla přidána kyselina sírová. Poté byla směs zneutralizována pomocí hydrogenuhličitanu sodného, zfiltrována a znovu se přidala kyselina, tentokrát chlorovodíková. Po následné filtraci byl odpad z vinné révy promyt horkou vodou, aby se vzorek zbavil zbylé kyseliny, a důkladně vysušen. Částice byly prosety na velikost 100 μm. Samotné vyhodnocení adsorpce spočívalo v tom, že se částice nechaly třepat se standardním roztokem kovu o určité koncentraci po dobu 24 hodin. Standardní roztok byl připraven rozpuštěním chromanu draselného do kyseliny chlorovodíkové. Poté byl roztok zfiltrován a byla stanovena koncentrace celkového kovu ve filtrátu pomocí ICP - AES. Pro analýzu pouze chromových iontů (Cr^{+IV}) však bylo použito metody UV – VIS spektrofotometru. Bylo zjištěno, že k nejvyšší adsorpci chromových iontů dochází při pH = 4. Odpad z vinné révy se ukázal jako vhodný adsorbent pro odstraňování chromových iontů. [19]

2.5.3. Odpad z kávy

Kromě odpadů z vinné révy a čajových odpadů byly zkoumány i odpady z kávy. Kávové slupky byly důkladně promyty v destilované vodě, zbavily se nečistot a následně nechaly usušit. Pro analýzu se použily celé slupky (bez drcení). Stanovila se hodnota pH, při které docházelo k nejvyšší adsorpci, a ta odpovídala hodnotě 4. Testovala se adsorpce kadmia, mědi a zinku, kdy se připravily roztoky o známé koncentraci a do nich se přidalo známé množství sušených kávových slupek. Po 24 hodinách stálého míchání se roztok zfiltroval a pomocí

atomové absorpční spektrometrie se stanovila koncentrace kovových iontů. Bylo zjištěno, že nejlépe sorbovala měď na kávové slupky. [20]

Další, kdo zkoumal, zda jsou vhodným adsorbentem těžkých kovů právě odpady z kávy, bylo Thajsko. Tentokrát bylo využito odpadů z výroby instantní kávy a zkoumala se na nich adsorpce kadmia, mědi, niklu, olova a zinku. Nejprve byly zbytky kávy důkladně vysušeny v sušárně při teplotě 100°C, pomlety v mlýnu a prosety na částice o velikosti 500 μm. Tyto částice byly následně smíchány s jílem v určeném poměru a bylo přidáno několik kapek destilované vody. Z této směsi se vytvarovaly granule ve tvaru válce o dané velikosti, které byly znovu vysušeny. Nejprve byly zjištěny všechny vlivy na adsorpci pomocí předběžného testu, kdy se nechalo třepat dané množství adsorbentu se standardním roztokem měďnatých iontů, a následně se vyhodnotila změna koncentrace těchto iontů pomocí atomové absorpční spektrofotometrie. Bylo zjištěno, že nejvyšší adsorpce se dosahuje při pH rovno 2. Dále bylo zkoumáno, zda je možné dosáhnout u kademnatých iontů i desorpce. Adsorbent, obsahující kademnaté ionty, byl vložen do Erlenmeyerovy baňky a ponechán na třepačce. V určitých časových intervalech byly odebírány vzorky a pomocí atomové absorpční spektrofotometrie bylo zjištěno, že se desorbovalo až 92% kademnatých iontů. Nejlépe na granule adsorbovaly kademnaté ionty a nejméně ochotně nikelnaté ionty. [21]

2.5.4. Další odpady

V Chille byla zkoumána adsorpce mědi na odpadu ze zemědělského průmyslu. Byly zkoumány skořápky, pecky ze švestek, oliv a broskví. Roztoky mědi byly připraveny rozpuštěním pentahydrátu síranu měďnatého v destilované vodě. Všechny zkoumané druhy biomasy byly důkladně promyty v destilované vodě a vysušeny do konstantní hmotnosti. Do roztoku mědi byla přidána vysušená biomasa a po určitých časových intervalech byla směs zfiltrována. Obsah mědi se stanovoval pomocí atomové absorpční spektrometrie. Nejlepšími adsorbenty mědi podle experimentu byly broskvové a olivové pecky. [22]

Jako další adsorbent těžkých kovů byly zkoumány skořápky z vlašských ořechů. Zkoumala se na nich adsorpce chromových iontů. Skořápky se důkladně očistily, vysušily do konstantní hmotnosti a pomlely. Standardní roztok byl připraven rozpuštěním dichromanu draselného v deionizované vodě. Experiment se prováděl při pH rovno 1. Vzorek se standardním roztokem se nechal třepat na třepačce. Směs byla zfiltrována a koncentrace chromových iontů byla zkoumána pomocí UV – VIS spektrofotometru. Skořápky z vlašských ořechů se ukázaly jako dobrý a levný adsorbent chromových iontů. [23]

Tabulka 2: Shrnutí zkoumané adsorpce těžkých kovů zmíněné v této práci

Těžký kov	adsorbent	citace
Pb	čajový odpad, odpad z vinné révy, odpad z kávy	[15], [18], [21]
Cr	odpad z vinné révy, vlašské skořápky	[17], [23]
Cd	odpad z vinné révy, odpad z kávy	[18], [21]
Cu	čajový odpad, odpad z kávy, broskvové a olivové pecky	[15], [20], [22]
Ni	čajový odpad, odpad z kávy	[14], [21]
Zn	odpad z kávy	[20]

V *Tabulce 2* je shrnuto, jaké odpady z potravinářského průmyslu byly zkoumány, a jaký těžký kov dobře adsorbovaly.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Popis vzorku

K měření byly použity listy zeleného čaje značky Sir Edward Tea, který byl zakoupen v obchodním řetězci Lidl. Jedná se o směs zelených čajů.

3.2. Laboratorní vybavení

3.2.1. Chemikálie

- Ultračistá deionizovaná voda vyrobená stanicí ELGA PureLab Classic (Veolia Water Systems Ltd., UK)
- Kyselina dusičná 67%, p.a. + (Analytika Praha spol. s.r.o., ČR)
- Bezvodý síran měďnatý (Sigma-Aldrich s.r.o., USA)
- Hydroxid sodný (Sigma-Aldrich s.r.o., USA)

3.2.2. Pomůcky

- Běžné laboratorní sklo
- Mikropipeta

3.2.3. Přístroje

- pH metr typ 3210 (Fisher Scientific, ČR)
- Peristaltické čerpadlo model 900-1613 (Spectrum Labs, US)
- Analytické laboratorní váhy AND HA – 202M (A&D Company, JAP)
- Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Jobin Yvon Ultima 2 (Horiba Scientific Ltd., F)
- Autosampler AS 500 (Horiba Scientific Ltd., F)
- Jednotka na přípravu ultračisté deionizované vody ELGA PureLab Classic UV (Veolia Water Systems Ltd., UK)
- IČ spektrometr (Nicolet IS10, Thermo Scientific, ČR)

3.3. Příprava vzorku

Na měření byly použity vzorky zeleného čaje, které byly před měřením několikrát důkladně promyty horkou vodou, aby byly odstraněny veškeré barevné a rozpustné složky z čaje. Tento proces se několikrát opakoval, dokud louh nebyl bezbarvý. Následně byly čajové lístky promyty v destilované vodě. Po promytí se nechaly vysušit na vzduchu při laboratorní teplotě.

Takto upravené listy zeleného čaje se vpravily do kolony a po zvážení kolony s čajem se odečetla hmotnost samotné kolony, čímž se získala hmotnost vzorku čaje, která se pohybovala okolo $2 \pm 0{,}5$ g. Takto připravenou kolonou se nechalo pomocí čerpadla prohánět vždy 100 ml připraveného roztoku o známé koncentraci a pH. Rychlost čerpání byla 1 $ml \cdot min^{-1}$. Koncentrace filtrátu byla následně změřena na ICP – OES.

3.4. Příprava standardních roztoků

Při stanovený pH, při kterém dochází k největšímu množství adsorbovaných měďnatých iontů na listy zeleného čaje, byl připraven zásobní roztok o koncentraci 0,02 $g \cdot l^{-1}$ Cu. Tento roztok byl připraven z bezvodého síranu měďnatého. Dle výpočtů bylo zjištěno, že koncentrace 0,02 $g \cdot l^{-1}$ Cu odpovídá navážce 0,0502 g $CuSO_4$ v 1 litru deionizované vody. Jelikož nebylo dosaženo přesně této navážky, tak byla koncentrace roztoku síranu měďnatého přeměřena pomocí přístroje ICP – OES. S přesnou koncentrací se dále počítalo při výpočtech.

Z takto připraveného zásobního roztoku bylo připraveno 6 roztoků o různém pH a to 2,3; 3,2; 4,2; 5,5; 7,1 a 8,3. Zásobní roztok síranu měďnatého měl pH rovno hodnotě 5,5, takže roztoky musely být poupravovány přídavkem buď kyseliny dusičné pro hodnoty kyselejšího pH, nebo přídavkem hydroxidu sodného pro hodnoty zásaditějších hodnot pH. Přídavky se pohybovaly kolem 5-10 µl.

Při stanovení množství adsorbovaných měďnatých iontů v závislosti na koncentraci roztoku vháněného kolonou byl připraven zásobní roztok o koncentraci 200 $mg \cdot l^{-1}$ Cu. Přesná koncentrace byla opět přeměřena na přístroji ICP – OES. Z tohoto roztoku byly připraveny pomocí ředění potřebné koncentrace do odměrných baněk na 100 ml. Koncentrace odpovídaly hodnotám 20, 40, 60, 80, 100 a 200 $mg \cdot l^{-1}$. Dále byly upraveny tak, abych jejich pH odpovídalo hodnotě mezi 5 – 6, což bylo zjištěno, jako ideální pH pro největší množství adsorbovaného množství měďnatých iontů.

3.5. Stanovení koncentrace metodou (ICP – OES)

Měření bylo provedeno na přístroji Ultima 2 na Fakultě chemické, VUT v Brně. Jednotlivé koncentrace jak zásobních roztoků, tak filtrátů byly přeměřeny na tomto přístroji. Vzorky byly do přístroje dávkovány pomocí autosampleru Horiba. Měření probíhalo za laboratorní teploty.

Tabulka 3: Základní nastavení přístroje ICP - OES

Přístroj:	ICP – OES Ultima 2 (Horiba Scientific Ltd., Illkirch Cedex F)	
Průtok argonu:	Plazmový plyn Pomocný plyn* Pomocný plyn **	12,98 $l \cdot min^{-1}$ 0,2 $l \cdot min^{-1}$ 0,8 $l \cdot min^{-1}$
Zmlžovač:	Typ Meinhard	
Mlžná komora:	Cyklonová	

*pro měření Cu, Fe, Mg, Mn a Zn

**pro měření Ca, K a Na

3.6. Statické vyhodnocení

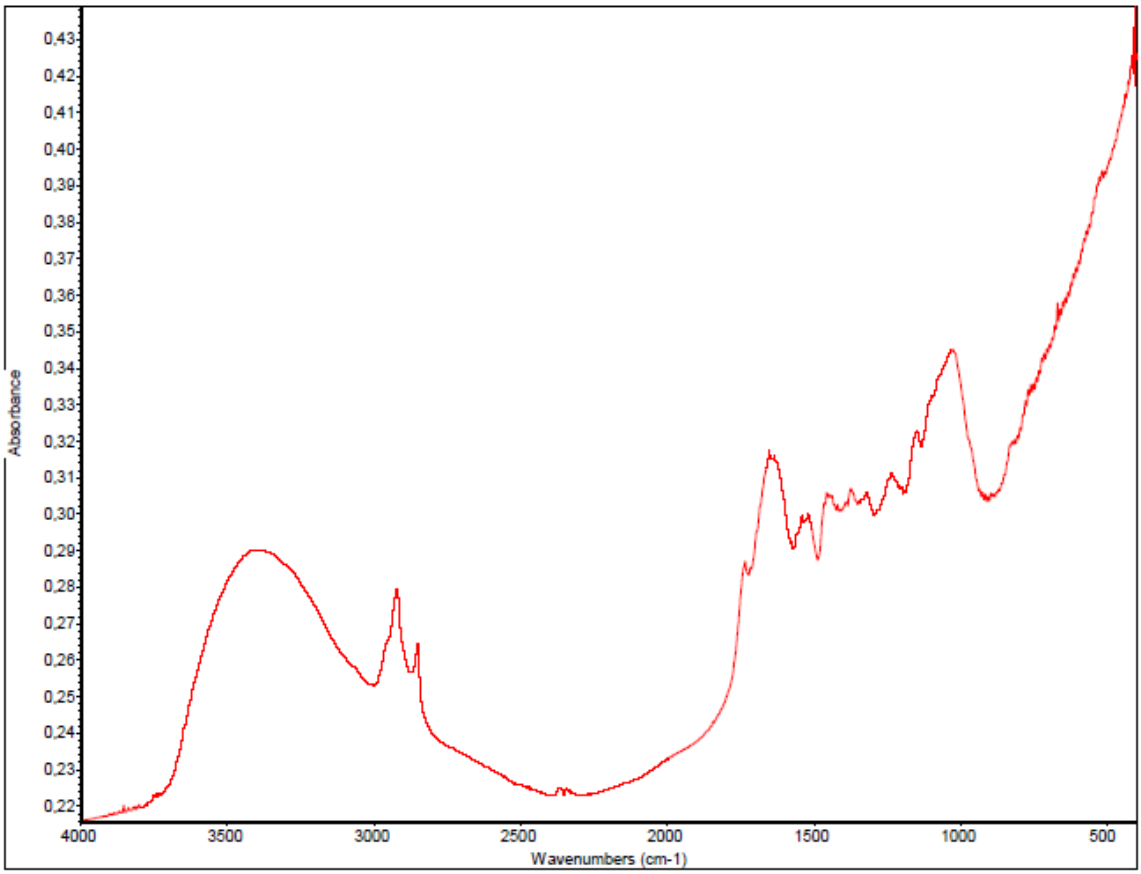
Všechny výsledky byly staticky vypracovány v programu MS Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Charakterizace adsorbentu

Na *Grafu 3* je patrné, na které skupiny se váží ionty mědi. V pásmu vlnové délky 3400 cm^{-1} byla detekována přítomnost hydroxylové skupiny. Následně se objevuje pík charakterizující výskyt jednoduché vazby C – H v oblasti 2900 cm^{-1}. Další dominantní skupiny byly zjištěny v pásmu vlnové délky 1700 cm^{-1}. Jedná se o dvojnou vazbu mezi uhlíkem a vodíkem. V oblasti vlnové délky 1600 cm^{-1} byla také detekována přítomnost karboxylové skupiny, která patrně representuje přítomnost ligninu, jakožto stavební složky čaje. Poslední výrazný pík v oblasti 1100 cm^{-1} je s největší pravděpodobností charakterizován hydroxylovou skupinou na aromatickém jádře. Celkově lze říci, že analýza IČ spektra zobrazila typickou strukturu celulózového materiálu. [18]

Graf 3: IČ spektrum čajového odpadu před adsorpcí



4.2. Závislost pH na adsorpci

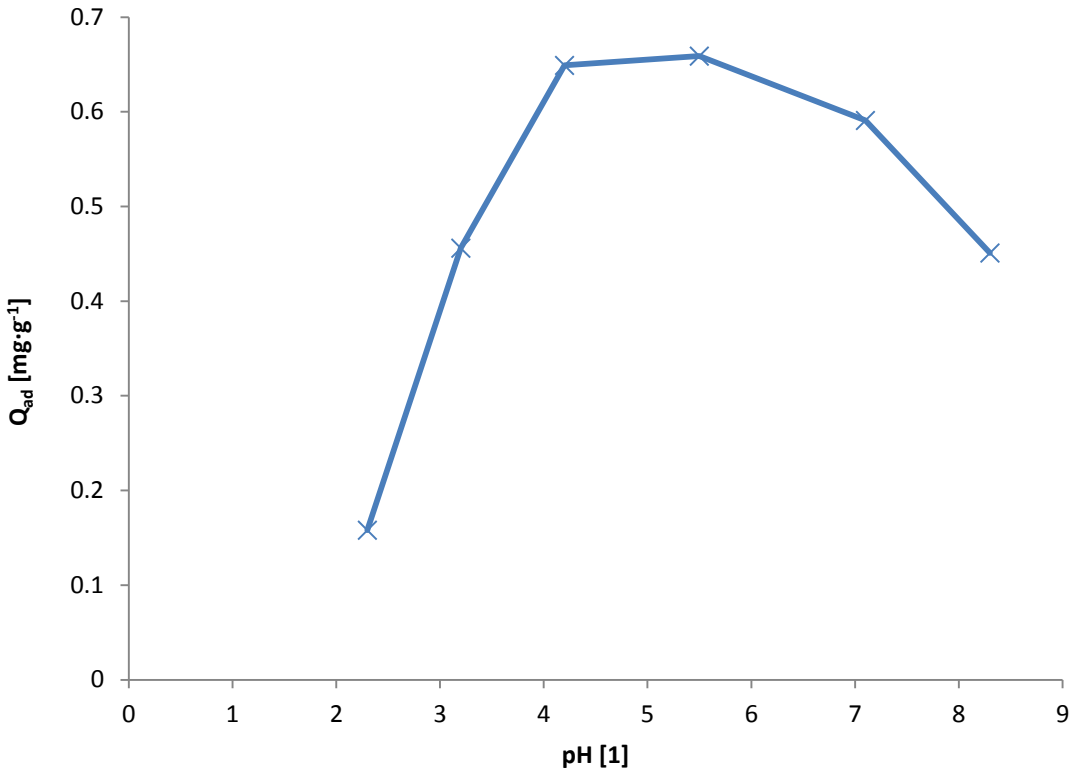
Hodnota pH je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňující jakýkoliv adsorpční proces. Závislost pH na adsorpci kovů úzce souvisí s acidobazickými vlastnostmi různých funkčních skupin na povrchu adsorbentu. Vliv pH na adsorpci mědi na čajovém odpadu je zobrazen na *Grafu 4*, ze kterého je zřejmý významný nárůst adsorpce mědi v hodnotách pH mezi 4 – 6. Při pH v rozmezí 2 – 3 je adsorpce měďnatých iontů na čajový odpad velmi nízká. Při nízkých

hodnotách pH jsou kationty mědi v soutěži s vodíkovými ionty přítomnými v roztoku o to, který kation se dřív naváže do aktivního místa na adsorbentu. Toto se projevuje snížením adsorpce. Se zvyšující se hodnotou pH roste zeta potenciál na částicích čajového odpadu. Tento fakt má za následek, že při vyšších hodnotách pH je větší záporný náboj na čajovém odpadu, který způsobuje vyšší přitažlivost pro kationty. Při velmi vysokých hodnotách pH vzniká $Cu(OH)_2$, který má neutrální náboj, takže se nebude vázat na čajový odpad. Jako optimální hodnota pH pro sorpci mědi na čajový odpad byla na základě provedených testů zvolena hodnota pH = 5. [18]

Tabulka 4: Naměřené hodnoty pro zjištění závislost adsorpce na pH

pH [1]	**m_{kol} [g]**	**$m_{kol+čaj}$ [g]**	**$m_{čaj}$ [g]**	**c_e[mg·l^{-1}]**	**Q_{ad}[mg·g^{-1}]**
5,5	25,764	27,601	1,837	3,575	0,659
3,2	29,652	32,210	2,558	4,032	0,456
2,3	25,764	28,096	2,332	12,01	0,158
8,3	25,770	28,122	2,352	7,472	0,451
7,1	29,606	32,082	2,476	3,446	0,591
4,2	25,783	28,002	2,218	3,670	0,649

Graf 4: Závislost adsorbovaného množství měďnatých iontů na čajový odpad na pH



4.3. Adsorpční izoterma

Byly provedeny adsorpční studie při různých počátečních koncentracích mědi a při dané hodnotě pH, při které bylo zjištěno největší adsorbované množství. Množství adsorbované mědi bylo zjištěno výpočtem dle vztahu:

$$Q_{ad} = \frac{(c_e - c_1) \cdot V}{m_{čaj}} \tag{4}$$

kde Q_{ad} je adsorbované množství mědi [mg·g^{-1}], $m_{čaj}$ je množství čajového odpadu [g], V je objem roztoku [l], c_1 a c_e jsou koncentrace roztoku mědi před a po adsorpci [mmol·l^{-1}].

Množství mědi adsorbované na gram materiálu se nejprve zvyšuje, poté dosáhne hodnoty, která poukazuje na nasycení aktivních míst na čajovém odpadu. Za účelem zjištění maximální adsorpční kapacity byla provedena linearizace Langmuirovy izotermy.

$$\frac{c_e}{Q_{ad}} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{b} \cdot c_e \tag{5}$$

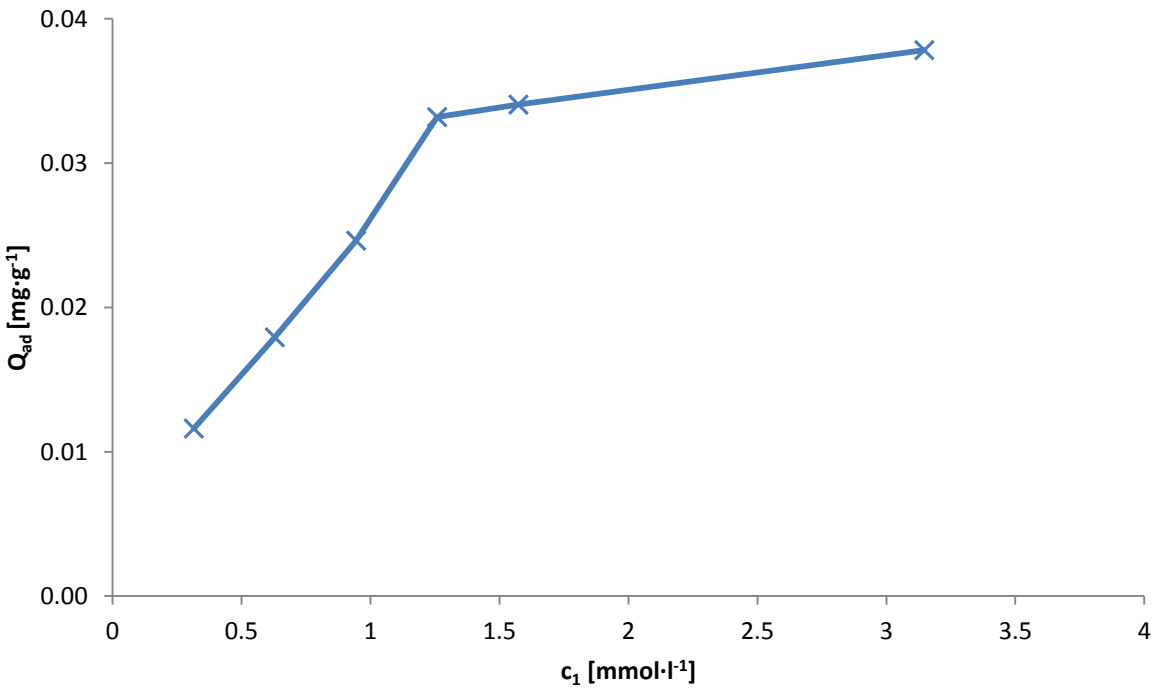
kde c_e je koncentrace roztoku po adsorpci [mmol·l^{-1}], Q_{ad} je adsorbované množství mědi [mg·g^{-1}], a je konstanta související s adsorpční energií, b je maximální adsorpční kapacita adsorbentu [mmol·g^{-1}]. Následným vynesením grafu závislosti c_e/Q_{ad} na c_e bylo získáno

z rovnice regrese hodnoty *1/b* a *1/(a·b)*, ze kterých byla následně zjištěna maximální adsorpční kapacita adsorbentu. Pro linearizaci byly použity pouze první 3 hodnoty c_e/Q_{ad} pro přesnější určení maximální možné kapacity. Maximální možná kapacita adsorbentu byla stanovena 0,0336 mmol·g^{-1} a korelační koeficient c_e na poměru c_e/Q_{ad} byl 0,9963. [18]

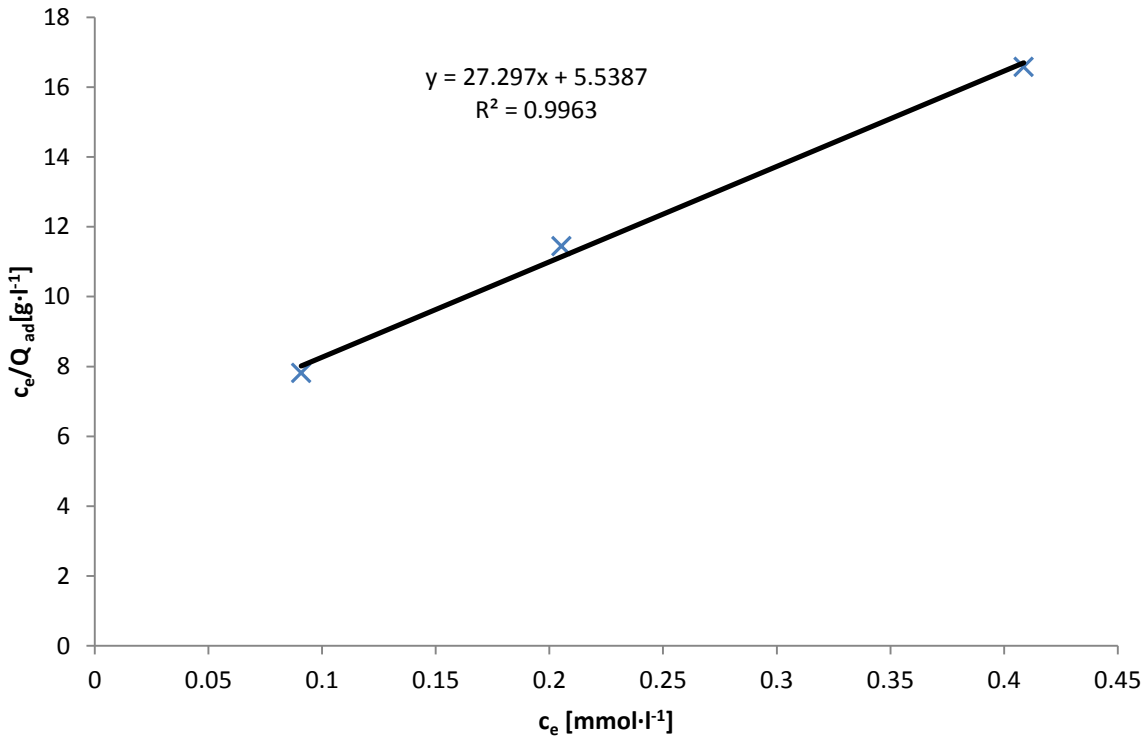
Tabulka 5: Naměřené hodnoty pro zjištění maximální adsorpční kapacity adsorbentu

c_1 [mg·l^{-1}]	c_1 [mmol·l^{-1}]	m_{kol} [g]	$m_{kol+čaj}$ [g]	$m_{čaj}$ [g]	c_e [mg·l^{-1}]	c_e [mmol·l^{-1}]	Q_{ad} [mg·g^{-1}]	c_e/Q_{ad} [g·l^{-1}]
20	0,315	25,779	27,709	1,929	5,7700	0,091	0,012	7,8225
40	0,629	29,631	31,995	2,364	13,050	0,205	0,018	11,448
60	0,944	25,795	27,969	2,173	25,970	0,409	0,025	16,584
80	1,259	29,643	32,264	2,621	24,700	0,389	0,033	11,708
100	1,574	25,819	27,979	2,160	53,240	0,838	0,034	24,592
200	3,147	29,615	31,851	2,236	146,22	2,301	0,038	60,804

Graf 5: Závislost adsorbovaného množství mědi na koncentraci roztoku před adsorpcí



Graf 6: Linearizace Langmuirovy izotermy



Maximální adsorpční kapacita čajového odpadu pro měď zjištěná v této práci byla srovnána s maximálními adsorpčními kapacitami čajového odpadu pro měď uváděnými v literatuře. Toto srovnání je znázorněno v *Tabulce 6*, ze které je zřejmé, že se výsledná hodnota maximální adsorpční kapacity, stanovena v této práci, značně liší s hodnotami uváděnými v literatuře. Tato skutečnost může být odůvodněna tím, že v literatuře bylo používáno tzv. vsádkové metody. Tato metoda spočívá v tom, že se čajový odpad nechá po určitou dobu třepat v třepačce. Tedy kontakt mezi roztokem mědi a čajového odpadu je daleko delší, takže se může navázat daleko větší množství měďnatých iontů. Oproti tomu v této práci se nechal roztok mědi protékat kolonou průtokem 1 ml·min^{-1}. Celková doba kontaktu iontů mědi s čajovým odpadem tak byla menší. Je možné, že při další optimalizaci sorpce mědi na čajový odpad v kolonovém uspořádání by bylo dosaženo vyšších hodnot maximální adsorpční kapacity.

Tabulka 6: Maximální možné adsorpční kapacity pro čajový odpad

materiál	**max Q_{ad} [mg·g^{-1}]**	**citace**
čajový odpad	65	[15]
	43,18	[16]
	8,64	[24]
	0,0336	v této práci

5. ZÁVĚR

V této práci bylo prokázáno využití čajového odpadu jako vhodného materiálu na odstraňování mědi z odpadních vod. Mezi hlavní výhody čajového odpadu patří snadná dostupnost tohoto materiálu. Adsorpce je závislá na řadě faktorů. Tato práce se zaměřila na ověření závislosti pH na adsorpci a na zjištění maximální možné adsorpční kapacity odpadu z pohledu odstraňování těžkých kovů, v tomto případě mědi. Výsledky měření této práce ukazují, že adsorpce mědi na čajovém odpadu je optimální při pH o hodnotě 5 – 6. Vedle toho byla ověřena maximální možná kapacita čajového odpadu pro adsorpci mědi odpovídající hodnotě 0,0336 $mmol \cdot g^{-1}$. Naměřené výsledky se shodují s údaji uváděnými v literatuře, pouze maximální adsorpční kapacita byla naměřena nižší, což je způsobeno kolonovým uspořádáním pokusu, který by bylo nutné dále optimalizovat. Analýzou pomocí IČ bylo zjištěno, že pro vazbu mědi na čajovém odpadu mají největší význam karboxylové skupiny a hydroxylové skupiny na aromatickém jádře.

Výsledky této práce potvrzují fakt, že čajový odpad je vhodným adsorbentem těžkých kovů. Tato práce je pouze iniciační prací. Adsorpci kovů na čajový odpad ovlivňuje řada dalších faktorů. Jedná se především o vliv teploty na adsorpci, doba kontaktu roztoku kovu s adsorbentem, velikost aktivních adsorpčních částic. Zkoumání těchto faktorů se nabízí jako další možné rozšíření a pokračování této práce.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] SengGupta, edited by Arup K. Environmental separation of heavy metals: engineering processes. Boca Raton, Flor : Lewis, 2002. ISBN 15-667-6884-5.

[2] Kučera, Čeněk a Petrů, František. Anorganická chemie pro I. ročník zemědělských technických škol. Praha : Státní pedagogické nakladetelství, n.p., 1959.

[3] Mareček, Aleš a Honza, Jaroslav. Chemie pro čtyřletá gymnázia. 3., přeprac. vyd. Olomouc : Nakladatelství Olomouc, 2005. str. 240 s. ISBN 80-7182-055-51.

[4] Toužín, Jiří. Stručný přehled chemie prvků. 1. vyd. Brno : Masarykova univerzita, 2003. str. 225 s. ISBN 80-210-2635-9.

[5] Honza, Jaroslav. Chemie pro čtyřletá gymnázia: 2. díl. 2. přepr.vyd. Olomouc : Nakladatelství Olomouc, 1998. str. 231 s. ISBN 80-718-2056-3.

[6] Greenwood, N a Earnshaw, Alan. Chemie prvků. 1. vyd. Praha : Informatorium, 1993. stránky s.794-1635. ISBN 80-854-2738-9.

[7] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod. 2003.

[8] Jelínek, Luděk. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2008. str. 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.

[9] Ponec, V., Knor, Z. a Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách. Praha : SNTL, 1968.

[10] Rubeška, Ivan a Moldan, Bedřich. Atomová absorpční spetrofotometrie. Praha : SNTL, 1967.

[11] Holzbecher, Záviš a Churáček, Jaroslav. Analytická chemie. Praha : SNTL, 1987.

[12] Handbook of analytical techniques. Weinheim : Wiley-VCH, 2001. stránky xiv, 559 s. ISBN 35-273-0165-8.

[13] 6. kurz ICP spektrometrie: Brno 24.-26. května 2011. Brno : Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2011. str. [308] s. ISBN 978-80-904539-1-3.

[14] MALKOC, E a Y NUHOGLU. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. Journal of Hazardous Materials. 2005, 127(1-3): 120-128. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.030. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405003572

[15] AMARASINGHE, B.M.W.P.K. a R.A. WILLIAMS. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. Chemical Engineering Journal. 2007, 132(1-

3): 299-309. DOI: 10.1016/j.cej.2007.01.016. ISSN 13858947. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894707000332

[16] WENG, Chih-Huang, Yao-Tung LIN, Deng-Yen HONG, Yogesh Chandra SHARMA, Shih-Chieh CHEN a Kumud TRIPATHI. Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste. Ecological Engineering. 2014, 67(1): 127-133. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.03.053. ISSN 09258574. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092585741400113X

[17] LI, Yuan-shen, Cheng-chung LIU a Chyow-san CHIOU. Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. Journal of Colloid and Interface Science. 2004, 273(1): 95-101. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.12.051. ISSN 00219797. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704000372

[18] FARINELLA, N.V., G.D. MATOS, E.L. LEHMANN a M.A.Z. ARRUDA. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. Journal of Hazardous Materials. 2008, 154(1-3): 1007-1012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.005. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940701607X

[19] CHAND, Rumi, Kenji NARIMURA, Hidetaka KAWAKITA, Keisuke OHTO, Takanori WATARI a Katsutoshi INOUE. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials. 2009, 163(1): 245-250. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.084. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408009813

[20] FRANCA, Adriana S., Leandro S. OLIVEIRA a Sonia D. ROCHA. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. 2008, 152(3): 1073-1081. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.085. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407011132

[21]BOONAMNUAYVITAYA, Virote, Chaiyan CHAIYA, Wiwut TANTHAPANICHAKOON a Somnuk JARUDILOKKUL. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. Separation and Purification Technology. 2004, 35(1): 11-22. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00110-2. ISSN 13835866. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586603001102

[22] HANSEN, Henrik K., Fernanda ARANCIBIA a Claudia GUTIÉRREZ. Adsorption of copper onto agriculture waste materials. Journal of Hazardous Materials. 2010, 180(1-3): 442-448. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.050. ISSN 03043894. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410004966

[23] WANG, Xue Song, Zhi Zhong LI a Sheng Rong TAO. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. Journal of Environmental Management. 2009, 90(2): 721-

729. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.01.011. ISSN 03014797. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479708000194

[24] CAY, S, A UYANIK a A OZASIK. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. Separation and Purification Technology. 2004, 38(3): 273-280. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.12.003. ISSN 13835866. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586603003125

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
MS	Hmotnostní spektrometrie
OES	Optická emisní spektrometrie
ICP – OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
UV	Ultrafialové záření