Gymnázium Gelnica

SNP 1, 056 01 Gelnica

**Biosorpcia zinku z kvapalných roztokov pomocou vybraných sorbentov**

Stredoškolská odborná činnosť

č. odboru: 05 – Životné prostredie, geografia, geológia

2015 autor  
Gelnica Patrícia Čolláková

Ročník štúdia: tretí

Gymnázium Gelnica

SNP 1, 056 01 Gelnica

**Biosorpcia zinku z kvapalných roztokov pomocou vybraných sorbentov**

Stredoškolská odborná činnosť

č. odboru: 05 – Životné prostredie, geografia, geológia

2015 autor  
Gelnica Patrícia Čolláková

Ročník štúdia: tretí

**Vyhlásenie**

Vyhlasujem, že som svoju prácu vypracovala samostatne a na základe svojich poznatkov a literatúry, ktorá je uvedená na konci práce.

...............................

podpis

**Poďakovanie**

Touto cestou sa chcem poďakovať zamestnancom Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach za možnosť spolupráce, vedomostný prínos, odborný dohľad a cenné rady a pripomienky pri vypracovaní tejto práce.

**OBSAH**

Vyhlásenie

Obsah

Úvod

Ciele .......................................................................................................................................4

Materiál a metódy.................................................................................................................5

1 Biosorpcia...................................................................................................................7

* 1. Dejiny Turzova.................................................................................................................7

1.1.1 Obdobie za 1. ČSR........................................................................................................7

1.1.3 Obdobie po roku 1990...................................................................................................8

1.2 Využitie jazera Turzov na banské účely...........................................................................8

1.3 Určovanie kvality vody pomocou makrozoobentosu........................................................

3 Výsledky..............................................................................................................................9

3.1 Fyzikálno-chemické a chemické vlastnosti vody z vytekajúcich banských štôlní……11

### 3.2 Fyzikálne, chemické, biologické a mikrobiologické vlastnosti vody v jazere Turzov................................................................................................................................14

3.3 Hodnotenie kvality vody v prítoku jazera a v jazere Turzov pomocou makrozoobentosu....................................................................................................................93.4 Analýza sedimentu jazera……………………………………………………………...17

Záver.....................................................................................................................................18

Resumé.................................................................................................................................19

Použitá literatúra...................................................................................................................20

Prílohy..................................................................................................................................21

**Úvod**

Environmentálne znečistenie spôsobené toxickými kovmi, pod ktoré spadá aj znečistenie povrchových vôd, je celosvetovým problémom zapríčineným priemyselnou, poľnohospodárskou a tiež banskou činnosťou. Prítomnosť toxických kovov vo vodnom prostredí negatívne ovplyvňuje rozličné živé sústavy, vrátane človeka. Kvôli svojej toxicite a bioakumulačnej tendencii predstavujú hrozbu pre ľudský život spôsobovaním rôznych typov chorôb a porúch. Existuje viacero metód odstraňovania toxických kovov z prostredia, z ktorých je však väčšina nedostatočne efektívna alebo finančne náročná s veľkým množstvom vzniknutej odpadovej vody.

Náš výskum bol zameraný na biosorpciu a sorpciu, technológie, ktorých výhody oproti konvenčným metódam zahŕňajú vysokú účinnosť, nízke náklady na realizáciu, minimálny biologický alebo chemický odpad a energetickú nenáročnosť.

Biosorpcia je pojem označujúci schopnosť niektorých biomás pasívne zachytávať ióny kovov na svoj povrch. Je možné využitie mŕtvej, neaktívnej alebo mikrobiálnej biomasy vzhľadom k tomu, že mechanizmus biosorpcie nezávisí od metabolizmu a je založený len na fyzikálno-chemických interakciách medzi funkčnými skupinami bunkového povrchu a iónu kovu.

**Cieľ práce**

Cieľom našej práce bolo otestovať biosorpčnú kapacitu rôznych druhov sorbentov, s ohľadom na neskoršiu aplikáciu pri čistení odpadových vôd, ako napríklad kyslej banskej vody (AMD).

**Materiál a metódy**

**Použité organické a anorganické sorbenty**

Pre štúdium sorpcie sme použili *Polytrichum commune* Hedw*.* z čeľade *Polytrichaceae* Schwaegr., ktorý sme nazbierali v Gelnici v Košickom kraji. Mach *Polytrichum commune* Hedw. bol pre účely experimentu 4 – krát premytý v destilovanej vode a vysušený v sušičke pri 100 °C počas 1 hodiny a pri 80 °C po dobu 2 hodín.

Druhým organickým biosorbentom použitým v našej práci boli piliny zo *Syringa vulgaris* L.

Pre účely práce sme použili dva druhy sorbentov na anorganickej báze, a to konkrétne aktívne uhlie a zeolit – zrnitý neaktivovaný, zrnitý aktivovaný a aktivovaný pomletý.

**Príprava aktivovaných sorbentov**

V laboratórnom experimente boli využité aj aktivované sorbenty, ktorými boli práškový a zrnitý zeolit. 1 g zrnitého zeolitu sme hydrotermicky aktivovali v 100 ml 2M roztoku NaOH pri 80 °C, v 100 ml 0,5 M roztoku Na2CO3 pri 80 °C a v 100 ml 0,25M roztoku H2SO4 pri 80 °C. Taktiež sme 2,22 g zrnitého zeolitu upravili termicky v sušičke pri 120°C. 1 g práškového zeolitu sme aktivovali v 100 ml 2M roztoku NaOH. Čas aktivácie bol 24 hodín.

**Príprava roztokov**

Na prípravu syntetického roztoku zinku s objemami 1 l a 0,5 l sme použili 4, 39 g a 2, 2 g ZnSO4.7H2O, ktoré sme rozpustili v destilovanej vode. Koncentrácia Zn2+ bola v oboch objemoch 1 g/l. Na úpravu pH v experimente s AMD a biosorbentom pilinami zo *Syringa vulgaris* L. sme použili NaOH. Reálnu vzorku kyslej banskej vody sme získali zo šachty Pech, ktorá sa nachádza v obci Smolník v okrese Gelnica.

**Štúdium kinetiky sorpcie Zn2+**

Pre štúdium kinetiky v našej práci sme pripravili syntetický roztok Zn2+ s koncentráciou 50 mg/l. Odobrali sme vzorky s objemom 10 ml pre vstupnú analýzu kovu. Do dvoch kadičiek sme rozliali odmeraný objem 200 ml roztoku Zn2+ iónov. Do kadičiek sme pridali presne odvážené množstvo 0,4 g biosorbenta pilín zo *Syringa vulgaris* L. s koncentráciou 2 g/l. Vzorky boli miešané na magnetickej miešačke rýchlosťou 500 ot/min. V časových intervaloch 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 120 min sme odoberali vzorky prefiltrovaním cez filtračný papier. Pre odber vzorky sme použili striekačku s objemom 6 ml. Po každom odbere vzoriek sme odmerali hodnotu pH. Vzorky sme následne dali analyzovať pomocou AAS.

**Štúdium adsorpčných izoteriem Zn2+**

Pri štúdiu adsorpčných izoteriem Zn2+ sme syntetický roztok zinku s koncentráciou 1 g/l nariedili tak, aby sme pripravili roztoky s koncentráciami Zn2+: 1000 mg/l, 750 mg/l, 500 mg/l, 250 mg/l, 200 mg/l, 100 mg/l, 25 mg/l a 10 mg/l. Z každého roztoku sme do skúmavky odliali 6 ml a dali analyzovať na AAS na zistenie presnej vstupnej koncentrácie. Následne sme odmerali hodnotu pH vstupného roztoku. Do Erlenmayerových bánk sme pomocou odmerného valca odliali 50 ml roztoku. Do každej banky sme pridali presne odvážené množstvo 0,1 g biosorbenta pilín zo *Syringa vulgaris* L. Erlenmayerove banky sme prikryli alobalom a nechali pretrepávať na trepačke po dobu dvoch hodín. Po uplynutí dvoch hodín sme z každej vzorky pomocou striekačky odobrali do skúmavky 6 ml roztoku. Vzorky sme dali analyzovať pomocou AAS.

**Testovanie sorpcie na reálnej vzorke**

Pri testovaní sorpcie na reálnej vzorke AMD sme využili organické sorbenty piliny zo *Syringa vulgaris* L. a *Polytrichum commune* Hedw.

**Experimenty s organickými biosorbentami**

Do kadičiek sme rozliali odmeraný objem 50 ml AMD. Prvá séria vzoriek bola bez úpravy pH, ktorého hodnota bola 4 a pri druhej sérii sme pH upravili na hodnotu 6 pomocou NaOH.

Do kadičiek sme pridali 0,1 g oboch biosorbentov s koncentráciami 2 g/l. Vzorky sme odoberali po troch hodinách pri sorbente piliny a po dvoch hodinách pri sorbente *Polytrichum commune* Hedw. počas ktorých boli pretrepávané na trepačke. Následne sme odobrali vzorky pomocou striekačky do skúmaviek a po odberoch sme odmerali výstupnú hodnotu pH v kadičkách. Pokus sme opakovali 2 krát. Nakoniec sme vzorky dali analyzovať na AAS.

**Teoretická časť**

**1 Biosorpcia**

Odstránenie a obnovenie toxických kovov je veľmi dôležité z hľadiska ochrany životného prostredia a tiež z hľadiska ekonomických aspektov. Využívali sa preto rôzne metódy na čistenie kontaminovanej odpadovej vody ako napríklad chemické zrážanie sulfidov a hydroxidov, vápnová koagulácia, odparovanie, flotácia, iónová výmena a membránová filtrácia. Tieto metódy sú však finančne náročné, nie sú šetrné k životnému prostrediu a sú zvyčajne závislé na koncentrácii odpadu. Preto sa začali hľadať iné metódy na čistenie odpadových vôd.

„V posledných rokoch bol výskum zameraný na biologické metódy pre čistenie odpadových vôd, z ktorých niektoré sú v procese komercializácie. Existujú tri hlavné výhody biologických technológií pre odstraňovanie škodlivých látok:

1. biologické procesy sa môžu vykonávať priamo v kontaminovanej lokalite;
2. tieto technológie sú spravidla ekologicky nezávadné (bez sekundárneho znečistenia),
3. sú efektívne z hľadiska nákladov“ (Ajaelu, 2011).

„Technológia biosorpcie patrí do skupiny environmentálnych biotechnológií. Biosorpcia je vhodnou metódou na odstraňovanie alebo znovuzískavanie ťažkých kovov z ich roztokov a odpadových vôd. Je založená na schopnosti určitých druhov neaktívnej a mŕtvej biomasy viazať a akumulovať kovy rozličnými mechanizmami. Biosorpcia je výsledkom metabolicky nezávislých procesov prebiehajúcich v bunkovej stene mikroorganizmov. Bunková stena mikroorganizmov je prevažne tvorená polysacharidmi, lipidmi a proteínmi. Mechanizmus sorpcie bunkovým povrchom je založený na fyzikálno – chemických interakciách medzi kovom a funkčnými skupinami bunkovej steny“ (Ferencová, 2009).

**1.1 Výhody biosorpcie**

„Neživé bunky sú menej citlivé na koncentráciu iónov kovov (toxické účinky).  
 Môže byť prevádzkovaná na okolitých podmienkach pH a teploty.  
 Nízke prevádzkové náklady. Objem chemického alebo biologického kalu môže byť minimalizovaný. Prísun živín nie je nutný. Mŕtvu biomasu možno tiež získať z priemyselných zdrojov ako odpadový produkt z fermentačných procesov “ (Joshi, 2003).

„Nepotrebujeme syntetizovať substrát. Nie sú tu potrebné sterilné podmienky. Proces je veľmi rýchly a prebieha za normálnych fyzikálnych podmienok. Môže byť použitý vo vodách s vysokou, ale aj nízkou koncentráciou kovov. Biomasa môže byť regenerovaná a môže byť použitá opakovane v mnohých cykloch sorpcie/desorpcie. Použiteľná celoročne.“ (Melčáková, 2010)

**1.2 Nevýhody biosorpcie**

„Významný vplyv pH na sorpcii, ktorý môže obmedziť biosorpciu na niektoré typy odpadových vôd. Potenciál pre vylepšenie biomasy je obmedzený. Častá saturácia môže byť problém, keď sa viazané miesta kovu obsadia, musí tam potom prebehnúť desorpcia.“ (Melčáková, 2010)

**1.3 Sorbenty**

Pre štúdium sorpcie zinku boli využité 2 typy sorbentov, a to sorbenty organické a sorbenty na anorganickej báze. Do prvej spomínanej skupiny patria mach *Polytrichum commune* Hedw. a piliny zo *Syringa vulgaris* L. Medzi sorbenty na anorganickej báze radíme zeolit a aktívne uhlie.

„Machy, vďaka svojej stavbe, dobrým sorpčným vlastnostiam, vysokej rozšírenosti, jednoduchej identifikácii, celoročnej dostupnosti a populačnej stabilite majú potenciál využitia pri odstraňovaní ťažkých kovov z kvapalných roztokov" (Kłos a kol., 2014). Pre štúdium sme použili *Polytrichum commune* Hedw*.* z čeľade *Polytrichaceae* Schwaegr.,

„Piliny sú veľmi nízko nákladným materiálom, ktorý je taktiež využívaný ako adsorpčný materiál pri odstraňovaní ťažkých kovov z kvapalných roztokov´´ (Adam a kol., 2003).

„Aktívne uhlie je používané ako adsorbent už celé storočia. Jeho schopnosť odstraňovať veľké množstvo zlúčenín z kontaminovaných vôd viedla k zvýšenému využívaniu hlavne v posledných tridsiatich rokoch" (CARBTROL® Corporation, 1992). „Je to tuhý, pórovitý, čierny uhlíkový materiál. Od elementárneho uhlíka ho možno rozlíšiť absenciou nečistôt a oxidovaných povrchov. Aktívne uhlie má tiež neobyčajne veľký povrch a pórovú kapacitu, ktoré ho robia vhodným pre širokú škálu aplikácii. Môže byť použitý ako odfarbovací prostriedok, prostriedok na odstránenie chuti a pachu alebo ako čistiaca zložka pri spracovaní jedla. Avšak jedno z najväčších využití aktívneho uhlia je čistenie odpadových a pod povrchových vôd" (Wu, 2004).

„Zeolity sú prirodzene sa vyskytujúce kryštalické hydratované aluminosilikáty alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Ich základnou štruktúrou je aniónový skelet atómov kremíka a hliníkom tetraedricky koordinovaných atómov kyslíka. Tetraédre vytvárajú v štruktúre početné spojenia, vďaka čomu vznikajú veľké dutiny, ktoré sú prepojené kanálmi. Neskeletové katióny nie sú v štruktúre zeolitu viazané pevne a môžu byť za určitých podmienok vymenené za iné. Preto sa zeolity uplatňujú hlavne v procesoch iónovej výmeny a taktiež majú výnimočné vlastnosti ako sorbenty" (Kovanda a kol., 2014). „Hlavne kryštalické zeolity sú jedným z najefektívnejších materiálov pri procesoch výmeny katiónov a majú dva až tri krát väčšiu katiónovo výmennú kapacitu ako väčšina smektitov a vermikulitov" (Al-Sewailema a kol., 2003). „Adsorpčné vlastnosti zeolitu závisia od typu, počtu a polohy ich dostupných katiónov, ktoré sú miestami pre adsorpciu. Zatiaľ nie je jasne objasnené, či aj ich kryštalická štruktúra vplýva na adsorpčnú kapacitu a selektivitu" (Arbuznikov a kol., 1998).

**1.3.1 Výber vhodného sorbenta**

Výber vhodného sorbenta z kvantity testovaných biomás je komplexným problémom. Jedným z hlavných ukazovateľov vhodnosti daného sorbenta je rovnovažná izoterma. Na druhom mieste je zvyčajne rýchlosť difúzie. Z praktického hľadiska, je dôležité zohľadniť tiež dostupnosť a ekonomickosť prostriedkov potrebných pre proces. Svoje opodstatnenie má taktiež porovnanie maximálnych sorpčných kapacít qmax daných sorbentov, ktorými v našom prípade boli ploník obyčajný, piliny orgovánu bieleho, aktívne uhlie, zrnitý zeolit, podrvený zeolit a podrvený a hydrotermicky aktivovaný zeolit.

**2 Zinok, jeho vlastnosti, toxicita a význam**

„Je to jeden z ťažkých kovov prítomný v prírodných vodách, rovnako v dažďových vodách. V obyčajných podzemných a povrchových vodách sa zinok nachádza v minimálnych koncentráciách. Mimoriadne vysoké koncentrácie sa nachádzajú v kyslých vodách z rudných baní“ (Ferencová, 2009). Elementárny zinok nereaguje s molekulami vody, avšak, zinočnaté soli spôsobiť mliečny zákal vo vode vo vyšších koncentráciách. Navyše, zinok môže pridať vode nežiaducu chuť. Na zinok nebol uvalený stupeň ohrozenia vody, pretože nie je považovaný za nebezpečný. To sa, avšak, týka len elementárneho zinku. Niektoré zlúčeniny zinku, ako je arzenát zinočnatý a kyanid zinočnatý, môžu byť veľmi nebezpečné.

Predávkovanie zinkom môže negatívne ovplyvniť zdravie ľudí a zvierat a pri určitej koncentračnej hranici môže byť aj jedovatý. Toxicita je nízka pre ľudí a zvieratá, ale fytotoxicitu nemožno podceňovať. Vyššia aplikácia zinku chráni ľudí pred otravou kadmiom. Zaujímavé je, že zinok patrí do rovnakej skupiny v periodickej tabuľke ako kadmium a ortuť, ktoré sú jedovaté. Zinok môže tiež znížiť absorpciu olova. V súvislosti s meďou je zinok v ľudskom tele dôležitou súčasťou napr. významných enzýmov. Medzi príznaky pri predávkovaní zinkom patrí nevoľnosť, vracanie, závraty, koliky, horúčky a hnačky a to väčšinou dochádza po požití 4-8 g zinku. Príjem 2 g síranu zinočnatého naraz spôsobiť akútnu toxicitu vedúcu k žalúdočným bolestiam a zvracaniu.

Zinok môže byť odstránený z vody rôznymi metódami. Na dosiahnutie úrovne, ktorá spĺňa právne normy, môžeme uplatniť také techniky ako zrážanie, iónovú výmenu a aktívne uhlie. Piesková filtrácia je vnímaná ako výborné riešenie. V tejto práci sme sa zamerali na biosorpciu pomocou prírodných sorbentov, ako je ploník obyčajný a piliny z orgovánu obyčajného, a umelých, ako je aktívne uhlie a zeolit.

**3 Štúdium sorpcie**

**3.1 Štúdium kinetiky sorpcie Zn2+**

Štúdium kinetiky biosorpcie je dôležité pre pochopenie mechanizmov procesu, určenie rýchlosti reakcie medzi adsorbátom a biosorbentom, prípadne pri zisťovaní rýchlosť určujúceho kroku v procese a hodnotení charakteristických parametrov prenosu hmoty. Tieto informácie sú kľúčové pri navrhovaní operačných podmienok a hodnotení vhodnosti pre praktické využitie procesu. Je dostupných niekoľko kinetických modelov vhodných na vyhodnotenie získaných experimentálnych výsledkov, z ktorých najčastejšie používané sú model pseudo-prvého poriadku (Langergrenov model), model pseudo-druhého poriadku, Elovichova rovnica a rovnica podľa Weber-Morrisa (model vnútročasticovej difúzie).

„Model pseudo-prvého poriadku má tvar,

*= k1 ( qe – q)* " (Ajaelu, 2011)

kde qe je (mg/g) je množstvo adsorbovaných iónov kovu v rovnovážnom stave a q množstvo adsorbovaných iónov kovu v čase t. k1 je langregenova rýchlostná konštanta prvého poriadku biosorpcie (h-1).

Jej linearizovaný tvar je

*log ( qe – q) = logqe - t*

Rovnica pseudo-druhého poriadku má tvar

Jej linearizovaný tvar je





kde k2 (g/mg.h) je rýchlostná konštanta druhého poriadku biosorpcie.

„Model vnútročasticovej difúzie (rovnica podľa Weber-Morrisa) má tvar

*qt = Kid t0.5* " (Ajaelu, 2011)

kde qt je množstvo adsorbovaných iónov kovu (mg/g) v čase t (min) a Kid (mgg-1 min-0.5) je rýchlostná konštanta vnútročasticovej difúzie.

**3.2 Štúdium adsorpčných izoteriem Zn2+**

„Adsorpčné izotermy reprezentujú vzťah medzi množstvom kovu adsorbovaného na povrch jednotkového množstva biosorbentu a množstvom kovu, ktorý ostáva v roztoku v čase rovnováhy. Štúdium rovnovážnych stavov biosorpcie je kľúčové pri získavaní informácií o kapacite biosorbenta, ale aj o množstve požadovaného biosorbenta na odstránenie jednotkového množstva znečisťujúcej látky. Až na základe týchto údajov je možné porovnávať jednotlivé biosorbenty a ich vhodnosť pre odstraňovanie konkrétneho iónu kovu. Matematická korelácia, ktorá zohráva dôležitú úlohu pri analýze modelov, taktiež v oblasti operačných dizajnov a aplikovateľného využitia adsorpčných systémov je obvykle znázornená graficky a vyjadrujúca pevné skupenstvo vo vzťahu k jeho zostatkovej koncentrácii" (Foo, 2010).

„V priebehu rokov bola formulovaná široká škála modelov, z ktorých každý slúži na opísanie rovnováhy v danom špecifickom systéme (Langmuirova, Freundlichova, Brunauer–Emmett–Tellerova, Redlich–Petersonova, Dubinin–Radushkevichova, Temkinova, Tothova, Koble–Corriganova, Sipsova, Khanova, Hillova, Flory–Hugginsova a Radke–Prausnitzova izoterma) s ohľadom na tri základné prístupy. Prvým z nich je zváženie kinetiky a základom je adsorpčná rovnováha definovaná ako stav dynamickej rovnováhy, keď sa rýchlosť adsorpcie rovná rýchlosti desorpcie. Druhým z nich je termodynamika, ktorá môže poskytnúť rámec odvodených početných foriem izotermických modelov adsorpcie. Tretím je potenciálna teória, ktorá zvyčajne vyjadruje hlavnú myšlienku v generácii charakteristickej krivky. Avšak, zaujímavým trendom v modelovaní izoteriem je derivácia vo viac ako jednom prístupe, ktorá poukazuje na rozdiely vo fyzickej interpretácii parametrov modelu“ (Foo, 2010).

Medzi najpoužívanejšie modely izoteriem patria Langmuirov a Freundlichov model (dvoj-parametrové modely).

3.2.1 Langmuirov model adsorpčnej izotermy

Langmuirov model izotermy bol pôvodne vyvinutý pre adsorpciu plynov na homogénny povrch skla a kovov. Tento model aplikovaný pri biosorpčných procesoch predpokladá, že biosorpcia kovu sa deje v jednej vrstve a na homogénnom povrchu, pričom nedochádza k interakciám medzi adsorbovanými molekulami kovu, v rovnováhe sa rýchlosť adsorpcie rovná rýchlosti desorpcie a energia procesu je stála a nezávisí od pokrytia povrchu.

Nelineárna forma rovnice má tvar



Jednou z linearizovaných foriem rovnice je



kde *qe* (mg/g)je rovnovážne množstvo adsorbovanej látky, *m* (g) je hmotnosť biosorbenta, *qmax*  (mg/g) je maximálne množstvo látky, ktoré sa teoreticky môže viazať na biosorbent pri úplne saturovanom povrchu a *b* (l/mg)je adsorpčný koeficient (závisí od teploty), *Ce* (mg/l)jerovnovážna (zvyšková) koncentrácia adsorbátu v roztoku.

Langmuirov model tvoria dve konštanty, ktoré definujú biosorpčný proces. Hodnota qmax súvisí s maximálnym množstvom adsorbovaného kovu na jednotku hmotnosti biosorbenta s predpokladom tvorby adsorpčnej monovrstvy na povrchu biomasy. Maximálna biosorpčná kapacita reprezentuje celkové množstvo väzbových miest biosorbenta, ktoré boli obsadené iónmi kovov pri biosorpcii teda maximálne množstvo rozpustených iónov, ktoré je biosorbent schopný na svojom povrchu zachytiť po dosiahnutí rovnovážnej koncentrácie.

„Rovnovážna konštanta *b*reprezentuje štandardnú Gibbsovú energiu biosorpcie a súvisí s energetickými pomermi biosorpcie. Vysoká hodnota *b* znamená vysokú afinitu iónov kovov k miestam na povrchu biosorbenta. Parameter *b* súvisí s počiatočným sklonom sorpčnej izotermy. Vo všeobecnosti platí, že vysoké qmax a vysoké *b*sú žiadúce pre dobrý biosorbent" (Ballester, 2007).

3.2.2 Freundlichov model adsorpčnej izotermy

Pôvodný Freundlichov model je empirický model, odvodený pre prípad, že častice sa navzájom neovplyvňujú, ale povrch sorbenta je heterogénny a rozloženie aktívnych miest na povrchu je podľa adsorpčného tepla exponenciálne.Jeho využitie bolo predovšetkým pri vyhodnotení experimentálnych hodnôt získaných pri sorpcii z kvapalnej fázy. Freundlichova izoterma je vhodná aj pre veľmi heterogénne biosorbenty a adekvátne reprezentuje väčšinu biosorpčných izoteriem vo väčšine študovaných systémov.

Jej tvar je

**

Linearizovaný logaritmický tvar tejto rovnice je vyjadrený ako

**

kde *qe* (mg/g)je rovnovážne množstvo adsorbovanej látky, *Ce* (mg/l) je rovnovážna (zvyšková) koncentrácia adsorbátu v roztoku, *KF*(l/g) jekonštanta, ktorá závisí od charakteru adsorbenta a adsorbovanej látky, 1/*n* je konštanta, ktorá závisí od teploty a pre nvždy platí n > 1.

„Freudlichova konštanta *KF* súvisí s adsorpčnou kapacitou a všeobecne platí, že *KF* sa zvyšuje so zvyšujúcou sa biosorpčnou kapacitou a Freundlichov koeficient *n* vyjadruje nielen mieru nelinearity adsorpčnej izotermy, ale aj mieru heterogenity biosorbenta“(Bhatti, 2019).

**3.3 Výpočet sorpčnej kapacity**

„Pre výpočet sorpčnej kapacity bola použitá špecifická adsorpcia q:

q =

kde c0 a ce sú vstupné a výstupné koncentrácie kovu, V (l) je objem roztoku a m (g) je hmotnosť biosorbenta“ (Bhatacharya, 2006).

**Vlastná práca**

**4 Výsledky a diskusia**

**4.1 Výber vhodného sorbenta**

V tejto práci sme sa zaoberali výberom vhodného sorbenta. Na Obr. 1 je porovnanie maximálnej adsorpčnej kapacity zinku v 1 – iónovom roztoku s použitím viacerých sorbentov, ktorými boli zrnitý zeolit bez úpravy, práškový zeolit hydrotermicky aktivovaný v roztoku NaOH pri 80 °C, zrnitý zeolit aktivovaný rovnakým spôsobom, zrnitý zeolit hydrotermicky aktivovaný v roztoku Na2CO3 a taktiež H2SO4 pri 80 °C, zrnitý zeolit upravený termicky pri 120 °C, aktívne uhlie a piliny, ktorých hodnotu sme si vybrali z kinetického experimentu v 10 minúte, z dôvodu toho, že v kinetickom experimente bola takmer rovnaká vstupná koncentrácia kovu, so zanedbateľnou odchýlkou od ostatných vstupných koncentrácii.

Vstupné koncentrácie kovov v roztokoch a ich maximálne adsorpčné kapacity pre zinok boli 45,83 mg/l. Maximálne množstvo zinku (23,32 mg/g) nasorboval sorbent 1. Z ostatných skúmaných sorbentov iba sorbenty 2,3 a 4 prekročili hranicu adsorpčnej kapacity 10 mg/g. Na základe porovnania adsorpčných kapacít pre všetkých osem sorbentov sa za najvýhodnejší sorbent zinku z 1 – iónového roztoku preukázal práškový zeolit hydrotermicky upravený v roztoku NaOH pri 80 °C.

**1 práškový zeolit NaOH/HT - 80°C**

**2 zrnitý zeolit NaOH/HT 80°C**

**3 zrnitý zeolit Na2CO3/HT - 80°C**

**4 piliny 10 min.**

**5 zrnitý zeolit/bez aktivácie**

**6 zeolit termická úprava/120°C**

**7 zrnitý zeolit H2SO4/HT - 80°C**

**8** **aktívne práškové uhlie**

**Obr. 1 Porovnanie maximálnych sorpčných kapacít rôznych sorbentov pre Zn2+ ióny v mg/g.**

Na obr. 2 sú zobrazené výstupné hodnoty pH u rozličných sorbentov. „Pri roztokoch, v ktorých počas sorpcie klesla hodnota pH pod 4, bola sorpcia kovov zanedbateľná. Tento jav sa dá vysvetliť tým, že pri takto nízkych hodnotách pH protóny (H+) súťažia s iónmi Zn2+ o aktívne miesta na bunkovej stene biosorbenta, a tak dochádza k zníženej adsorpcii katiónov na biomasu“ (Melčáková, 2010). Sorpčná kapacita sa zvyšovala s rastúcou hodnotou rovnovážneho pH. „Hodnota pH ovplyvňuje taktiež protonáciu funkčných skupín v biomase (Gupta a Rastogi, 2008b). Mnoho týchto skupín (hydroxidová, karboxylová, sulfánová, fosfátová) je v protonovanom stave neutrálna a v stave deprotonovanom nabitá negatívne. Vo vyššom pH sú tieto negatívne nabité skupiny schopné priťahovať katióny kovov a odpudzovať anióny“ (Melčáková, 2010).

**1 práškový zeolit NaOH/HT - 80°C**

**2 NaOH/HT 80°C**

**3 Na2CO3/HT - 80°C**

**4 piliny 10 min.**

**5 zeolit/bez aktivácie**

**6 zeolit termická úprava/120°C**

**7 H2SO4/HT - 80°C**

**8** **aktívne práškové uhlie**

Obr. 2 Porovnanie výstupných hodnôt pH u rôznych sorbentov pre sorpciu Zn2+.

**4.2 Štúdium rýchlosti sorpcie z 1 – iónových roztokov**

„Väzba kovu na povrch biosorbenta je rýchly proces nezávislý od metabolizmu a dochádza k nemu v krátkej dobe, kedy príde biosorbent do kontaktu s iónmi kovov“ (Melčáková, 2010). Na začiatku procesu prebieha sorpcia rýchlo pretože je k dispozícii najviac voľných väzbových miest, v neskorších fázach sa adsorpcia spomaľuje, pretože môže byť ťažké obsadiť zostávajúce voľné väzbové miesta na povrchu v dôsledku síl existujúcich medzi pevnou fázou a molekulami roztoku. Spomalenie môže zapríčiňovať taktiež to, že opätovné vylúhovanie kovu späť do roztoku začne prevládať nad adsorpciou (Bishnoi a kol., 2007). Na Obr. 3 a 4 je znázornený pokles koncentrácie zinku v roztoku Zn2+ po pridaní biosorbenta pilín a zmena špecifickej adsorpcie Zn2+  v časovom intervale 2 hodín.

Pri biosorpcii zinku bola vstupná koncentrácia Zn2+ v roztoku 42,6 mg/l. Jeho koncentrácia klesla najvýraznejšie v prvých 10 minútach. V ďalších minútach došlo spätnému zvýšeniu koncentrácie iónov Zn2+ v roztoku, čo mohlo nastať v dôsledku desorpcie kovu späť do roztoku.

„Napriek tomu, že sa za čas potrebný na ustálenie rovnováhy v sorpčných systémoch považuje viac ako 16 hodín“ (Kratochvil, 1998), v daných podmienkach nedochádzalo k podstatných zmenám koncentrácie zinku už po 2 hodinách. K maximálnemu odstráneniu zinku došlo pri hodnote pH = 5,83.

Obr. 3 Zmena koncentrácie Zn v čase pri sorpcii Zn2+ iónov pri sorpcii pomocou pilín.

Obr. 4 Zmena špecifickej adsorpcie Zn2+ s časom pri štúdiu sorpcie Zn2+ iónov pomocou pilín

**4.3 Kinetické modelovanie**

Na vyhodnotenie získaných experimentálnych výsledkov sme použili kinetický model pseudo-druhého poriadku. Výhodou tohto modelu je, že pri experimente nie je potrebné zistiť rovnovážnu kapacitu, pretože je možné ju z modelu vypočítať. Taktiež je možné odvodiť i počiatočnú adsorpčnú rýchlosť. Navyše je veľkou výhodou tohto modelu aj veľká presnosť pri popise vlastných kinetických experimentálnych dát (Ho, 2006b).

Na Obr. 5 je znázornená lineárna závislosť *t/qt* a času t pre biosorpciu zinku pomocou pilín pri pH = 6,33. Hodnota *qe* rovnovážneho naviazania kovu biomasou bola veľmi nízka (8,84). Rýchlostná konštanta taktiež dosahovala nízke hodnoty 0,115 g/mg/min avšak koeficient korelácie, vypočítaný lineárnou regresiou dát získaných biosorpciou Zn2+ z 1 – iónových roztokov veľmi vysoké (0,9966), z čoho je možné predpokladať, že tento model bol vhodný pri opise kinetiky biosorpcie študovaných kovov.

Obr. 5 Kinetický model Pseudo-druhého poriadku pre biosorpciu Zn2+ pomocou pilín.

**Tab. 1 Kinetický model Pseudo-druhého poriadku pre Zn2+ (Biosorbent: piliny)**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Vstupná koncentrácia Zn2+ (mg/l)** | **pH** | ***q***  **(mg/g)** | ***qe***  **(mg/g)** | ***k2***  **(g/mg/min)** | **R2** | |
| 50 mg/l | 6,33 | 10, 28 | 8,84 | 0,115 | | 0,9966 |

**4.4 Štúdium sorpcie v rovnovážnom stave**

Na získanie informácii o kapacite biosorbenta a množstve požadovaného biosorbenta na odstránenie daného množstva znečisťujúcej látky sme študovali rovnovážne stavy biosorpcie. Na opísanie rovnováhy v danom systéme sme použili najviac využívané adsorpčné izotermy, a to Langmuirov a Freundlichov model, zobrazené na Obr. 6 a Obr. 7.

Na Obr. 8 je znázornená závislosť rovnovážnej koncentrácie Zn2+ od špecifickej adsorpcie. Maximálna adsorpčná kapacita vyhodnotená experimentálne (Qexp) bola 36 mg/g pri pH = 5,36. Koeficienty obidvoch modelov sú v tabuľke 2.

Podľa Langmuirovej izotermy bola maximálna adsorpčná kapacita pre Zn2+ 45,96 mg/g. Hodnota koeficientu determinácie R2 sa má pohybovať v rozsahu od 0 po 1. Čím je táto hodnota bližšie k 1, tým daný model lepšie vystihuje študovaný systém. Hodnota Langmuirovej konštanty *b* je rôzna pri každej hodnote pH, a čím je vyššia, tým vyššiu afinitu má kovový ión ku väzbovým miestam danej biomasy. Podľa Langmuirovho modelu bolo R2 = 0,629, a podľa Freundlichovho modelu R2 = 0,632. Z koeficientu determinácie R2 pre biosorpciu zinku pomocou pilín je zrejmé, že rovnováhu daného systému lepšie popisuje Freundlichov matematický model.

**Obr. 6 Langmuirov model sorpcie Zn pilinami**

**Obr. 7 Freundlichov model sorpcie Zn pilinami**

Obr. 8 Adsorpčná izoterma Zn2+. Porovnanie Langmuirovho a Freundlichovho modelu sorpcie Zn pomocou pilín.

**Tab. 2 Langmuirove a Freundlichove konštanty z biosorpčných experimentov Zn2+**

**(1 – iónový roztok)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Zn** | **qexp** | **Langmuir** | | | **Freundlich** | | |
| **qmax** | ***b*** | **R2** | **Kf** | ***n*** | **R2** |
| 36 | 45,96 | 0,0015 | 0,629 | 1,831 | 0,377 | 0,632 |

Obr. 9 zobrazuje vzťah medzi rovnovážnou hodnotou pH a rozličnou koncentráciou Zn2+. Z grafu je zrejmé, že vyššia koncentrácia iónov zinku prispievala k výraznejšiemu zníženiu pH v roztokoch. Naopak, pri nižšej koncentrácii zinku v roztoku sa pH menilo len miernejšie.

Obr. 9 Porovnanie hodnôt pH na začiatku a na konci sorpcie pomocou pilín pri rôznych vstupných koncentráciách Zn2+ iónov.

**4.5 Testovanie na reálnej vzorke**

Pre štúdium biosorpcie na odpadovej vode sme použili kyslú banskú vodu (AMD) zo Smolníka v okrese Gelnica. AMD predstavuje vážny environmentálny problém súvisiaci so sulfidovými minerálmi a ťažbou nerastných surovín. Vysoký obsah ťažkých kovov a veľmi kyslé pH týchto vôd nepriaznivo ovplyvňuje povrchové vody, pod povrchové vody a pôdu. Opustená banská šachta Pech v Smolníku je typickým príkladom kyslej banskej vody, ktorá je pozostatkom po banskej činnosti v minulosti. V súčasnosti sa AMD zo šachty Pech vlieva do Smolníckeho potoka a negatívne vplýva na jeho biotop. V Tab. 3 a 4 sú zobrazené vstupné koncentrácie kovov v AMD. Je zrejmé, že koncentrácia zinku presahuje povolené hodnoty, ktoré sú podľa WHO (World Health Organization) štandardov a Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Zbierky zákonov 3mg/l. Zvýšený príjem zinku môže viesť k respiračným poruchám, a s nimi súvisiacimi radmi problémov. Taktiež sme sledovali adsorpciu mangánu, ktorého hodnoty (17, 27 mg/l pri hodnote pH = 4, a upravenej hodnote pH = 6 15,86 mg/l) presahovali normu 0,05 mg/l.

Na grafoch (Obr. 10,11,12) je zobrazené porovnanie vstupnej a rovnovážnej koncentrácie zinku, mangánu a medi pri biosorbentoch ploník obyčajný v roztoku s neupravenou hodnotou pH = 4, piliny z orgovánu bieleho s upravenou hodnotou pH na 6 a neupravenou hodnotou pH = 4. Koncentrácie sa v žiadnom zo sledovaných kovov výrazne neznížili, naopak rovnovážna koncentrácia zinku a mangánu v prípade ploníka obyčajného (pH = 4) presiahli vstupnú koncentráciu týchto kovov. To mohlo byť spôsobené vyzrážaním sa kovov počas procesu sorpcie. V prípade medi a mangánu (piliny s hodnotou pH = 4 a pH = 6) sa koncentrácie znížili len veľmi málo. Nízka účinnosť sorbentov môže byť spôsobená nízkou hodnotou pH v prípade neupravených vzoriek a naviazaním sa katiónov a aniónov iných kovov nachádzajúcich sa v kyslej banskej vode (ako sú SO42-, Fe2+, Fe3+) na voľné väzbové miesta.

**Tab. 3 Vstupná analýza koncentrácie c [mg/l] kovov v AMD pH = 4**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Kov** | **Zn** | **Mn** | **Cu** | **Mg** | **Fe** |
| **C [mg/l]** | 4,4 | 17,27 | 1,06 | 216,2 | 231,5 |

**Tab. 4 Vstupná analýza koncentrácie c [mg/l] kovov v AMD pH = 6**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Kov** | **Zn** | **Mn** | **Cu** | **Mg** | **Fe** |
| **C**  **[mg/l]** | 3,2 | 15,86 | 0,15 | 205,1 | 122,6 |

1 – ploník obyčajný pH = 4

2 – piliny orgovánu bieleho pH = 4

3 – piliny z orgovánu bieleho pH = 6

**Obr. 10 Porovnanie vstupnej a rovnovážnej koncentrácie C0 a Ce (mg/l) pre zinok pri rozličných biosorbentoch**

1 – ploník obyčajný pH = 4

2 – piliny orgovánu bieleho pH = 4

3 – piliny z orgovánu bieleho pH = 6

**Obr. 11 Porovnanie vstupnej a rovnovážnej koncentrácie C0 a Ce (mg/l) pre mangán pri rozličných biosorbentoch**

1 – ploník obyčajný pH = 4

2 – piliny orgovánu bieleho pH = 4

3 – piliny z orgovánu bieleho pH = 6

**Obr. 12 Porovnanie vstupnej a rovnovážnej koncentrácie C0 a Ce (mg/l) pre meď pri rozličných biosorbentoch**

**Záver**

Štúdium sorpcie zinku z vodných roztokov pomocou rôznych typov umelých a prírodných sorbentov priniesol tieto poznatky:

Zo skúmaných sorbentov odstránil najväčšie množstvo zinku práškový zeolit hydrotermicky aktivovaný v roztoku NaOH pri 80 °C, ktorý odstránil až 98% iónov Zn2+ z roztoku.

Štúdium rýchlosti sorpcie zinku pomocou pilín ukázalo, že k najvýraznejšiemu poklesu koncentrácie Zn2+ iónov došlo v prvých 10 minútach a v ďalších minútach sa jeho koncentrácia menila len veľmi málo. Najväčšie odstránenie zinku nastalo pri hodnote pH = 5,83.

Na modelovanie kinetických dát bol vybraný model Pseudo-druhého poriadku. Hodnota koeficientu korelácie R2, vypočítaná lineárnou regresiou dát získaných biosorpciou Zn2+ z 1 – iónových roztokov bola veľmi vysoká, z čoho je možné predpokladať, že tento model bol vhodný pri opise kinetiky biosorpcie študovaných kovov.

Rovnováha adsorpcie je najlepšie opísateľná Langmuirovým a Freundlichovým matematickým modelom. V prípade biosorpcie Zn2+ boli Freundlichové hodnoty R2 vyššie v porovnaní s Langmuriovými, z čoho vyplýva, že biosorpčný proces je lepšie opísateľný Freundlichovou izotermou. Podľa Langmuirovej izotermy bola maximálna adsorpčná kapacita pre Zn2+ 45,96 mg/g. Langmuirova afinitná konštanta *b* dosahovala nízke hodnoty, z čoho je zrejmé, že piliny nemajú dobré biosorpčné vlastnosti pre zinok.

Štúdiom biosorpcie na reálnej vzorke kyslej banskej vody (AMD) bolo zistené, že sorbenty *Polytrichum commune* Hedw. a piliny zo *Syringa vulgaris* L. nie sú účinné pri adsorpcii toxických kovov zo spomínaných odpadových vôd, čo môže byť spôsobené viacerými faktormi, pod ktoré spadá nízka hodnota pH AMD, pri ktorej protóny (H+) súťažia s iónmi ťažkých o aktívne miesta na bunkovej stene biosorbenta, a tak dochádza k zníženej adsorpcii katiónov na biomasu a tiež súťaži medzi katiónmi a aniónmi iných funkčných skupín ako sú SO42+, Fe2+ a Fe3+.

**Resumé**

Biosorpcia je pojem označujúci vlastnosti niektorých typov neaktívnych, mŕtvych a mikrobiálnych biomás viazať a koncentrovať ťažké kovy z vodných roztokov. Práca sa venuje štúdiu biosorpcie zinku pomocou rôznych sorpčných materiálov. Cieľom práce je otestovať biosorpčnú kapacitu rôznych sorpčných materiálov za účelom neskoršej aplikácie pri očisťovacích procesoch rôznych odpadových vôd ako napr. vody z banskej činnosti. Pri vypracovaní práce som spolupracovala s Hutníckou fakultou Technickej univerzity v Košiciach. Pre sorpčné experimenty boli použité sorbenty ako sú piliny, ploník obyčajný, aktívne uhlie a zeolit. Aktivácia sorbenta sa zdá byť dôležitým krokom k zvýšeniu sorpčnej kapacity použitých sorbentov. Ako najúčinnejší spôsob aktivácie zeolitu sa preukázalo pomletie sorbentu, a následne hydrotermická aktivácia v roztoku NaOH, kedy došlo k 98%-nému odstráneniu Zn2+ iónov z roztoku. Rýchlosť sorpcie bola otestovaná pomocou pilín. Najväčšie množstvo zinku bolo odstránené už v prvých 10 minútach (okolo 50%) a v ďalších minútach sa koncentrácia zinku menila len veľmi málo. Na výsledky získané pri štúdiu kinetiky zinku bol aplikovaný model pseudo-druhého poriadku. Maximálna sorpčná kapacita pilín bola získaná zostrojením adsorpčných izoteriem, kde boli aplikované 2 najčastejšie používané matematické modely adsorpčných izoteriem, a to Langmuirov a Freundlichov model. Maximálna sorpčná kapacita pre zinok u pilín predstavuje 45 mg/l Zn2+ iónov.

**Zdroje**