

Sorpce Polyvinylpyrrolidonu s komplexotvornými látkami

Bc. Veronika Turoňová

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Turoňová**
Osobní číslo: **T13368**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Sopce polyvinylpyrrolidonu s komplexotvornými látkami**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši ohledně sorpce polyvinylpyrrolidonu. Výsledky literární rešerše kriticky zhodnoťte.
2. V praktické části použijte jako sorbent biologický aktivovaný kal a Chezacarb. Zaměřte se na vliv látek tvořící s polyvinylpyrrolidonem cheláty (například kyselina tříslová).
3. Získaná data seřadte, porovnejte, kriticky zhodnoťte a zpracujte jak je obvyklé v diplomové práci. Tedy v písemné, tabelární i grafické podobě (viz instrukce UTB pro zpracování DP).
4. Z výsledků a závěrů své diplomové práce připravte prezentaci v PowerPointu.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Jako zdroj informací použijte počítačových databází (dle domluvy s vedoucím práce), například Web of Science a další.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Josef Houser, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

20. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: TYRHOŇOVÁ VERONIKA

Obor: 102P

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15.5.2015

Veronika Tyrhoňová

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Sledována sorpce kyseliny tříslové (TA), kyseliny gallové (GA), polyvinylpyrrolidonu (PVP) a směsi PVP s GA na Chezacarb S a TA, GA, PVP a směsi PVP s GA resp. s TA na biologickém aktivovaném kalu (BAK). V prvním případě docházelo k sorpci dle Langmuierovy izotermy, ve druhém bylo možno proložit jak izotermu Langmuierovu tak Freundlichovu. V případě Chezacarb S byly hodnoty maximálních adsorpčních kapacit: $z = 7718 \text{ mg.g}^{-1}$ pro TA, 2715 pro GA a 1726 pro PVP; PVP v přítomnosti GA 1928. U BAK byly hodnoty: 227 mg.g^{-1} pro TA, 24,9 pro GA, 15,8 pro PVP, 99,4 pro PVP v přítomnosti TA a 32,4 pro PVP v přítomnosti GA. PVP v nízkých koncentracích s GA resp. TA adsorbuje na BAK méně než samotné PVP. Od koncentrace 40 mg.l^{-1} PVP v přítomnosti GA a od 140 mg.l^{-1} v přítomnosti TA docházelo k větší sorpci.

Klíčová slova: Povidon, PVP, Polyvinylpyrrolidon, aktivovaný kal, sorpce, kyselina tříslová, kyselina gallová, Chezacarb S.

ABSTRACT

Monitored by sorption of tannic acid (TA), gallic acid (GA), polyvinylpyrrolidone (PVP) and mixtures of PVP with GA on Chezacarb S and TA, GA, PVP and mixtures of PVP with GA respectively TA on biological activated sludge (BAK). In the first case occurred sorption isotherms according Langmuier, in the second it was possible both space and Freundlich isotherm Langmuier. In the case of carbon black with the maximum adsorption capacity values: $z = 7718 \text{ mg.g}^{-1}$ for TA, 2715 for GA and 1726 for PVP; PVP in the presence of GA 1928. At BAK values were 227 mg.g^{-1} for TA, 24,9 for GA, 15,8 for PVP, 99,4 for PVP in the presence of TA and 32,4 for PVP in the presence of GA. PVP in low concentrations of GA respectively TA adsorbed on BAK less than PVP alone. Since the concentration of 40 mg.g^{-1} in the presence of PVP and 140 mg.g^{-1} in the presence of TA occurred greater sorption.

Keywords: Povidone, PVP, Polyvinylpyrrolidone, activated sludge, sorption, tannic acid, gallic acid, Chezacarb S.

Ráda bych na tomto místě poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Houserovi, Ph. D. za cenné rady a odborné vedení, které mi poskytl během celého průběhu diplomové práce.

Dále bych ráda poděkovala Doc. Ing. Věře Kašpárkové CSc. za provedení dynamického rozptylu světla a také celému Ústavu inženýrství životního prostředí za vytvoření příznivých podmínek a poskytnutí prostorů k měření diplomové práce. Nemalé poděkování také patří společnosti Linde Gas a. s. za lukrativní ceny technických plynů (kyslík a syntetický vzduch) pro tuto diplomovou práci.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně dne.....

podpis diplomanta.....

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYVINYLPIRROLIDON (PVP)	12
1.1 VÝROBA PVP	13
1.2 VLASTNOSTI PVP	15
1.2.1 Komplexační schopnost PVP	15
1.3 POUŽITÍ PVP	16
1.4 METODY STANOVENÍ PVP V RŮZNÝCH MATRICÍCH VS. VYUŽITÍ	17
2 TŘÍSLOVINY	19
2.1 KYSELINA GALLOVÁ	19
2.2 KYSELINA TŘÍSLOVÁ	20
2.2.1 Výskyt kyseliny tříslové.....	21
2.2.2 Použití kyseliny tříslové	21
2.2.3 Adsorpční metody kyseliny tříslové.....	22
3 ADSORPCE NA TUHÝCH LÁTKÁCH	24
3.1 ADSORPČNÍ IZOTERMY	24
3.1.1 Freundlichova izoterma.....	24
3.1.2 Langmuirova izoterma	25
3.2 SORPCE NA AEROBNÍ AKTIVOVANÝ KAL	26
4 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
5.1 PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A POMŮCKY	29
5.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	30
5.2.1 Příprava roztoků, standardních roztoků a roztoků vzorků	30
5.2.1.1 Kyselina fosforečná 2 % vodný roztok.....	30
5.2.1.2 Zásobní roztok anorganického uhlíku (ZR-TIC) o koncentraci 1000 mg.l ⁻¹ TIC.....	30
5.2.1.3 Zásobní roztok organického uhlíku (ZR-TOC) o koncentraci 1000 mg.l ⁻¹ TOC	31
5.2.1.4 Zásobní roztok síranu amonného (ZR-N-NH ₄) o koncentraci 1000 mg.l ⁻¹ N	31
5.2.1.5 Zásobní roztok dusičnanu (ZR-NO ₃) o koncentraci 1000 mg.l ⁻¹ N	31
5.2.1.6 Zásobní roztok kyseliny nikotinové (ZR-KNA) o koncentraci 50 mg.l ⁻¹ N	31
5.2.1.7 Zásobní roztok polyvinylpyrrolidonu (ZR-PVP) o koncentraci 2000 mg.l ⁻¹	31
5.2.1.8 Zásobní roztok kyseliny tříslové (ZR-TA) o koncentraci 7500 mg.l ⁻¹	31
5.2.1.9 Zásobní roztok kyseliny gallové (ZR-GA) o koncentraci 170 mg.l ⁻¹ ..	31
5.2.1.10 Kontrolní roztok kyseliny nikotinové (KS-KNA 10) o koncentraci 10 mg.l ⁻¹ N	32
5.2.1.11 Pracovní roztok anorganického uhlíku (PR-TIC) o koncentraci 100 mg.l ⁻¹ TIC.....	32

5.2.1.12	Pracovní roztok organického uhlíku a vázaného dusíku (PR-TNOC) o koncentraci 100 mg.l ⁻¹ TOC a 40 mg.l ⁻¹ TN.....	32
5.2.1.13	Kalibrační směsné standardy organického uhlíku a vázaného dusíku.....	32
5.2.1.14	Kalibrační standardy anorganického uhlíku.....	33
5.2.1.15	Kalibrační roztoky polyvinylpyrrolidonu	33
5.2.1.16	Kalibrační roztoky kyseliny tříslivé	34
5.2.1.17	Kalibrační roztoky kyseliny gallové	34
5.3	ADSORBENTY	35
5.3.1	Chezacarb S.....	35
5.3.2	Aerobní aktivovaný kal	35
5.4	METODYKA STANOVENÍ	35
5.4.1	Stanovení sušiny aerobního kalu.....	35
5.4.2	Stanovení organického podílu v sušině.....	35
5.4.3	Stanovení sušiny polyvinylpyrrolidonu, kyseliny tříslivé a kyseliny gallové	36
5.4.4	Měření pH	36
5.4.5	Stanovení celkového uhlíku a celkového dusíku	36
5.4.6	Turbidimetrie.....	37
5.4.7	Metoda dynamického rozptylu světla (DLS)	37
5.4.8	Proces sorpce PVP, TA, GA a směsí PVP s TA nebo GA na Chazacarb S.....	37
5.4.9	Proces sorpce PVP, TA, GA a směsí PVP s TA nebo PVP s GA na aerobním aktivovaném kalu	37
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
6.1	SORPCE PVP NA CHEZACARB S	38
6.1.1	Matematický model Langmuierovy izotermy	38
6.1.2	Matematický model Freundlichovy izotermy	41
6.2	SORPCE TA NA CHEZACARB S	44
6.3	SORPCE GA NA CHEZACARB S.....	46
6.4	SORPCE PVP V PŘÍTOMNOSTI GA NA CHEZACARB S	48
6.5	SORPCE PVP V PŘÍTOMNOSTI TA NA CHEZACARB S.....	49
6.6	SORPCE PVP NA AEROBNÍ KAL.....	52
6.6.1	Matematický model Langmuierovy izotermy	52
6.6.2	Matematický model Freundlichovy izotermy	55
6.7	SORPCE TA NA AEROBNÍ KAL.....	57
6.8	SORPCE GA NA AEROBNÍ KAL	60
6.9	SORPCE PVP V PŘÍTOMNOSTI TŘÍSLIV NA AEROBNÍ KAL	63
6.9.1	Sorpce PVP v přítomnosti kyseliny gallové na aerobní kal.....	63
6.9.2	Sorpce PVP v přítomnosti kyseliny tříslivé na aerobní kal.....	64
	ZÁVĚR	67
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	78

ÚVOD

Polyvinylpyrrolidon (PVP) je polymer rozpustný v hydrofilních a hydrofobních rozpouštědlech s rozsáhlým komerčním využitím. Tento komerční úspěch pochází z jeho biologické kompatibility, nízké toxicity a výborné komplexotvorné schopnosti. PVP má relativně inertní chování vůči solím a kyselinám a dobré tepelné degradaci v roztoku. Díky těmto vlastnostem našel PVP vhodné použití ve farmaceutickém průmyslu, v potravinách, nápojích, kosmetice, toaletních potřebách a fotografickém průmyslu [1].

Z těchto skutečností vyplývá na povrch důležitá a jednoduchá otázka, jaký je osud PVP v prostředí po jeho použití? Z řady studií vyplývá, že co se týká orálního požití člověkem, prochází organismem bez změny vylučovací soustavou. V řadě laboratorních experimentů již bylo určeno, že je možná sorpce PVP na částice aktivovaného kalu na čistírnách odpadních vod, jelikož nepodléhá bez předchozích úprav nebo bez použití specifických enzymů biodegradaci. Ale za jakých podmínek dochází opravdu k sorpci PVP na kal a jakými skutečnostmi je tento proces ovlivněn, je prozatím velmi málo známo.

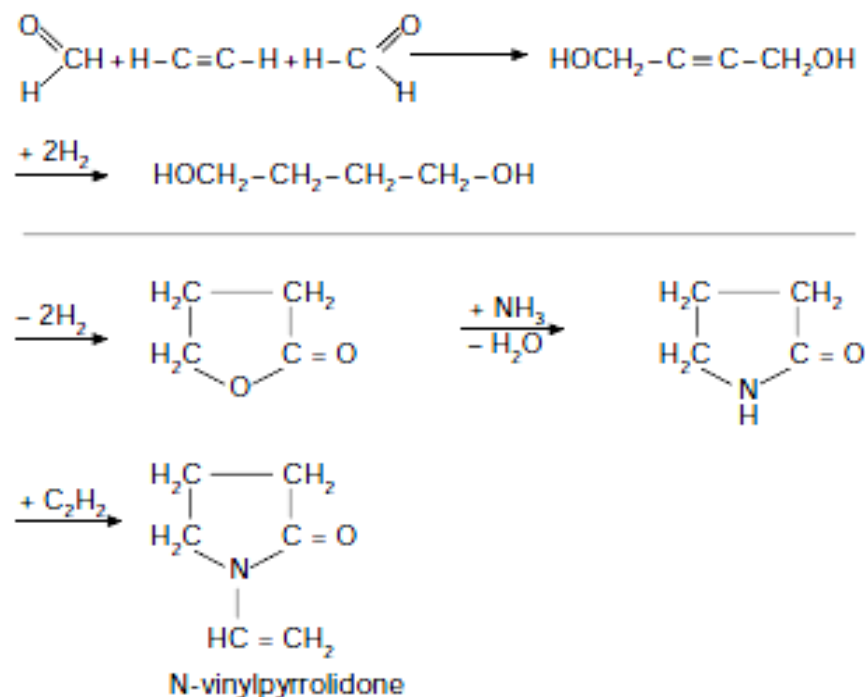
Závěrem práce Klívara bylo sestrojení adsorpčních izoterm při sorpci PVP na biologický aktivovaný kal z čistírny odpadních vod Zlín-Malenovice a v řadě případů nebyla sorpce jednoznačně prokázána, ale je zřejmé, že k sorpci docházelo.

Cílem této diplomové práce je tedy navázání na práci Klívara. Předpokládá se, že PVP by měl poskytnout silný komplex s kyselinou tříslovou, čímž by mohlo dojít k podstatně vyšší sorpci a díky absenci molekul dusíku v kyselině tříslové či kyselině gallové stanovení směsí s PVP pomocí veškerého dusíku na analyzátoru Formacs HT.

I. TEORETICKÁ ČÁST

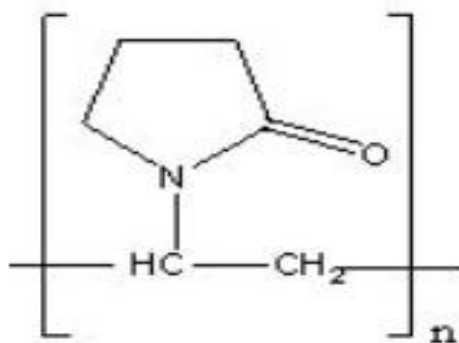
1 POLYVINYLPIRROLIDON (PVP)

Rozpustný polyvinylpyrrolidon (PVP) byl patentován roku 1939. Byl syntetizován z N-vinylpyrrolidonu a PVP byl prvním polymeračním produktem acetylové chemie, schéma jeho syntézy dle Reppeho je znázorněno na Obr. 1. Výsledkem této acetylenové syntézy je N-vinylpyrrolidon se sumárním vzorcem C_6H_9NO a molekulovou hmotností méru $111,1 \text{ g.mol}^{-1}$.



Obr. 1: Schema Reppeho syntézy N-vinylpyrrolidonu [2]

Polyvinylpyrrolidon má spoustu synonym jako např. PVP; 1-ethenyl-2-pyrrolidinon homopolymer; 1-ethenyl-2-pyrrolidinon polymer; polyvidon; povidon; poly [1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl) ethylen]; N-vinylbutyrolactam polymer či N-vinylpyrrolidon polymer a spoustu dalších. PVP je klasifikován jako syntetický lineární polymer s empirickým vzorcem $(C_6H_9NO)_x$ a strukturním vzorcem zobrazeným na Obr. 2 [3] [4]. V podstatě je polyvinylpyrrolidon katalyticky vyrobený polymer (vícestupňovou syntézou), který se vyskytuje jako bílý až hnědý prášek [5].

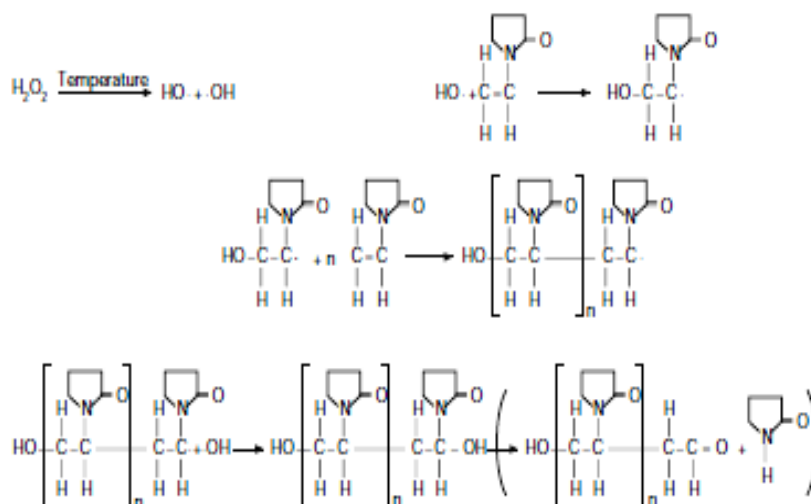


Obr. 2: Strukturí vzorec polyvinylpyrrolidonu [6]

1.1 Výroba PVP

Polyvinylpyrrolidon se vyrábí různými mechanizmy radikálové polymerace v roztoku, které se od sebe liší typem použitého iniciátoru, reakčním prostředím a způsobem terminace reakce. V závislosti na těchto podmínkách polymerace vznikají rozdílné produkty PVP, které se od sebe liší rozpustností, zbarvením výsledného produktu a také mohou vznikat produkty s různou molekulovou hmotností [4].

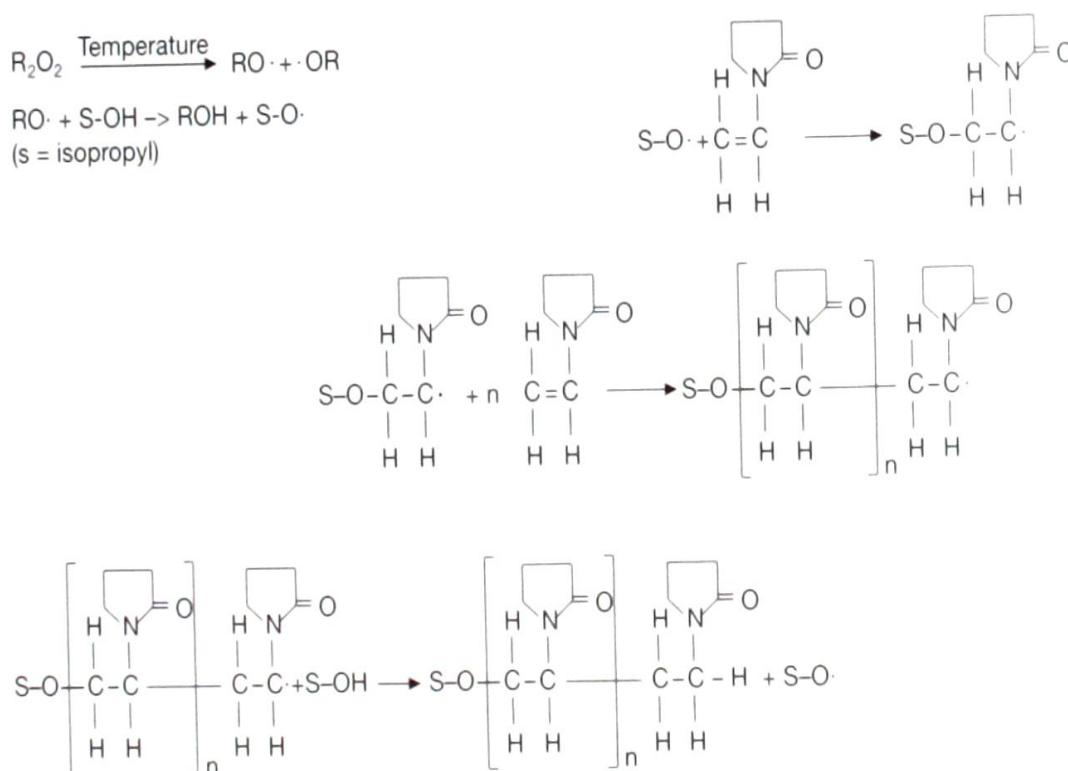
Na Obr.3 můžeme vidět mechanismus radikálové polymerace polyvinylpyrrolidonu z N-vinylpyrrolidonu ve vodě, kde byl jako iniciátor reakce použit peroxid vodíku.



Obr. 3: Radikálová polymerace PVP ve vodě [4]

Na Obr. 4 můžeme vidět mechanismus radikálové polymerace PVP z N-vinylpyrrolidonu v organickém rozpouštědle (2-propanol) za použití organického peroxidu, jako iniciátoru této reakce. Konkrétně je této technologii výroby PVP používáno k získání

nízkomolekulárního polyvinylpyrrolidonu, kdy nízké a střední molekulové hmotnostní stupně jsou sušeny rozprašováním za vzniku jemných polyvinylpyrrolidonových prášků, které jsou preferovány pro farmaceutický a potravinářský průmysl. Vysokomolekulární hmotnostní stupně polyvinylpyrrolidonu jsou sušeny na válcích [3] [4]. Polymery získané z vodného roztoku mají hydroxylové a karbonylové koncové skupiny (Obr. 3). Pro získání více stabilních koncových skupin je tedy vhodná polymerace v rozpouštědlech (Obr. 4), které mohou plnit funkci činidel pro přenos řetězce, a jak již bylo řečeno, jejich produkty mají nižší molekulovou hmotnost. [5]



Obr. 4: Radikálová polymerace PVP v 2-propanolu [4]

Tímto mechanismem polymerace v roztoku může PVP tvořit také různé kopolymery, a to zejména s monomery, jako je například vinylacetát nebo i s různými akrylovými sloučeninami. [7]

Dle rozpustnosti a průmyslového odvětví, ve kterém se PVP používá, rozlišujeme i obchodní označení PVP a to, například pro rozpustné Luviskol® K-12; Luviskol® K-17; Luviskol® K-30; Luviskol® K-60; Luviskol® K-80; Luviskol® K-90; Pregel® ST; PVP K-15; PVP K-30; PVP K-90; PVP K-120; ve farmacii také obchodně Kollidon nebo např. nerozpustné PVP K-60 Sol'n.; PVP K-90 Sol'n. s označením „Sol'n“ [2] [3].

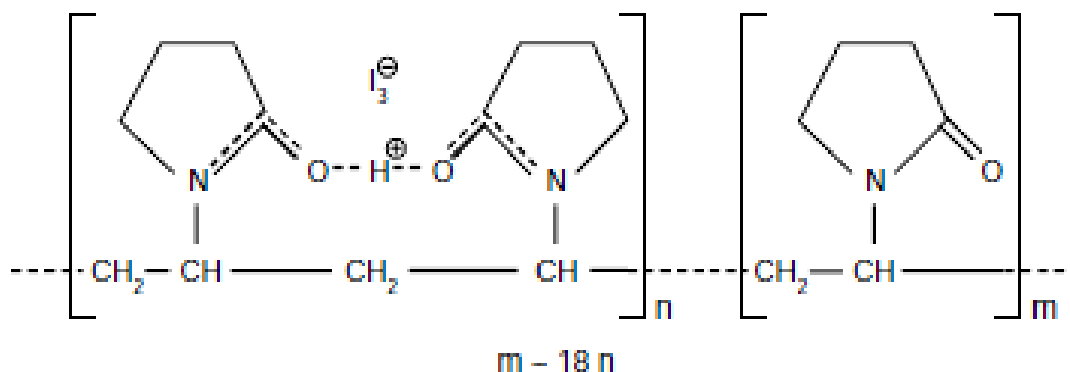
Rozdělení PVP dle tzv. K- čísla je na základě rozdílné viskozity měřené ve vodě (rozdílné molekulové hmotnosti). [8]

1.2 Vlastnosti PVP

Polyvinylpyrrolidon je nažloutlý (může být i bílý až hnědý), amorfní, hygroskopický polymer bez zápachu [3]. Neobvyklou vlastností PVP je jeho rozpustnost v polárních i nepolárních rozpouštědlech [7]. Konkrétními příklady pro PVP je rozpustnost ve vodě, chlorovaných uhlovodících, alkoholech, chloroformu, aminech, nitroparafínech. PVP je nerozpustný v etheru [3] [5]. Molární hmotnost PVP se pohybuje v rozmezí od $2\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a to až do asi $1\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, kde pro vysokomolární produkty ($M_w = 1$ milion) je teplota skelného přechodu asi 175°C a klesá spolu s molekulovou hmotností až pod 100°C .

1.2.1 Komplexační schopnost PVP

PVP má dobrou komplexační schopnost, jelikož tvoří komplexy s různými sloučeninami a to zejména s H - donory, kterými jsou např. karboxylové kyseliny a fenoly. Komplex vzniklý z PVP a polyfenolů se komerčně využívá k čištění nápojů. Rozpustnost a stabilita těchto komplexů se velmi liší a jsou téměř vždy snadno rozpustné ve vodě, ale jedinou známou výjimkou o snížené rozpustnosti nebo až vysrážení je známé právě u komplexů s polyfenoly např. třísloviny, hexylresorcinolem. Dalším komerčním použitím je komplex jodu s lineárním PVP (Obr. 5), který se využívá jako desinfekční prostředek. Obecně platí, že všechny komplexy s rozpustným PVP jsou tvořeny pouze v kyselém prostředí, jsou poměrně nestabilní a mohou se rozkládat v rozsahu alkalického pH. Ze systematického šetření bylo zjištěno, že na tvorbě komplexu s organickými sloučeninami nemá žádný vliv to, zda se jedná o rozpustný či nerozpustný polyvinylpyrrolidon, avšak nerozpustný PVP snad vůbec netvoří komplexy v alkalickém prostředí. Ke zjišťování konstant komplexity může být použita řada různých fyzikálně-chemických metod např. fyzikálních založených na adsorpci, chromatografickými nebo metodou dialýzy [2] [7].



Obr. 5: Komplex jodu s PVP [2]

PVP se svého komerčního úspěchu dočkal díky své biologické kompatibilitě, nízké toxicitě, schopnosti tvořit velmi tenké filmy, dobré komplexotvorné schopnosti a relativně inertnímu chování k solím a kyselinám. PVP má také v roztoku vysokou odolnost k tepelné degradaci [1]. Hodnota pH pro 5% vodný roztok PVP se pohybuje v rozmezí 3,0 až 7,0. Z toxikologického hlediska je PVP diskutabilní karcinogen a LD_{50} je 100 g.kg^{-1} (orálně, potkan). Uvádí se, že u citlivých jedinců může vyvolat průjmy a nadýmání nebo onemocnění ledvin a plic, jelikož Evropský parlament v roce 2003 uvedl, že produkty PVP by mohly obsahovat zbytky vinylpyrrolidonu, který je považován za karcinogen [3] [9]. Nicméně při orálním podání (např. potraviny, farmaka) je u PVP prokázána velmi nízká chronická, subchronická i akutní toxicita pro organismus, a také se uvádí, že PVP nemá žádné mutagenní a teratogenní účinky [2].

1.3 Použití PVP

Polyvinylpyrrolidon má díky svým vhodným vlastnostem široké použití a to např. v potravinářství, lékařství, průmyslu, tiskařských barvách, textilu či farmacii atd. Využívá se jako separační činidlo a dispergovadlo pro kosmetiku, zahušťovadlo a ochranný koloid. Co se týká technických aplikací lze PVP použít jako součást lepidel, nátěrových hmot a ředidlo barev, je také součástí čistících prostředků. V potravinářství se PVP používá např. jako stabilizátor, plnivo či emulgátor potravin, a to pod označením E 1201, a také jako čířící prostředek pro pivo, víno a ocet. Ve farmaceutickém průmyslu se využívá jako pomocné látky, tabletové pojivo, transdermální náplasti, umělé slzy a dříve se také používal jako expandér krevní plasmy (příspěvek pro zvětšení povrchu), této aplikace se využívalo hlavně během II. světové války, ale již se nepoužívá, jelikož se ukázalo, že organismus není schopen metabolizovat vysokomolekulární polymer po parenterálním

podání (nitrožilně) a malé množství se může metabolizovat v těle. Tento problém ovšem není u orálního podání. Nicméně se ale stále používá jako solubilizační činidlo v lékařství (intravenózní prostředky) [2] [4] [7]. Použití polyvinylpyrrolidonu je omezeno dle FDA (Úřad pro kontrolu potravin a léčiv v USA) ve zbytkových koncentracích pro pivo $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (10 ppm v originále), $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (40 ppm v originále) pro ocet a $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (60 ppm v originále) zbytkového pro víno, při použití PVP jako čířící látky a méně jak $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (60 ppm v originále) v tabletách, kde je PVP využíváno jako adjuvans ve sladidlech, vitamínech a minerálních tabletách (doplňky stravy ve formě tablet) [9]. PVP se také používá pro lité tenké filmy či fotografie a fixační prostředky na vlasy [4] [10] i pro tvorbu povlaků na čerstvém ovoci [5].

Vijayasekaran a kolektiv dokonce prováděli testy s homopolymerem 1-vinyl-2-pyrrolidonu a jeho kopolymeru s 2-hydroxyethylmethakrylátu po zesítnění s 0,25 % divinyl glykolem jako náhražku sklivce oka (testováno na králících), jelikož plně hydratovaný polymer má velmi dobré fyzikální a optické vlastnosti. Tato aplikace je ale zatím stále ve fázi experimentů, protože se ukázalo, že ve vrstvách sítnice by mohlo docházet k biodegradaci polymeru [11].

1.4 Metody stanovení PVP v různých maticích vs. využití

Mezi rychlou, přesnou, nedestruktivní a spolehlivou metodu k identifikaci a charakterizaci PVP patří metoda infračervené spektroskopie [8]. Pro kvalitativní analýzy PVP se také používají různé kapilární elektroforézy (CE) a kapilární gelové elektroforézy (CGE). Tavlarakis a kolektiv popsali rychlou a přímočarou metodu nové vysoko-účinné kapalinové chromatografie pro kvantitativní analýzu (HPLC) celkového obsahu PVP v očních kapkách (oční kapky sloužící k uklidnění a hydrataci podrážděného oka o koncentraci 1 % PVP ve vodné matici, která obsahovala pomocné a farmaceuticky aktivní látky). Jedná se gelovou permeační chromatografií (SEC) s UV/VIS detekcí a následnou kvantifikací analytu píku, který se eluuje na celém objemu vylučovací kolony [12].

Mathias a kolektiv vyhodnocovali mikrostrukturu PVP/kolagenu (produkty z kosmetického průmyslu) za použití NMR pro lepší pochopení polymerové interakce mezi těmito dvěma látkami v polymerním systému [1].

Bhupendra a kolektiv testovali odstranění fenolických látek (o-kresolu, m-kresolu a p-kresolu) z vodného prostředí za použití aktivního uhlí potaženého polyvinylpyrrolidonem s nanočásticemi železa. Pro charakterizaci tohoto sorpčního syntetického materiálu byl použit rastrovací elektronový mikroskop a dále byla použita také metoda rentgenové difrakční analýzy. Z vyšších hodnot konstant Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermy u aktivního uhlí potaženého vrstvou PVP s nanočásticemi železa byla zjištěna vyšší účinnost odstranění (90% adsorpce kresolů z vodného prostředí) než s čistým aktivním uhlím. Jako optimální experimentální podmínky pro adsorpci fenolických sloučenin byla zjištěna hodnota $\text{pH} = 7,0$ [13].

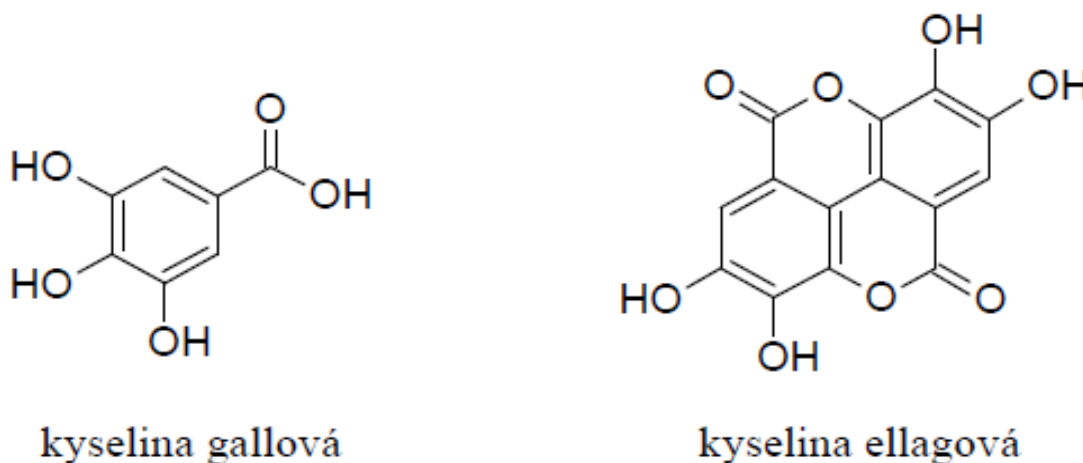
Aerobní biologickou rozložitelností PVP se také zabývá studie, kterou provedl Trimpin a kolektiv. Ti za použití laserové desorpce/ionizace za účasti matrice hmotnostní spektrometrie (MALDI-TOF-MS – matrix-assisted laser desorption and ionization time-of-flight mass spectrometry), která se ukázala pro účely screeningu kvalitativního PVP v molekulové hmotnosti $< 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ obzvláště citlivá pro fragmenty koncových skupin. Z této studie za použití laboratorního modelu bioreaktoru s pevným ložem vyplývá, že ani po 30 dnech nedocházelo k biodegradaci PVP, ale když byl proveden experiment s čistírenským kalem (pevná matrice) bylo zjištěno, že se rozpustný PVP sorbuje na částice kalu [14].

Julinová, Houser a kolektiv autorů uvádí možné odstranění PVP z komunálních čistíren odpadních vod na základě provedení řady testů, kdy jako možná metoda odstranění PVP z odpadní vody (OV) za použití specifických mikroorganismů (např. gama-laktamázy, amidázy), které jsou schopny postupné degradace molekuly PVP. Jako nejméně vhodná metoda byla navržena alkalická hydrolýza, která je pro praktické použití na čistírnách odpadních vod nevhodná.

Byla sledována sorpce PVP na aktivovaný kal. Řadou testů byla dle Langmuirovy izotermy dokázána sorpce PVP na sorbent Chezcarb S a dle Freundlichovy izotermy byla prokázána sorpce PVP na aktivovaný kal z čistírny odpadních vod. Podstatou této studie bylo prezentování zvyšujícího se procenta sorpce na aktivovaný kal s klesající koncentrací PVP [15]. Z poslední studie vyplývá cíl této diplomové práce a to snaha o prokázání vlivu komplexu s kyselinou tříslovou. Zda nedochází vlivem vzniklého komplexu k významně vyšší sorpci.

2 TŘÍSLOVINY

Dekker definoval obecně třísloviny jako sloučeniny vícesytných fenolů, se stahující chutí. Třísloviny vyčiňují kůži na useň a sráží zředěné roztoky bílkovin a alkaloidů. Veškeré třísloviny jsou z hlediska chemického složení polyhydroxyfenoly s různou relativní molekulovou hmotností [16]. Chemicky je tříslovina heterogenní a komplexní směs, dělí se na deriváty flavanolů (kondenzované třísloviny) a hydrolyzovatelné třísloviny, což je tedy podstatně významnější skupina esterů sacharidů (obvykle glukosy) s jednou nebo více molekulami kyseliny trihydroxybenzenkarboxylové (gallové, či dimer kyseliny ellagové), které jsou znázorněny na Obr. 6 [17].



Obr. 6: Strukturální vzorec kyseliny gallové a dimeru kyseliny ellagové [17]

Dřívější studie zabývající se interakcí tříslov ukázaly, že afinita k polyvinylpyrrolidon se obecně zvyšuje s počtem fenolických hydroxylových skupin, které používá k tvorbě vodíkových můstků. Tato skutečnost by měla vysvětlit silnou interakci mezi PVP a kyselinou tříslovou, který ve své struktuře obsahuje mnoho hydroxylových skupin v mnoha galloylových skupinách. Dále z provedené studie vyplývá vyšší interakce polyvinylpyrrolidonu s kyselinou gallovou, než s pyrogalolem, a to pravděpodobně z důvodu více reaktivní karboxylové skupiny připojené k molekule kyseliny gallové [18].

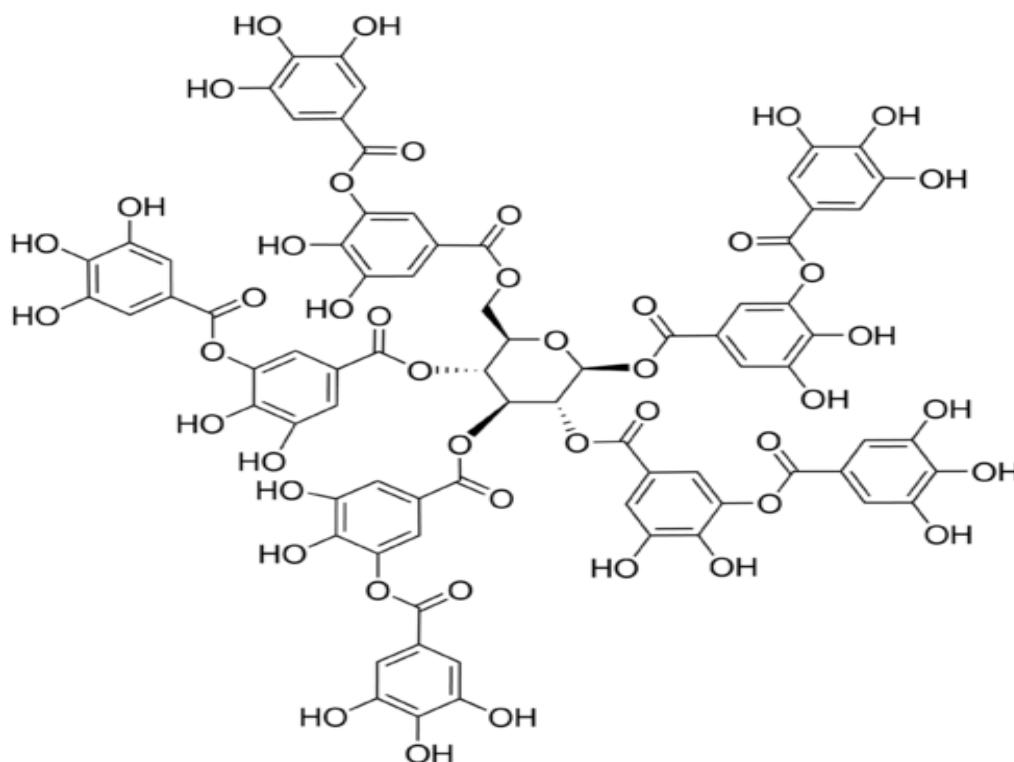
2.1 Kyselina gallová

Kyselina gallová (3, 4, 5 – trihydroxybenzoová kyselina) je jedním z derivátů kyseliny benzoové s molární hmotností $170,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a vázaná na glukosu je jako ester tanin obsažena v duběnkách a v dalších rostlinách [19] [20]. Z chemie tříslovin má největší

význam právě kyselina gallová, která je nejčastější zplodinou vznikající při rozkladu tříslovin, jelikož je základní stavební složkou většiny tříslovin. Je to krystalická kyselina, která tvoří soli s řadou kovů a s alkoholy estery. S železitými solemi se za přítomnosti kyslíku barví do modra [21]. Kyselina gallová je polyfenolová sloučenina, která může být použita jako redukční činidlo, které se získává hydrolýzou přírodních rostlinných polyfenolů a ve farmacii se využívá pro své adstringenční vlastnosti (stahuje póry) [20]. Z historického hlediska se kyselina gallová používala k získání modrého inkoustu, a to redukcí s chloridem železitým [22]. Estery kyseliny gallové (oktylgallát, propylgallát) se v potravinářském průmyslu využívají, jako antioxidanty a také se používá jako standard při stanovení fenolů v potravinách a nápojích [23].

2.2 Kyselina tříslová

Kyselina tříslová (TA) je rostlinný extrakt se sumárním vzorcem $C_{76}H_{52}O_{46}$, molární hmotností $1701,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a nesoucí řadu fenolových skupin (Obr. 7.). TA se vyskytuje ve formě amorfního prášku různého zbarvení od bílo-žluté až do světle hnědé. Kyselina tříslová má charakteristický zápach a svíravou chuť. Kyselina tříslová je rozpustná ve vodě, v acetonu, v alkoholu a mírně rozpustná v bezvodém etanolu. Avšak prakticky je nerozpustná v chloroformu, v etheru a v hexanu [6] [24].



Obr. 7: Strukturální vzorec kyseliny tříslové [25]

TA se používá jako čířidlo, aromatizační a chuťová přísada. Kyselina tříslová je dobře prostudována pro její antioxidační, antimutagenní a antikarcinogenní účinky [6] [22]. LD₅₀ TA orálně pro potkana je 2 260 mg.kg⁻¹ [26]. Základním strukturním prvkem v kyselině tříslové je glukosa, jejíž hydroxylové skupiny jsou připojeny k jednomu nebo více zbytků galloyl. Přírodní TA má kyselé pH, díky kterému má slabé redukční účinky. Kyselina tříslová vzhledem k hodnotě pK_a mezi sedmou a osmou, v závislosti na stupni disociace, se částečně hydrolyzuje na glukózu a kyselinu gallovou za mírně kyselých podmínek [24].

2.2.1 Výskyt kyseliny tříslové

Třísloviny jsou rostlinné sekundární metabolity, hojně přítomné v řadě rostlin a jejich částí [27]. Kyselina tříslová (tříslovina, tanin, tannic acid, gallotannin, gallotannic acid) používaná pro komerční účely často obsahuje přibližně 10 % vody. TA se vyskytuje v kůře rostlin, ovoci, kůře různých dubů a škumpě. Kyselina tříslová se vyrábí z duběnek, konkrétně z dubových hálek o obsahu až 70 % třísloviny. Adstringentní chlolorogenová kyselina, dikaffeylchinová kyselina (clarin) se nacházejí v pražené kávě. V mateřídoušce, oregánu (dobromysli), čubrici a dalších kořenech je obsažena aromatická komponenta, která se používá v prostředcích pro dentální hygienu. V černém rybízu je obsažen dihydrorubrumin a nenasycený rubrumin, který se používá jako adstringentní přísada do potravin. Hlavní hořkou složkou zeleného, černého a oolong čaje je epogallokatechin-gallát. Extrakty TA z dubového dřeva způsobují také charakteristickou trpce svíravou chuť řady potravin a nápojů např. whisky [17].

2.2.2 Použití kyseliny tříslové

Kyselina tříslová o molekulové hmotnosti 1400-1700 g.mol⁻¹ o čistotě více jak 99 % (získá čistícími procesy fyzikálním procesem iontové separace, rafinace, extrakce atd.) je vhodná k použití v pivovarnictví [28]. TA tvoří nerozpustné komplexy s proteiny, a dle Si-Yin Chunga a kolektivu, lze této skutečnosti využít při odstraňování arašídových alergenů a alergenů burských oříšků. Jelikož vzniklé komplexy TA, tyto alergeny při pH = 2 – 8 (střední pH) neuvolňují ani vlivem 1 mol.l⁻¹ NaCl a nedochází tedy k vyvolání alergické reakce [29]. Davidson využil kyseliny tříslové v lékařské terapii k ošetření popálenin. Metoda spočívá v aplikaci obkladů nasycených TA na popálené plochy, které zasaženou oblast znecitliví a zabraňují ztrátě tělesné vlhkosti [30]. TA je rovněž nezbytnou součástí pro syntézu nanočástic zlata (rozmezí velikostí 3 – 17 nm, již v roce 1985), což dává kyselině tříslové historický význam jako redukčního činidla. Takto připravené materiály se

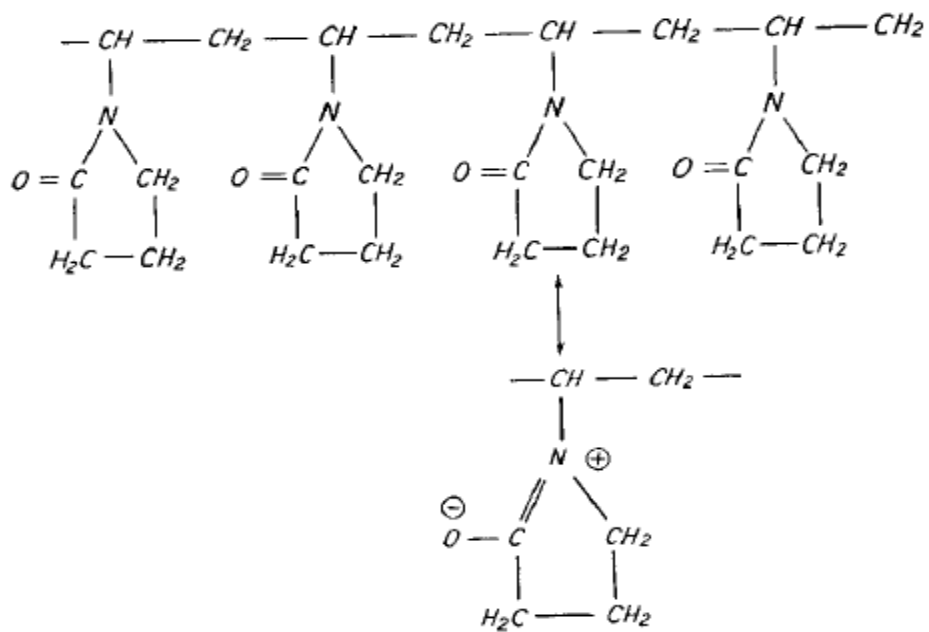
používají v oblasti fotoniky, elektroniky, sanace životního prostředí a snímání, zobrazování, ukládání informací [24]. Třísloviny jsou vhodné i pro léčbu krvácení zažívacího traktu, vředů a vodnatých průjmů. TA má antibakteriální i antivirové účinky a některé taniny mohou být použity i pro léčbu různých virů chřipky nebo se používají ke snížení krevního tlaku. V současné době je kyselina tříslová velmi perspektivním řešením v protinádorové terapii [27].

2.2.3 Adsorpční metody kyseliny tříslové

Neto a kolektiv zkoumali adsorpci Cu^{2+} z vodných roztoků za použití modifikovaného prášku kokosové skořápky. Pro srovnání adsorpce byly použity skořápky surového kokosu, alkalizované skořápky surového kokosu a kokosové skořápky modifikované kyselinou tříslovou. Experimenty byly provedeny za rovnovážných a kinetických podmínek. Adsorpční rovnováhy byly zkoumány pomocí Langmiurovi, Freundlichovi, Temkinovi a Dubinin-Radushevichovi izotermických modelů. Výsledkem tohoto pokusu bylo zjištění, že chemicky modifikované kokosové skořápky výrazně ovlivnily výkon sorpce s nemodifikovanými kokosovými skořápkami a to platí i pro kinetiku biosorpce Cu^{2+} , která byla probíhala s 90 % účinností adsorpce do 80 minut [31].

Wang, Ding a kolektiv syntetizovali adsorbent polyanilin za účelem odstranění kyseliny tříslové z vodných roztoků. Adsorbované množství kyseliny tříslové se lišilo vlivem pH a koexistencí kationtů (Na^+ , K^+ a Ca^{2+}), které mohou zvýšit adsorpci kyseliny tříslové na polyanilinu. Termodynamické parametry Langmuirova modelu (maximální adsorpční kapacita byla $117,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ukazují, že proces adsorpce kyseliny tříslové je spontánní a endotermní [32].

Z knihy G. Otta studující interakce systému tříslových barviv vyplývá, že peptidická skupina preferuje uspořádání dipól kyslík/dusík, které může změnit povahu svého náboje, v závislosti na poloze a náboji k dipólu. Peptidová skupina je schopna koordinace dvěma způsoby, a to buď to jako dipól nebo je schopna tvořit vodíkové můstky s imino-vodíkovou skupinou, která slouží jako akceptor elektronů. Ve skutečnosti hraje dipól v interakci s aromatickými sloučeninami velmi užitečné zjištění (i když obsahují dipól dusík/kyslík, nemá elektrony přijímající proton) a právě polyvinylpyrrolidon je látkou tohoto druhu (Obr. 8).



Obr. 8 – Mesomerie v PVP vlivem barviva [33]

PVP obsahuje asi 38 % dipólové-aktivní skupiny, ale jinak již není schopen tvorby kovalentních vazeb. PVP má vysokou afinitu k tříslovým barvivům, s nimiž může tvořit nerozpustné sloučeniny. Těto afinity je využíváno k odstranění rostlinných barviv spolu s afinitou k proteinovým vláknům [33].

3 ADSORPCE NA TUHÝCH LÁTKÁCH

Pojem adsorpce je definován, jako styk dvou fází kapalné či plynné (jedna z fází je fluidní) k silovému poli tuhé látky, kdy se i za rovnovážného stavu liší složení či hustota fází. K adsorpci dochází zvýšením koncentrace v okolí míst styku fází, oproti koncentraci v nitru fáze. Pojmem negativní adsorpce je popsána sorpce v roztocích, kdy naopak dochází k poklesu koncentrace. Jako adsorbent je označena fáze na jejímž povrchu se zachytává látka z fáze druhé a absorbát je právě nasorbovaná látka.

Jelikož v tomto popisu adsorpce není přesně precizováno, do jaké vzdálenosti od mezifází směrem do nitra tuhé fáze dochází projevem adsorpce ke změnám koncentrace, tak lze definovat pojem absorpce jako proces pronikání částic jedné fáze hluboko do fáze druhé (děje fyzikální povahy, blízké rozpouštění). Souhrnně se tedy kombinace procesu adsorpce a absorpce nazývá sorpcí. V praktických příkladech dochází často k záměně pojmu sorpce a adsorpce, a jelikož i v literatuře často nejsou jednotlivé termíny přesně rozlišeny, lze je částečně chápat jako synonyma.

Je několik možností dělení sorpcí např. fyzikální adsorpce (mezi fázemi působí fyzikální síly a dochází k interakci elektronového oblaku s adsorbentem = polarizace), chemická a chemisorpce (mezi fázemi adsorbentu a adsorbátu vznikají chemické vazby). Dále se také liší dle druhu adsorbujících se částic na molekulární (sorpce celých molekul) a iontová adsorpce (přednostní sorpce jednoho druhu iontů) [34] [35].

3.1 Adsorpční izotermy

Ke kvantitativnímu popisu procesu adsorpce z roztoku na pevných látkách se používá Freundlichova (rovnice /1/) a Langmuirova izoterma (rovnice /3/), ve kterých jsou uvedeny místo parciálních tlaků koncentrace.

3.1.1 Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma není lineární ani při nízkých rovnovážných koncentracích rozpuštěné látky a při vysokých koncentracích nevykazuje snahu limitovat k hodnotě adsorbovaného množství.

$$c_s = a \cdot c_l^{\frac{1}{b}}$$

Kde:

- a, b jsou parametry závislé na teplotě s charakterizací pro danou trojici látek- rozpuštěnou látku, adsorbát a rozpouštědlo, obvykle platí $b > 1$
- c_s je množství rozpuštěné látky (adsorbátu) adsorbované jednotkou hmotnosti adsorbentu
- c_l je rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky

Pro zpracování experimentálních dat k vytvoření Freundlichovy izotermy je vhodné použít lineární tvar (rovnice /2/):

$$\ln c_s = \ln a + b \cdot \ln c_l \quad /2/$$

3.1.2 Langmuirova izoterma

Jedná se o jednoduchý model jednovrstvé fyzikální adsorpce s předpokladem dynamického procesu adsorpčních míst na tuhé látce, které se vzájemně neovlivňují ať již jsou či nejsou obsazena.

$$c_s = \frac{z \cdot k \cdot c_l}{1 + k \cdot c_l} \quad /3/$$

Kde:

- z, k jsou parametry závislé na teplotě s charakterizací pro danou trojici látek- rozpuštěnou látku, adsorbát a rozpouštědlo
- c_s je množství rozpuštěné látky (adsorbátu) adsorbované jednotkou hmotnosti adsorbentu
- c_l je rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky

Pro zpracování experimentálních dat k vytvoření Langmuirovy izotermy je vhodná její linearizace (rovnice /4/).

$$\frac{1}{c_s} = \frac{1 + k \cdot c_l}{z \cdot k \cdot c_l} \quad /4/$$

Je-li tedy rozpuštěná látka mnohem více adsorbována než rozpouštědlo, lze mluvit o adsorpci rozpuštěné látky [36]-[39].

3.2 Sorpce na aerobní aktivovaný kal

Proces sorpce je jedním ze dvou způsobů odstraňování organických sloučenin z povrchových vod, tím druhým eliminačním procesem je degradace organických látek (biodegradace může nastat v aerobní i anaerobní zóně zpracování aktivovaného kalu). Na ČOV evropských typů se právě tohoto mechanismu sorpce využívá například k odstraňování léčiv a dalších polutantů. Samotná sorpce na aktivovaný kal, je dána absorpcí a adsorpcí [40] [41].

Z práce Klívara a publikace Julinové vyplývá, že u aerobního aktivovaného kalu dochází dle Langmuirovy izotermy k sorpci PVP na sorbent Chezacarb S a dle Freundlichovy izotermy byla prokázána sorpce PVP na aktivovaný kal z čistírny odpadních vod. Podstatou této studie bylo prezentování zvyšujícího se procenta sorpce na aktivovaný kal s klesající koncentrací PVP [15] [39].

Nicméně například v práci Marušincové se tyto závěry rozcházejí, jelikož z její diplomové práce vyplývá, že na aerobním aktivovaném kalu nedošlo k úbytku množství TOC v PVP. Úbytek TOC byl zaznamenán jen u sorpce PVP na aktivním uhlí [42].

4 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ REŠERŠE

Jedním z cílů diplomové práce bylo provedení literární rešerše na téma sorpce polyvinylpyrrolidonu ve všech doposud dostupných databázích a odborných publikacích.

Jelikož z některých studií vyplývá, že PVP bez předchozích úprav (fentonova reakce, použití specifických enzymů, atd.) nepodléhá biodegradaci a jeho osud v recipientu není doposud dostatečně znám, je dost možné že díky svým vlastnostem se na čistírnách odpadních vod sorbuje na kal nebo putuje dál do recipientu [40] [41] [42]. Proto byla sledována sorpce PVP na aktivovaný kal. Řadou testů byla dle Langmuirovy izotermy dokázána sorpce PVP na sorbent Chezacarb S a dle Freundlichovy izotermy byla prokázána sorpce PVP na aktivovaný kal z čistírny odpadních vod. Podstatou této studie bylo prezentování zvyšujícího se procenta sorpce na aktivovaný kal s klesající koncentrací PVP [15] [39]. Také bylo zjištěno, že při použití laboratorního modelu bioreaktoru s pevným ložem nedocházelo ani po 30 dnech k biodegradaci PVP, ale když byl proveden experiment s čistírenským kalem (jako pevné matrice v bioreaktoru), zjistilo se, že rozpustný PVP se sorbuje na částice kalu [14]. Z vyšších hodnot konstant Freundlichovy a Langmuirovy adsorpčních izoterm u aktivního uhlí potaženého vrstvou PVP s nanočásticemi železa byla zjištěna vyšší účinnost odstranění fenolytických látek (90 % adsorpce kresolů z vodného prostředí) než s čistým aktivním uhlím [13].

Ráda bych shrnula literární rešerši, tím že z již provedených studií Klívara, Trimpina a dalších vyplývá, že k sorpci PVP na biologický kal pravděpodobně dochází, nicméně ne vždy se tato tvrzení potvrdila a tak tedy logicky vyplývá cíl této diplomové práce a to otestovat metodiku stanovení celkového uhlíku a celkového dusíku s použitím sorbentu Chezacarbu S u jednotlivých zkoušených látek. Dále pak snaha o prokázání vlivu komplexu s kyselinou tříslovou či kyselinou gallovou na sorpci PVP. Zda nedochází vlivem vzniklého komplexu k významně vyšší sorpci polyvinylpyrrolidonu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Podstatou experimentální části je sestavení adsorpčních izoterm pro PVP, TA a GA na Chezacarb S pro ověření adsorpčních pochodů. Poté sestavení adsorpčních izoterm, pro tytéž zkoumané látky jednotlivě po sorpci na aerobní aktivovaný kal díky stanoveným rovnovážným koncentracím organického uhlíku a celkového dusíku. V neposlední řadě totéž provést ve směsích PVP s tříslovinami po sorpci na Chezacarb S a na aerobní aktivovaný kal, s následným porovnáním vlivu přítomnosti třísloviny ve směsi s PVP, právě díky absenci molekul dusíku ve své struktuře.

5.1 Přístroje, zařízení a pomůcky

Analyzátor dusíku a uhlíku Formacs HT, Holandsko.

Centrifuga Rotana 460 R, Hettich Zentrifugen, SRN.

Spektrometr Unicam Helios Ypsilon, Thermo Spectronic.

Analytické váhy R 180 D. Sartorius AG, Göttingen, SRN.

Analytické váhy KERN 770, Gottl. Kern & Sohn GmbH, SRN.

Laboratorní pH/mV/ION metr, InoLab- pH/ION 735. WTW series.

Laboratorní sušárna, Memmert.

Laboratorní žihací pec, LAC mikroTHERM 825.

Vícepolohová ponorná laboratorní míchačka HP 15S, VARIOMAG, Electronicrührer-Telemodul 40 S, Německo.

Ultrazvuk UC 405 AJ1, Tesla Vrable, k. p SR.

Dále bylo použité běžné laboratorní vybavení (laboratorní sklo, laboratorní pomůcky atd.).

Filtrační papír ze skelných mikrovláken, typ Z8 , průměr: 50 mm. Papírna Pernštejn s. r. o., Keseg & Rathousky.

PTFE filtr jednorázový, nesterilní polytetrafluorethylenová membrána, průměr pórů: 0,2 μm .

Minerální skelná vata, promytá demineralizovanou voda a vysušena do konstantní hmotnosti.

5.2 Použité chemikálie

PVP K 30	Polyvinylpyrrolidon ($M_r \sim 40000 \text{ g.mol}^{-1}$), Fluka Analytical
$C_7H_5O_4$	Kyselina třísllová p. a. ($M_r \sim 1701,2 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
$C_7H_6O_5$	Kyselina gallová p. a. ($M_r = 170,12 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
$C_8H_5KO_4$	Hydrogenftalan draselný ($M_r = 204,23 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
$NaHCO_3$	Hydrogenuhlíčitan sodný ($M_r = 84,007 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
Na_2CO_3	Uhličitan sodný ($M_r = 105,9884 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
$(NH_4)_2SO_4$	Síran amonný ($M_r = 132,141 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
KNO_3	Dusičnan draselný ($M_r = 101,103 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
$C_6H_5NO_2$	Kyselina nikotinová ($M_r = 123,11 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
H_3PO_4	Kyselina fosforečná ($M_r = 97,996 \text{ g.mol}^{-1}$), Lachema Brno, ČR
O_2	Kyslík 3,5 (čistoty 99,95 %), ($M_r = 31,9988 \text{ g.mol}^{-1}$), Linde technoplyn a. s., ČR.
Syntetický vzduch	Syntetický vzduch prostý uhlovodíků, 20 % O_2 + 80 % N_2 . Obsah C_nH_n a NO_x nižší jak $0,1 \text{ ml.m}^{-3}$, Linde technoplyn a. s., ČR.

5.2.1 Příprava roztoků, standardních roztoků a roztoků vzorků

5.2.1.1 Kyselina fosforečná 2 % vodný roztok

Připraveno ředěním 20 ml kyseliny a 80 ml destilované vody.

5.2.1.2 Zásobní roztok anorganického uhlíku (ZR-TIC) o koncentraci 1000 mg.l^{-1} TIC

2,20613 g uhličitanu sodného vysušeného do konstantní hmotnosti při 280°C a 1,74858 g hydrogenuhlíčitanu sodného vysušeného do konstantní hmotnosti při $95 - 100^\circ \text{C}$ bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO_2) v odměrné baňce o objemu 500 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.3 Zásobní roztok organického uhlíku (ZR-TOC) o koncentraci 1000 mg.l⁻¹ TOC

1,06271 g hydrogenftalanu draselného vysušeného do konstantní hmotnosti při 110° C bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 500 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.4 Zásobní roztok síranu amonného (ZR-N-NH₄) o koncentraci 1000 mg.l⁻¹ N

0,471704 g síranu amonného bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 100 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.5 Zásobní roztok dusičnanu (ZR-NO₃) o koncentraci 1000 mg.l⁻¹ N

0,72189 g dusičnanu draselného bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 100 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.6 Zásobní roztok kyseliny nikotinové (ZR-KNA) o koncentraci 50 mg.l⁻¹ N

0,08789 g kyseliny nikotinové bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 200 ml a doplněno po rysku. Tento standard disponuje koncentrací organického uhlíku 257,25 mg.l⁻¹.

5.2.1.7 Zásobní roztok polyvinylpyrrolidonu (ZR-PVP) o koncentraci 2000 mg.l⁻¹

Navážka přibližně 0,50000 g PVP vysušeného do konstantní hmotnosti při 110° C byla rozpuštěna v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 250 ml a doplněna po rysku.

5.2.1.8 Zásobní roztok kyseliny tříslové (ZR-TA) o koncentraci 7500 mg.l⁻¹

0,85000 g kyseliny tříslové vysušené do konstantní hmotnosti při 110° C bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 250 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.9 Zásobní roztok kyseliny gallové (ZR-GA) o koncentraci 170 mg.l⁻¹

0,04250 g kyseliny gallové vysušené do konstantní hmotnosti při 110° C bylo rozpuštěno v demineralizované vodě (čerstvě připravené a prosté CO₂) v odměrné baňce o objemu 250 ml a doplněno po rysku.

5.2.1.10 Kontrolní roztok kyseliny nikotinové (KS-KNA 10) o koncentraci 10 mg.l⁻¹ N

Tento roztok se připravil ředěním 5 ml zásobního roztoku kyseliny nikotinové do 25 ml odměrné baňky a doplněním po rysku. Tento standard disponuje koncentrací organického uhlíku 51,45 mg.l⁻¹.

5.2.1.11 Pracovní roztok anorganického uhlíku (PR-TIC) o koncentraci 100 mg.l⁻¹ TIC

Tento roztok se připravil ředěním ZR-TIC zásobního roztoku s pipetáží 25 ml ZR-TIC do 250 ml odměrné baňky a doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

5.2.1.12 Pracovní roztok organického uhlíku a vázaného dusíku (PR-TNOC)

o koncentraci 100 mg.l⁻¹ TOC a 40 mg.l⁻¹ TN

Tento roztok se připravil ředěním ZR-TOC zásobního roztoku s pipetáží 25 ml ZR-TOC do 250 ml odměrné baňky, 5 ml ZR-N-NH₄ a 5 ml ZR-NO₃ a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

5.2.1.13 Kalibrační směšné standardy organického uhlíku a vázaného dusíku

Tyto standardy se připravily ředěním PR-TNOC do 100ml odměrných baněk dle Tab. 1 a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

Tab. 1 - Příprava směšných standardů organického uhlíku a vázaného dusíku

Pipetovaný objem PR-TNOC [ml]	Teoretická koncentrace TOC [mg.l ⁻¹]	Teoretická koncentrace TN [mg.l ⁻¹]
10	10	4
25	25	10
50	50	20
75	75	30
100	100	40

5.2.1.14 Kalibrační standardy anorganického uhlíku

Tyto standardy se připravily ředěním PR-TIC do 100ml odměrných baněk dle Tab. 2 a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

Tab. 2- Příprava standardů anorganického uhlíku

Pipetovaný objem PR-TIC [ml]	Teoretická koncentrace TIC [mg.l ⁻¹]
10	10
25	25
50	50
75	75
100	100

5.2.1.15 Kalibrační roztoky polyvinylpyrrolidonu

Tyto roztoky se připravily ředěním ZR-PVP do 100ml odměrných baněk dle Tab. 3 a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

Tab. 3 - Příprava kalibračních roztoků PVP

Pipetovaný objem ZR-PVP [ml]	Teoretická koncentrace [mg.l ⁻¹]
5	100
10	200
15	300
20	400
25	500
30	600
40	800
50	1000

5.2.1.16 Kalibrační roztoky kyseliny tříslové

Tyto roztoky se připravily ředěním ZR-TA do 100ml odměrných baněk dle Tab. 4 a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

Tab. 4 - Příprava kalibračních roztoků TA

Pipetovaný objem ZR-TA [ml]	Teoretická koncentrace [mg.l ⁻¹]
5	170
10	340
15	510
20	680
25	850
30	1020
40	1360
50	1700

5.2.1.17 Kalibrační roztoky kyseliny gallové

Tyto roztoky se připravily ředěním ZR-GA do 100ml odměrných baněk dle Tab. 5 a následným doplněním po rysku demineralizovanou vodou (čerstvě připravené a prosté CO₂).

Tab. 5 - Příprava kalibračních roztoků GA

Pipetovaný objem ZR-GA [ml]	Teoretická koncentrace [mg.l ⁻¹]
5	14
10	29
15	43
20	58
25	72
30	86
40	115
50	144

5.3 ADSORBENTY

5.3.1 Chezacarb S

Jedná se o polární sorpční materiál na bázi uhlíku s obsahem popela maximálně 1,7 % a sypanou hmotností maximálně 160 g.l⁻¹. Má 2 % hmotnostní smáčivost a jeho výrobcem je firma Unipetrol RPA s.r.o., Litvínov. V minulosti se používal pro likvidaci uniklých ropných uhlovodíků a jejich derivátů při ekologických haváriích [39] [43].

5.3.2 Aerobní aktivovaný kal

Jedná se o biologicky aktivovaný aerobní kal (BAK) z městské čistírny odpadních vod (ČOV) ve Zlíně – Malenovicích. Po odvezení byl tento kal scezen za účelem zbavení se hrubých nečistot a následně byl minimálně třikrát dekantován pitnou vodou a ponechán týden ve fermentoru za stálého provzdušňování až do dosažení endogenního stavu. Před samotným pokusem byla biomasa opět třikrát dekantována v pitné vodě, krátce provzdušněna a stanovena sušina. Poté byl odebrán určitý objem a upraven na požadovanou koncentraci sušiny kalu. Takto upravený kal o požadované koncentraci sušiny kalu byl ještě třikrát odstředěn v destilované vodě při 4500 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut, při 25 °C a opět suspendován demineralizovanou vodou k jednotlivým pokusům. Organický podíl kalu se pohyboval okolo 66 %.

5.4 METODYKA STANOVENÍ

5.4.1 Stanovení sušiny aerobního kalu

10 ml homogenní suspenze aerobního aktivovaného kalu bylo přefiltrováno za podtlaku na Büchnerově nálevce, která byla opatřena předem do konstantní hmotnosti vysušeným a zváženým papírovým filtrem (červená páska). Po odfiltrování vodné fáze byl filtr sušen v sušárně po dobu 2 - 3 hodin do konstantní hmotnosti, při teplotě 105 °C. Toto stanovení bylo vždy děláno minimálně třikrát vedle sebe a následně byla po zvážení vysušených filtrů spočítána koncentrace sušiny aerobního [44].

5.4.2 Stanovení organického podílu v sušině

Vzorek aktivovaného kalu po stanovení sušiny byl převeden do porcelánového kelímku a vyžihán při teplotě 550 °C během 2 – 3 hodin do konstantní hmotnosti. Kelímek se poté

nechá v exsikátoru ochladit na laboratorní teplotu a zváží se, načež se vypočítá zbytek po žihání a organický podíl.

5.4.3 Stanovení sušiny polyvinylpyrrolidonu, kyseliny tříslové a kyseliny gallové

Do předem vysušeného porcelánového kelímku (do konstantní hmotnosti) se navázilo přibližně 100 mg zkoušené látky (PVP, TA, GA) a sušilo se v sušárně po dobu 2 hodin při 120 °C do konstantní hmotnosti. Po vychládnutí v exsikátoru se kelímek zvážil a vypočetla se sušina. Obsah vlhkosti před vysušením v polyvinylpyrrolidonu byl 12,27 %, v kyselině tříslové 10,10 % a v kyselině gallové byl 14,54 %.

5.4.4 Měření pH

K měření hodnoty pH se použila kombinovaná (skleněná = měrná, argentchloridová = referentní) elektroda. Před měřením samotných vzorků se provedla kalibrace pH metru pomocí tlumivých roztoků o hodnotách pH = 4,0 a pH = 7,0.

5.4.5 Stanovení celkového uhlíku a celkového dusíku

Stanovení anorganického uhlíku spočívá v nástřiku vzorku (standardu) do kyseliny fosforečné v proudu 20% kyslíku (vzduchu), což má za následek vytěsnění CO₂, který je nosným plynem unášen do infračerveného nedisperzního detektoru. Nadávkovanému množství CO₂ ze vzorku je úměrná plocha vzniklého píku.

Ke stanovení celkového organického uhlíku se vzorek nadávkuje do spalovací trubice s oxidem kobaltnato-kobaltitým a spálí se v proudu 20 % kyslíku při 950 °C. Spalováním látek přímo na katalyzátoru vzniká CO₂, který je detekován na stejném detektoru jako anorganický uhlík. V případě, že vzorek obsahuje i anorganický uhlík, je třeba jej odečíst z paralelního stanovení s kyselinou fosforečnou, neboť dochází k tepelnému rozkladu uhličitánů.

Stanovení vázaného dusíku je založeno na tepelném rozkladu dusíkatých látek a katalytickém spalování až na oxid dusnatý, který s ozónem reaguje na oxid dusičitý v excitovaném stavu a následným uvolněním fotonů při jeho stabilizaci, které se měří na fotonásobiči. Detekci v tomto případě zajišťuje chemiluminiscenční detektor [37].

5.4.6 Turbidimetrie

Turbidimetrie je optická metoda založená na měření procházejícího světla, které je zeslabené rozptylem na částicích. Turbiditu (zákal) lze měřit na běžném fotometru nebo spektrofotometru, pod podmínkou bezbarvosti suspenze. Závislost mezi intenzitou prošlého zbarvení na vlastnostech prostředí je exponenciální [46].

5.4.7 Metoda dynamického rozptylu světla (DLS)

Tato metoda slouží k určování velikosti disperzních částic. DLS je založena na měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje okolo její průměrné hodnoty, kdy fluktuace je ovlivněna interferenčním zesilováním a zeslabováním fáze, která podléhá Brownovu pohybu (jedná se o náhodný pohyb částic, které jsou bombardovány rozpouštědlem molekuly) [45]. Výhodou a částečně i nevýhodou této metody je měření v submikronové oblasti (končí u 4 – 5 μm).

5.4.8 Proces sorpce PVP, TA, GA a směsí PVP s TA nebo GA na Chazacaru S

Přibližně 0,05 g Chazacaru S bylo smočeno v 25 ml demineralizované vody krátkým (asi 3 sekundovým) vložením do ultrazvuku. Následně se přidalo 25 ml zkoušeného roztoku vzorku (PVP, TA, GA nebo směsi PVP s TA a směsi PVP s GA). Takto připravené vzorky se ponechaly sorbovat za stálého míchání na magnetické míchačce při otáčkách 120 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 30 minut. Po uplynutí časového intervalu se vzorky přefiltrovaly přes promytou a vysušenou skelnou vatu, aby se odstranily hrubé částice adsorbentu. K samotné analýze na přístroji Formacs HT na organický uhlík a celkový vázaný dusík se vzorky ještě jednou přefiltrovaly přes dva filtry ze skelných vláken (v případě směsí PTFE membránou), aby se odstranily veškeré mikročástičky sorbentu.

5.4.9 Proces sorpce PVP, TA, GA a směsí PVP s TA nebo PVP s GA na aerobním aktivovaném kalu

K 25 ml upravenému kalu (sušina kalu při stanovení $\sim 2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) dle kapitoly 5.3.2 se přidalo 25 ml zkoušeného roztoku vzorku (PVP, TA, GA nebo směsi PVP s daným tříslivem). Takto připravené vzorky se ponechali sorbovat za stálého míchání na magnetické míchačce při otáčkách 120 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 30 minut. Po uplynutí časového intervalu se vzorky slily do 50 ml plastových zkumavek a odstředily se při 4500 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$, teplotě 25 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 minut. Po odstředění se supernatant odlil k samotné analýze na přístroji Formacs HT na organický uhlík a celkový vázaný dusík.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující kapitole jsou prezentovány výsledky z řady měření za použití různých adsorbátů buď samostatně, jako byl polyvinylpyrrolidon, kyselina třísllová, kyselina gallová, nebo ve směsích PVP v přítomnosti kyseliny třísllové či PVP v přítomnosti kyseliny gallové a to na různých adsorbentech. Jako první je standardní materiál Chezacarb S pro ověření samotných sorpčních procesů a jako druhý je biologicky aktivovaný aerobní kal.

6.1 Sorpce PVP na Chezacarb S

Podrobný popis celého sorpčního pokusu PVP na Chezacarb S je podrobně popsán v kapitole 5.4.8. Hodnoty skutečných koncentrací PVP v Tab. 6 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány s ohledem na sušinu a skutečnou navážku pro přípravu PVP.

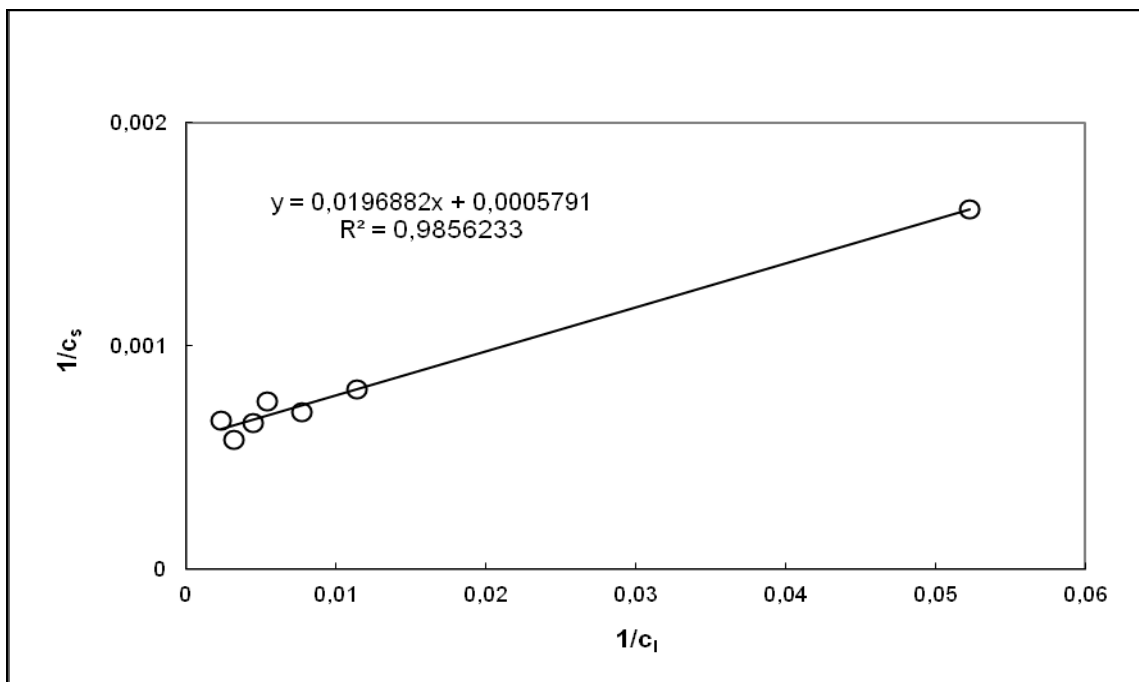
Tab. 6 - Skutečné koncentrace při adsorpci PVP na Chezacarb S na počátku

Navážka adsorbentu [g]	c_{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	$c_{\text{TOC-PVP}}$ skutečná [mg.l ⁻¹]	$c_{\text{TN-PVP}}$ skutečná [mg.l ⁻¹]
0,0508	0	0	0
0,0497	50,00	31,40	6,774
0,0496	99,99	62,79	13,55
0,0502	150,0	94,19	20,32
0,0497	200,0	125,6	27,10
0,0505	250,0	157,0	33,87
0,0497	300,0	188,4	40,64
0,0506	400,0	251,2	54,19
0,0496	500,0	314,0	67,74

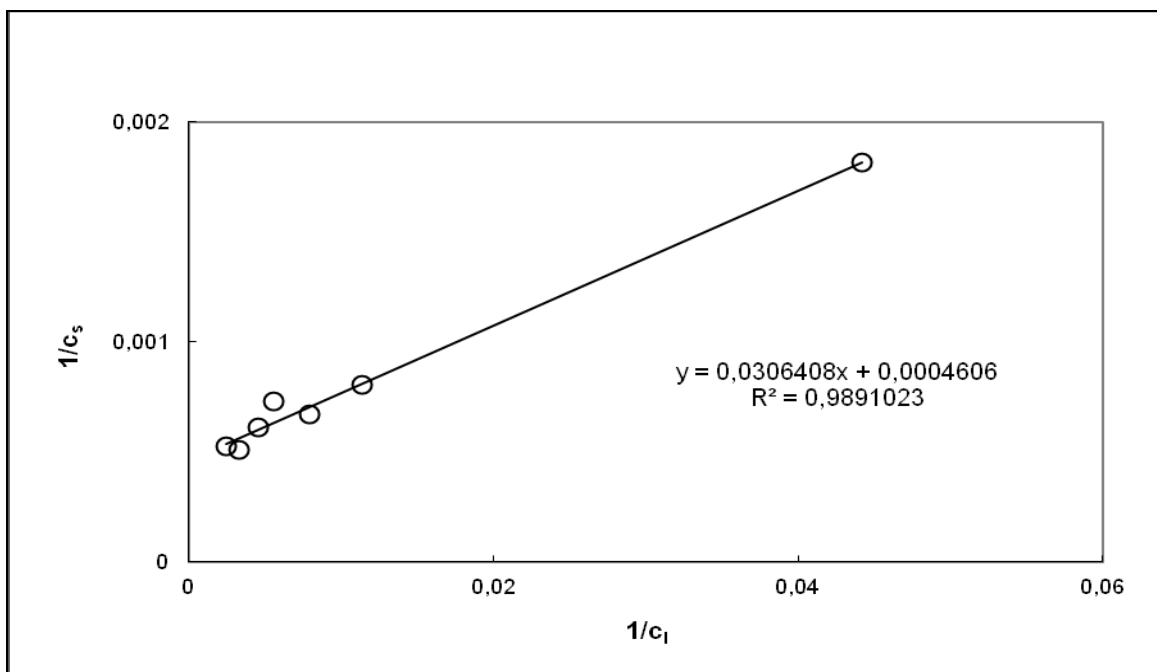
6.1.1 Matematický model Langmuierovy izotermy

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/ (Obr. 9 a Obr. 10). Koeficienty determinace jsou prakticky v obou případech stejné, ať se jedná o sledování PVP na základě analýz organického uhlíku (OC) či celkového dusíku (TN).

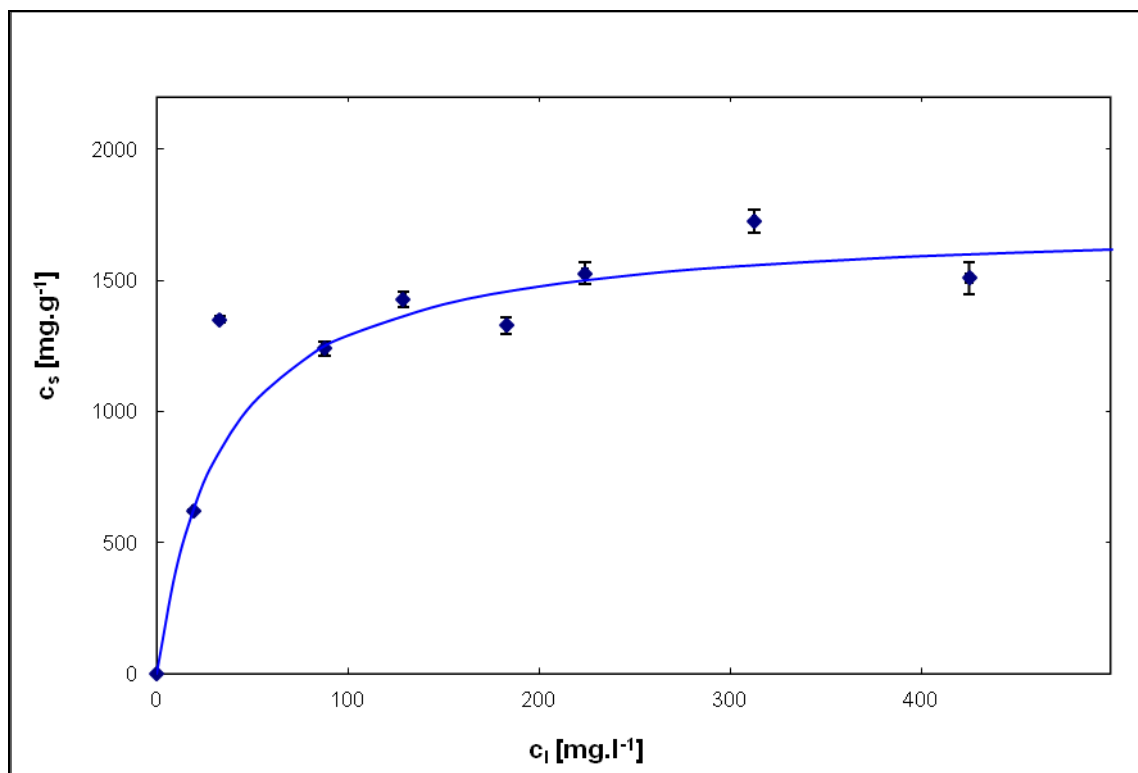
Pomocí takto získaných parametrů pak byly proloženy příslušné izotermy do naměřených dat (Obr. 11 a Obr. 12).



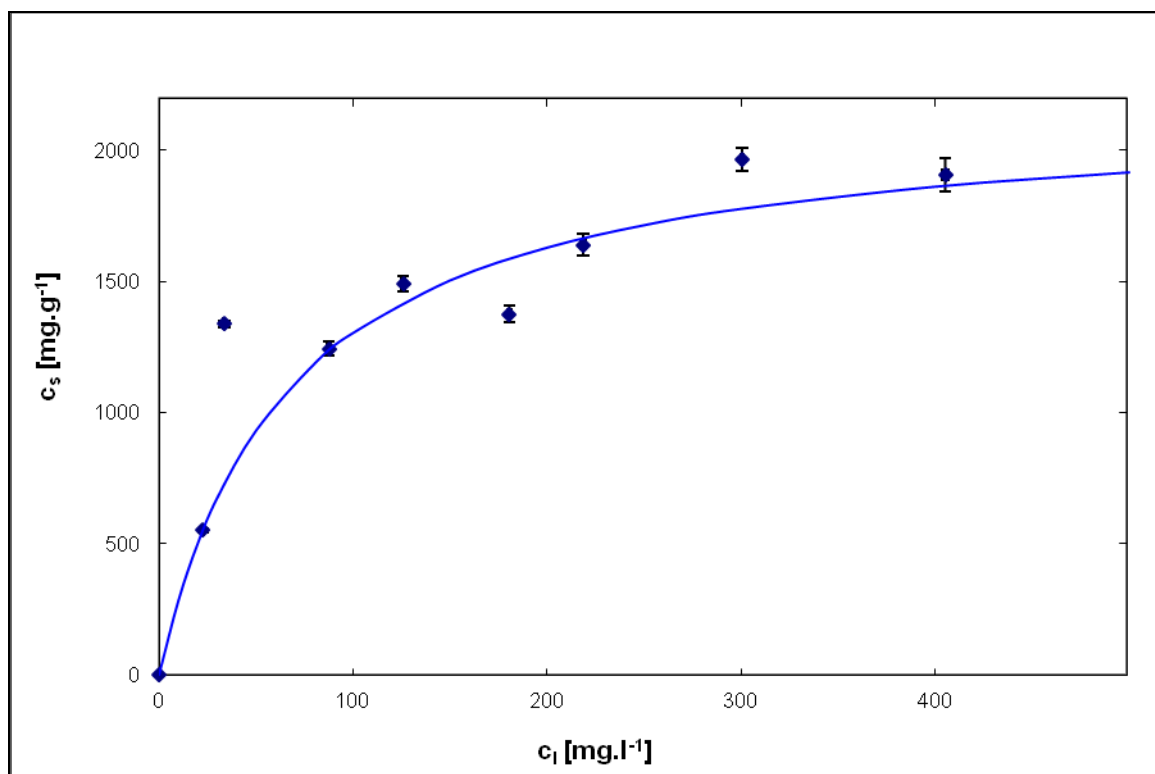
Obr. 9: Vynesení recipročních hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S



Obr. 10: Vynesení recipročních hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S



Obr. 11: Adsorpční Langmuirova izoterma pro PVP dle celkového dusíku na Chezacarb S



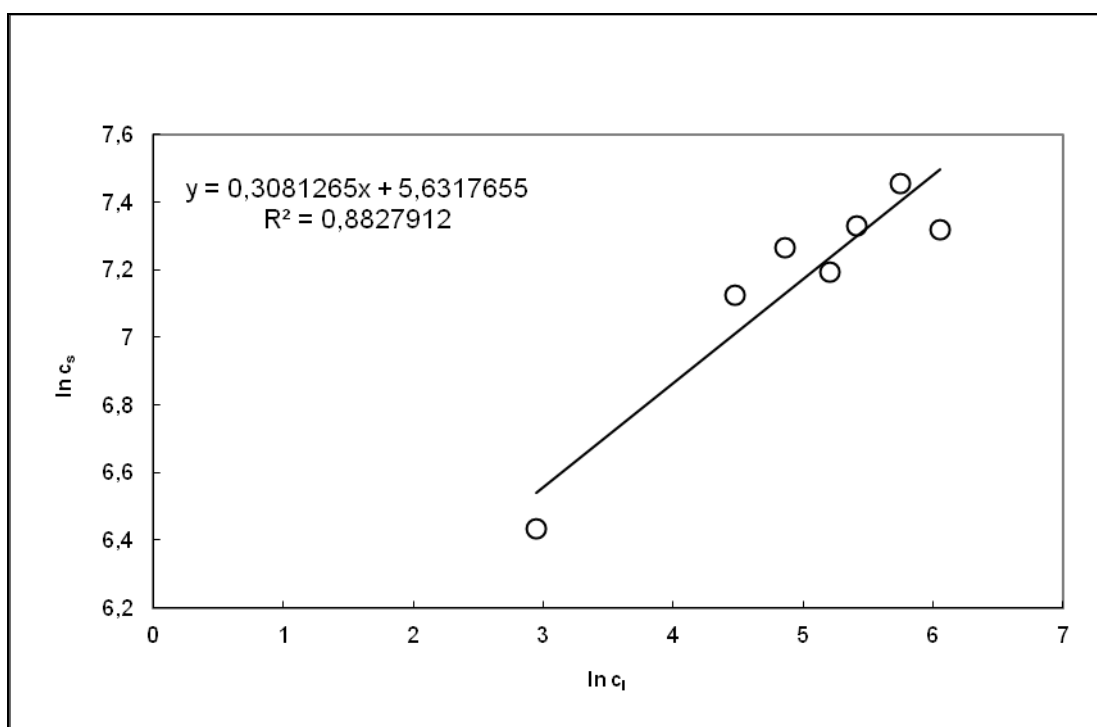
Obr. 12: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle organického uhlíku na Chezacarb S

Na obr. 11 je vidět, že proces adsorpce můžeme Langmuirovou izotermou dle celkového dusíku velmi dobře popsat. V tomto případě maximální adsorpční kapacita PVP, tedy hodnota „ z “ byla 1727 mg.g^{-1} a adsorpční koeficient tedy „ k “ byl $0,02941$. Na Obr. 12 pak adsorpční kapacita PVP dle organického uhlíku byla vyšší; $z = 2171 \text{ mg.g}^{-1}$ a $k = 0,01503$. Vzhledem k tomu, že u stanovení celkového dusíku, tak u celkového uhlíku nebyly překročeny variační koeficienty nad 2 % dá se předpokládat, že PVP obsahuje nějakou nečistotu obsahující uhlík, ale ne dusík (dle procentuálního zastoupení C a N ze vzorce měru a z analýz standardu).

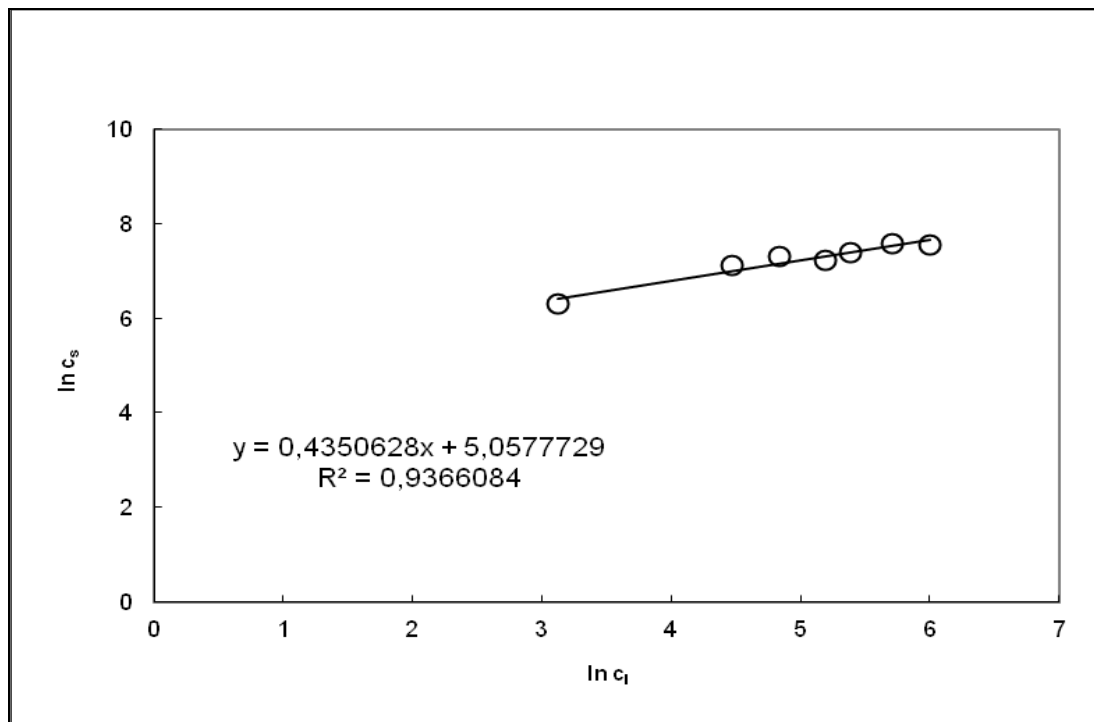
	Teoretický obsah	Stanovený obsah
TN [%]	13,55	12,61
TOC [%]	62,80	64,84

6.1.2 Matematický model Freundlichovy izotermy

Získaná data byla zpracována (Obr. 13, Obr. 14) i dle Freundlichovy izotermy (rovnice /1/), která byla opět zhotovena na základě linearizovaného vztahu /2/ s odečtem parametrů „ a “ a „ b “.



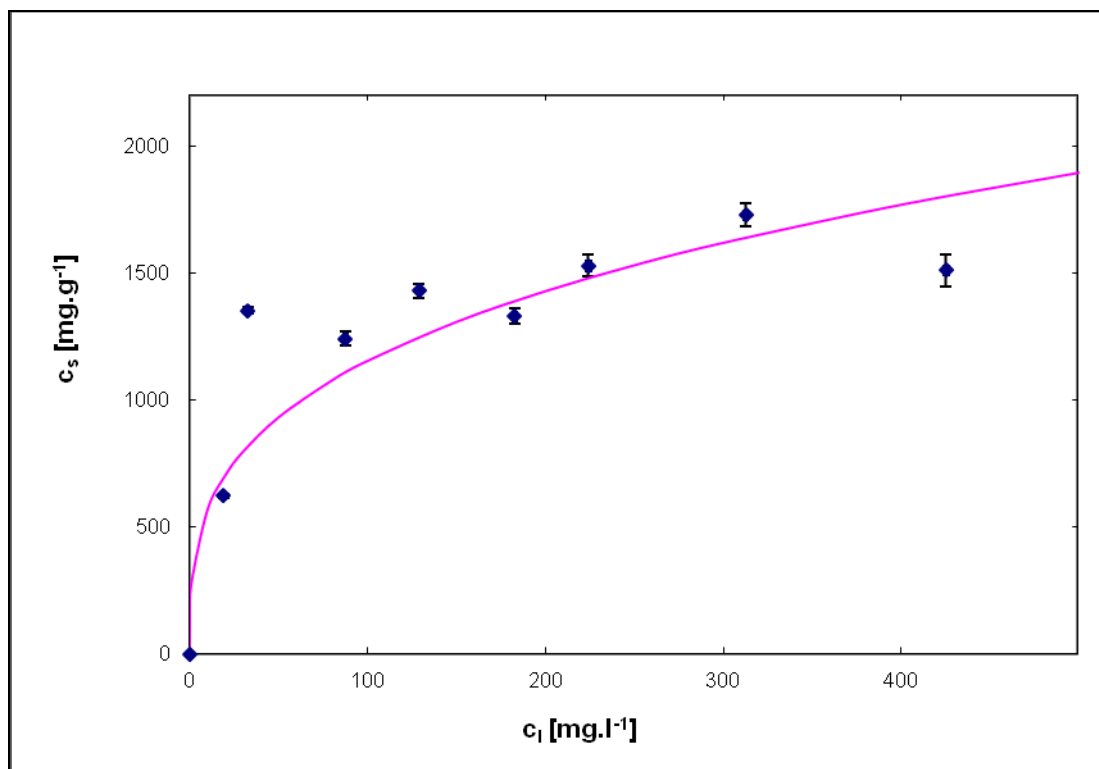
Obr. 13: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na Chezcarb S



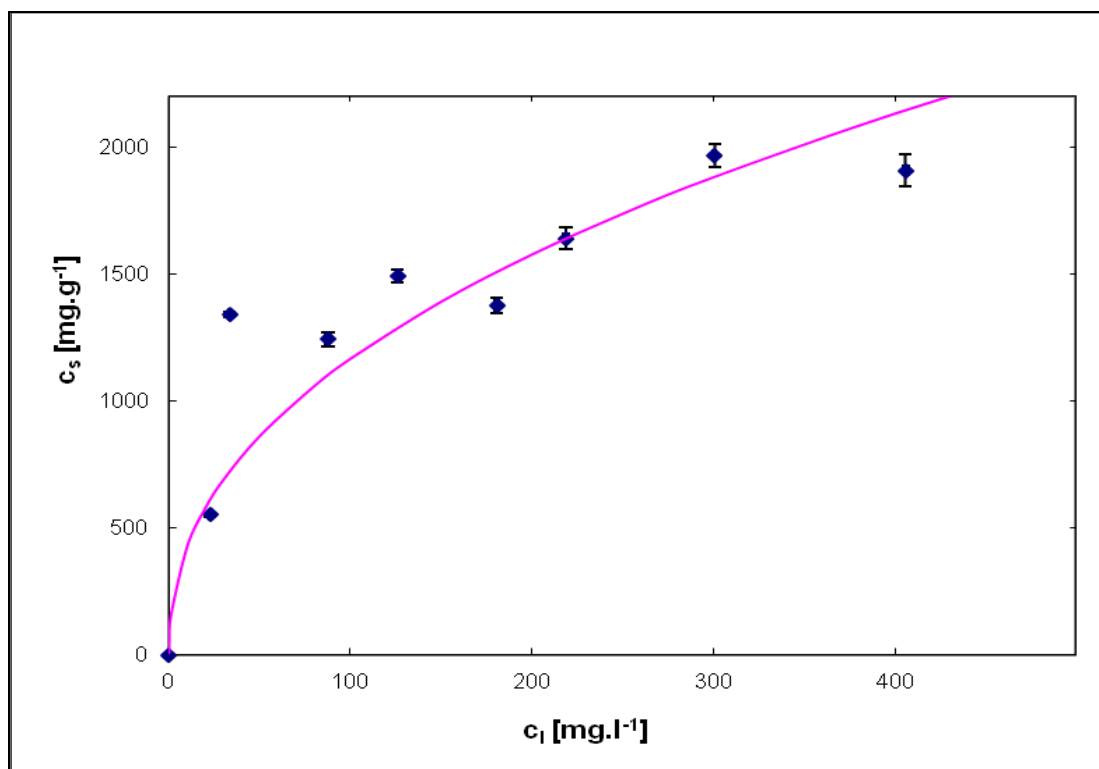
Obr. 14 Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na Chezacarb S

Koeficient determinace Freundlichovy izotermy je v obou případech (jak dle N, tak dle C) menší, jak u Langmuirovy izotermy a proto je možno říci, že Langmuirova izoterma lépe popisuje sorpci PVP na Chezacarb S, nežli izoterma Freundlichova, což je ve shodě i s pracemi Klívara [39] a Julinové [15].

Na Obr. 15 a obr. 16 je vidět, že proces adsorpce můžeme popsat i Freundlichovou izotermou, kdy byly získány konstanty $a = 157,2$; $b = 0,4351$ (dle organického uhlíku) a $a = 279,2$; $b = 0,3081$ (dle celkového dusíku), ale proložení křivek experimentálními daty není tak dobré jako v případě proložení dat Langmuirovou izotermou a to jak v případě analýz dle stanovení organického uhlíku tak podle stanovení celkového dusíku. I zde je vidět, tak jako v případě izotermy Langmuirovy, vyšší hodnoty dle stanovení organického uhlíku nežli při stanovení celkového dusíku. To by nasvědčovalo tomu, že komerční PVP obsahuje bezdusíkaté nečistoty jak již bylo uvedeno dříve.



Obr. 15: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového dusíku na Chezacarb S



Obr. 16: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového uhlíku na Chezacarb S

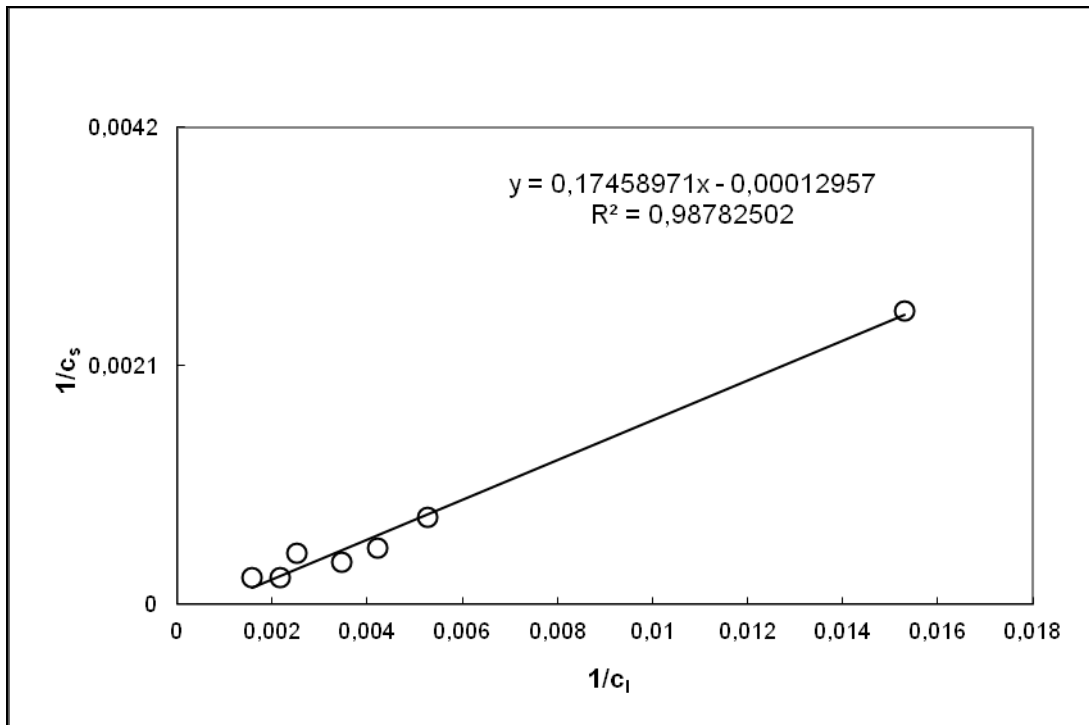
6.2 Sorpce TA na Chezacarb S

Podrobný popis celého sorpčního pokusu TA na Chezacarb S je popsán v kapitole 5.4.8. Hodnoty skutečných koncentrací kyseliny tříslové v Tab. 7 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány s ohledem na sušinu a skutečnou navážku pro přípravu ZR-TA (stanovený obsah OC v TA je 47,74 %).

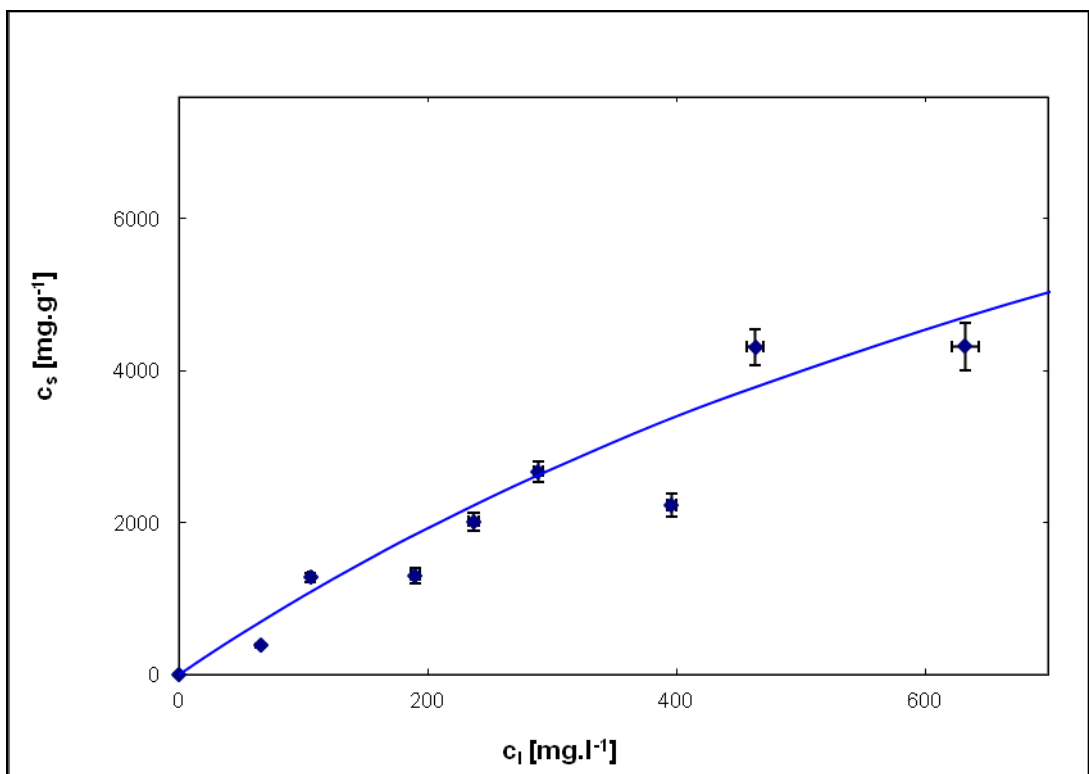
Tab. 7 - Skutečné koncentrace při adsorpci TA na Chezacarb S na počátku.

Navážka adsorbentu [g]	c_{TA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TOC-TA} skutečná [mg.l ⁻¹]
0,0498	0	0
0,0500	84,74	40,45
0,0500	169,5	80,91
0,0493	254,2	121,4
0,0507	339,0	161,8
0,0505	423,7	202,3
0,0504	508,4	242,7
0,0497	677,9	323,6
0,0498	847,4	404,6

Tak jako v případě PVP tak i zde byly výsledky sorpcí zpracovány jak dle Langmuierovy izotermy tak i dle izotermy Freundlichovy na základě jejich linearizovaných vztahů (rovnice /2/ a /4/). Koeficienty determinace jsou v obou případech poměrně blízké hodnotě jedna, nicméně hodnota $R^2 = 0,9878$ dle Langmuierovy izotermy je mnohem blíže než hodnota $R^2 = 0,8910$ dle izotermy Freundlichovy ($a = 11,24$; $b = 0,9588$). Lze tedy říci, že sorpce kyseliny tříslové na Chezacarb S je, tak jako v předchozím případě, lépe popsatelná izotermou Langmuierovou nežli Freundlichovou. Z parametrů „z“ a „k“ (Obr. 17) pak byla sestrojena závislost této izotermy do naměřených bodů jak je vidět na Obr. 18, kdy $z = 7718 \text{ mg.g}^{-1}$ a $k = 0,74.10^{-3}$.



Obr. 17: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S



Obr. 18: Adsorpční Langmuirova izoterma dle organického uhlíku v TA na Chezacarb S

6.3 Sorpce GA na Chezacarb S

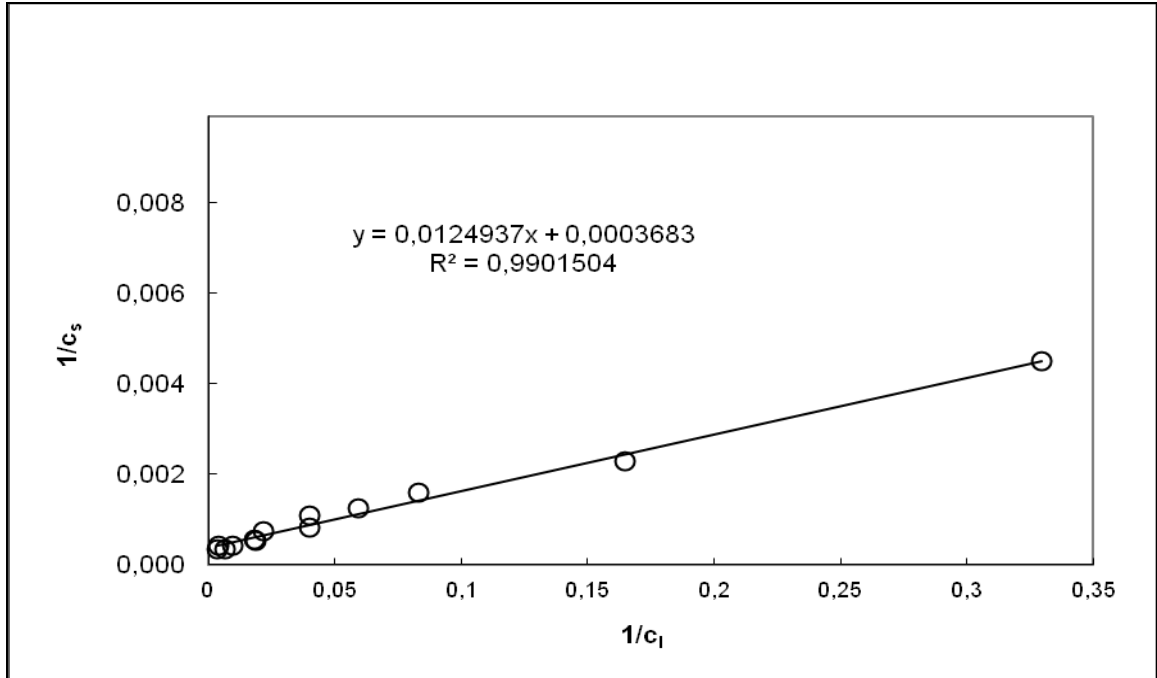
Podrobný popis celého sorpčního pokusu GA na Chezacerb S je popsán v kapitole 5.4.8. Hodnoty skutečných koncentrací kyseliny gallové v Tab. 8 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány podílem skutečné navážky pro přípravu ZR-GA k teoretické navážce (stanovený obsah OC v GA je 50,06 %).

Tab. 8 - Skutečné koncentrace při adsorpci GA na Chezacarb S na počátku .

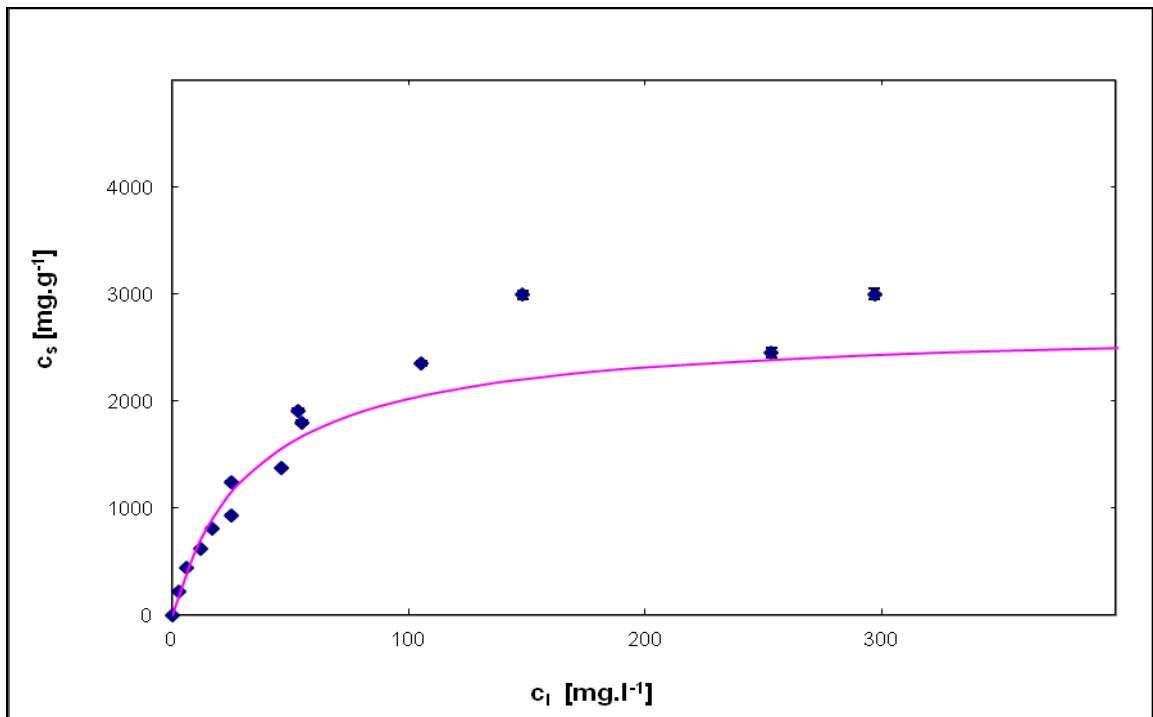
Navážka adsorbentu [g]	c_{GA} - skutečná [$mg.l^{-1}$]	c_{TOC-GA} skutečná [$mg.l^{-1}$]
0,0500	0	0
0,0497	14,14	7,079
0,0506	28,28	14,16
0,0503	43,43	21,74
0,0500	57,57	28,82
0,0500	71,71	35,90
0,0449	86,86	43,49
0,0506	116,2	58,15
0,0496	144,4	72,31
0,0505	149,9	75,02
0,0506	224,8	112,5
0,0505	299,7	150,0
0,0494	374,6	187,6
0,0508	449,6	225,1
0,0496	599,4	300,1
0,0502	749,3	375,1

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací dle OC na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/ (Obr. 19). Koeficienty determinace jsou prakticky v obou případech poměrně blízké hodnotě jedna, nicméně hodnota $R^2 = 0,9902$ dle Langmuierova matematického modelu je blíží než hodnota $R^2 = 0,9380$ dle Freundlichova matematického modelu ($a = 163,8$; $b = 0,5524$). Lze tedy říci, že sorpce kyseliny gallové na Chezacarb S je lépe popsitelná dle Langmuiera s hodnotou $R^2 = 0,9902$. Pomocí takto získaných parametrů pak byla proložena Langmuierova izoterma do naměřených dat (Obr. 20).

Langmuirovou izotermou dle organického uhlíku byla pro kyselinu tříslovou stanovena maximální adsorpční kapacita, tedy hodnota $z = 2715 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ GA a adsorpční koeficient byl 0,0295.



Obr. 19: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S



Obr. 20: Adsorpční Langmuirova izoterma GA dle organického uhlíku na Chezacarb S

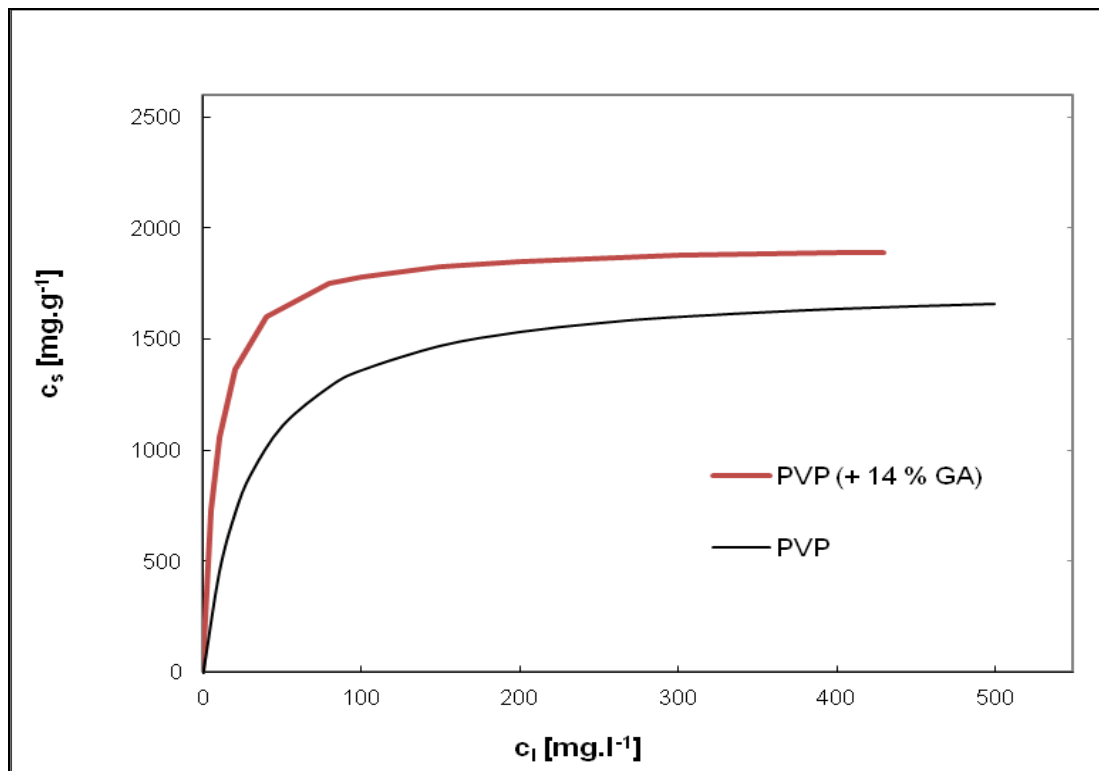
6.4 Sorpce PVP v přítomnosti GA na Chezacarb S

Podrobný popis celého sorpčního pokusu směsi PVP v přítomnosti kyseliny gallové (v molárním poměru 1:11) na Chezacarb S je popsán v kapitole 5.4.8. Hodnoty skutečných koncentrací polyvinylpyrrolidonu a kyseliny gallové v Tab. 9 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány s ohledem na sušinu a skutečnou navážku pro přípravu ZR-PVP a ZR-GA k teoretické navážce.

Tab. 9 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti GA na Chezacarb S na počátku .

Navážka adsorbentu [g]	c_{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{GA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TC} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TN} skutečná [mg.l ⁻¹]
0,0500	0	0	0	0
0,0498	50,00	7,070	34,87	6,774
0,0498	99,99	14,14	69,74	13,55
0,0500	150,0	21,72	105,1	20,32
0,0498	200,0	28,79	140,0	27,10
0,0501	250,0	35,86	174,8	33,87
0,0506	300,0	43,43	209,7	40,64
0,0499	400,0	58,08	280,0	54,19
0,0505	500,0	72,22	349,7	67,74

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací dle celkového vázaného dusíku v PVP, jelikož kyselina gallová ve své struktuře nemá obsažený dusík (tudíž je jediným zdrojem TN při sorpci právě PVP) na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/. Koeficienty determinace jsou prakticky v obou případech poměrně blízké hodnotě jedna, nicméně hodnota $R^2 = 0,9112$ dle Langmuierovy izotermy je blíže než hodnota $R^2 = 0,7241$ dle Freundlichovy izotermy. Lze tedy říci, že sorpce směsi PVP v přítomnosti kyseliny gallové na Chezacarb S je lépe popsatelná dle Langmuierovou izotermou s hodnotou $R^2 = 0,9112$ Pomocí takto získaných parametrů pak byla proložena Langmuierova izoterma do naměřených dat (Obr. 21).



Obr. 21: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP v přítomnosti GA dle celkového dusíku na Chezacarb S

Langmuirovou izotermou dle celkového dusíku byla pro směs PVP s kyselinu gallovou stanovena maximální adsorpční kapacita, tedy hodnota z byla 1928 mg.g^{-1} a $k = 0,1218$ PVP v přítomnosti GA. Na Obr. 11 je vidět, že pro samotný PVP byla po procesu adsorpce popsané Langmuirovou izotermou dle celkového dusíku získána hodnota maximální adsorpční kapacity 1727 mg.g^{-1} , $k = 0,0294$. Srovnáním přímo těchto dvou hodnot nebo vizuálně na Obr. 21 je zřejmé, že se PVP v přítomnosti kyseliny gallové sorbuje na Chezacarb S více než samotné PVP a to právě o tolik, jak velký je rozdíl mezi těmito hodnotami (tedy přibližně o 200 mg.g^{-1}).

6.5 Sorpce PVP v přítomnosti TA na Chezacarb S

Podrobný popis celého sorpčního pokusu směsi PVP v přítomnosti TA (v molárním poměru 1:11) na Chezacarb S je popsán v kapitole 5.4.8. Hodnoty skutečných koncentrací polyvinylpyrrolidonu a kyseliny tříslové v Tab. 10 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány s ohledem na sušinu a skutečnou navážku pro přípravu ZR-PVP a ZR-TA k teoretické navážce.

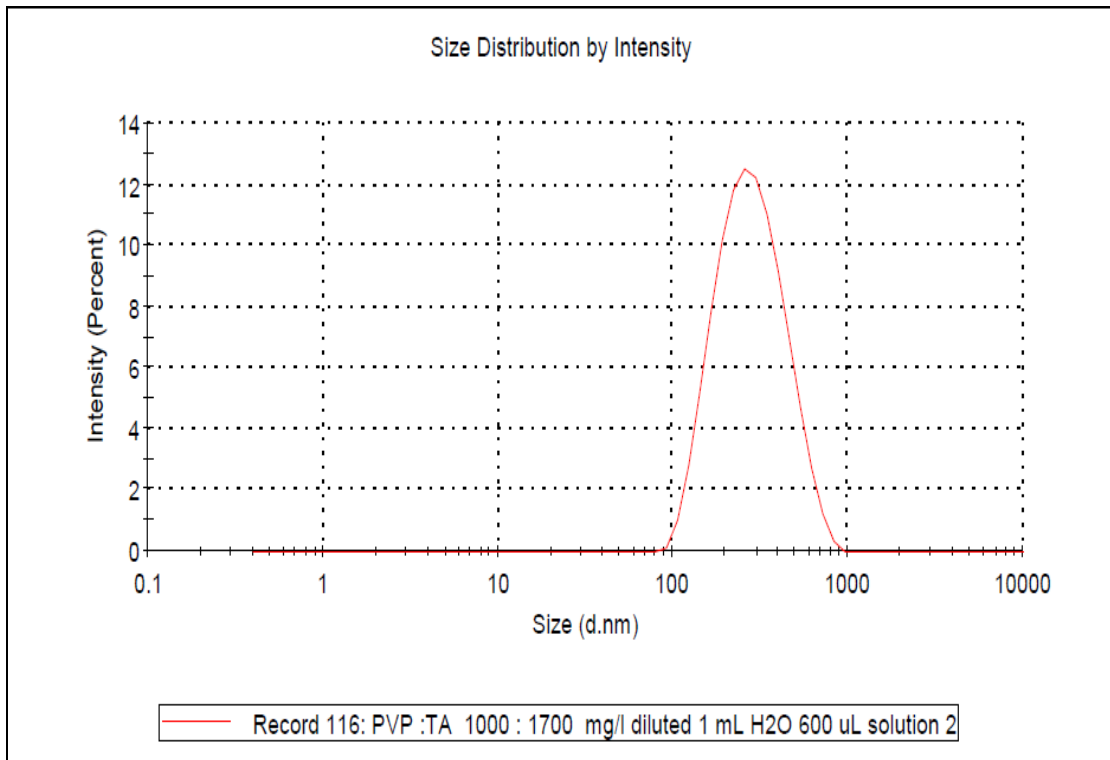
Tab. 10 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti TA na Chezacarb S na počátku .

Navážka adsorbentu [g]	c_{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TC} - skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TN} - skutečná [mg.l ⁻¹]
0,0500	0	0	0	0
0,0498	25,000	43,00	37,22	3,388
0,0496	49,990	85,11	73,95	6,776
0,0500	74,99	128,1	111,2	10,16
0,0507	50,98	170,0	147,9	13,55
0,0509	125,0	213,0	185,1	16,94
0,0501	150,0	255,1	221,8	20,33
0,0509	200,0	340,0	295,8	27,10
0,0499	250,0	425,2	369,7	33,88

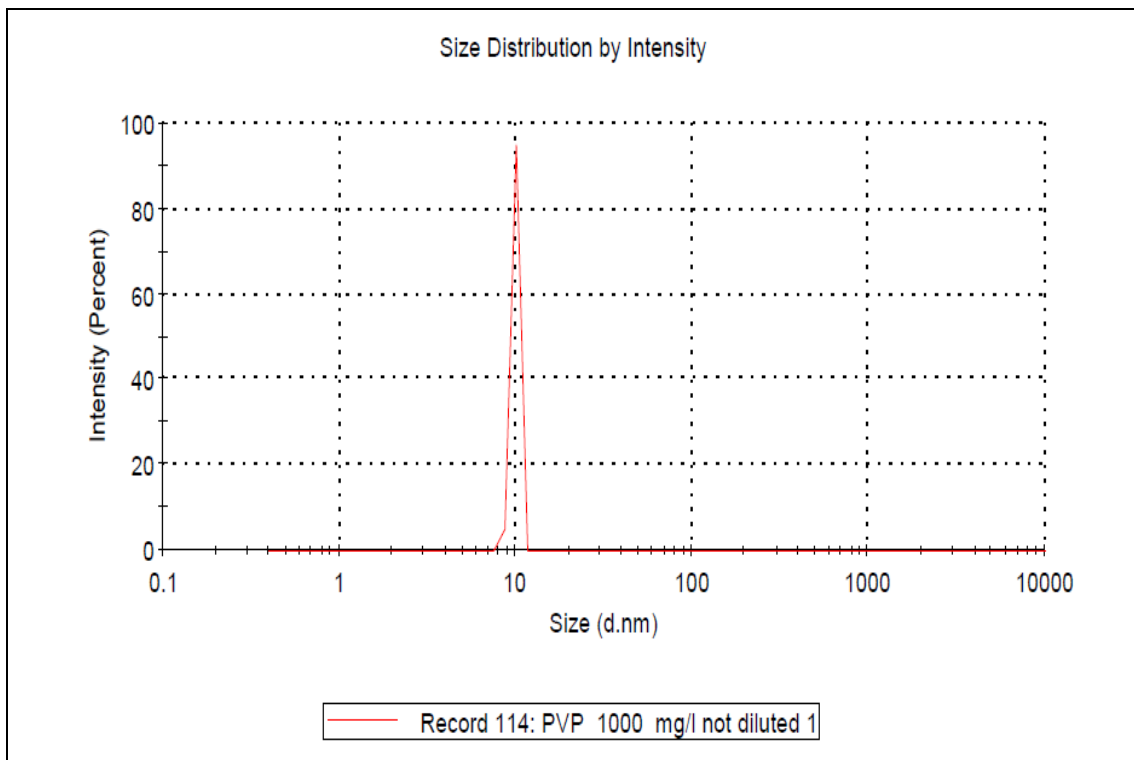
Po adsorpci kyseliny tříslové s PVP na Chezacarb S se nepodařilo získat čirý filtrát k vlastní analýze na analyzátoru Formacs HT. Ukázalo se, že použití skelné vaty a skelných filtrů v tomto případě je nedostačující pro získání čirého filtrátu, jelikož přes filtrační materiál prochází mikroskopické částičky sorpčního materiálu. Odstředění se ukázalo také, jako bezúspěšné.

Již smíchání zkoušených roztoků PVP s TA do jedné směsi mělo za následek vznik opalescentního roztoku až viditelné bílé velmi jemné sraženiny pravděpodobného komplexu. Po této skutečnosti bylo přistoupeno k měření zákalu (kapitola 5.4.6) v rozsahu vlnových délek od 335 nm po 700 nm. Po zjištění maxima směsi se měřila závislost absorbance na čase (od smíchání) pro přiblížení kinetiky této reakce, ale již po 10 minutách došlo k ustanovení rovnováhy a hodnoty absorbance se již neměnily. Ředěním pak hodnota zákalu klesá, takže lze vzorky analyzovat.

Po provedení částicové analýzy metodou dynamického rozptylu světla (kapitola 5.4.7) Doc. Ing. Věrou Kašpárkovou CSc a ze získaných distribučních křivek, byl získán závěr, že nelze k filtraci použít ani PTFE membrány o velikosti pórů 0,2 μm aniž by došlo k částečnému odfiltrování vzniklého komplexu PVP s TA, jelikož tento komplex má průměrnou velikost částic 297,8 nm a velikost pórů PTFE membrány je 200 nm (Obr. 24).



Obr. 22: Distribuční křivka průměrné velikosti částic vodné disperze PVP s TA



Obr. 23: Distribuční křivka průměrné velikosti částic vodného roztoku PVP

Na Obr. 23 lze vidět průměrnou distribuci částic vodného roztoku PVP, kde se stoprocentní intenzitou jsou obsaženy pouze částice o velikosti cca 10 nm. Tyto částice se však zcela ztratí na po smísení s kyselinou tříslovou a přejdou s ní do komplexu, který má tedy průměrnou velikost částic 298 nm. Jelikož pracoviště nedisponuje zařízením na měření DLS nebylo možné vytvořit optimální poměr mezi PVP s TA, ale je zřejmé, že ve zkoušeném poměru (1:11) se všechno PVP vyskytovalo v komplexu s TA. Díky těmto problémům byla použita již zmíněná kyselina gallová místo kyseliny tříslové, která je základní stavební složkou kyseliny tříslové a nejčastějším rozkladným metabolitem při degradaci hydrolyzovatelných tříslovin.

6.6 Sorpce PVP na aerobní kal

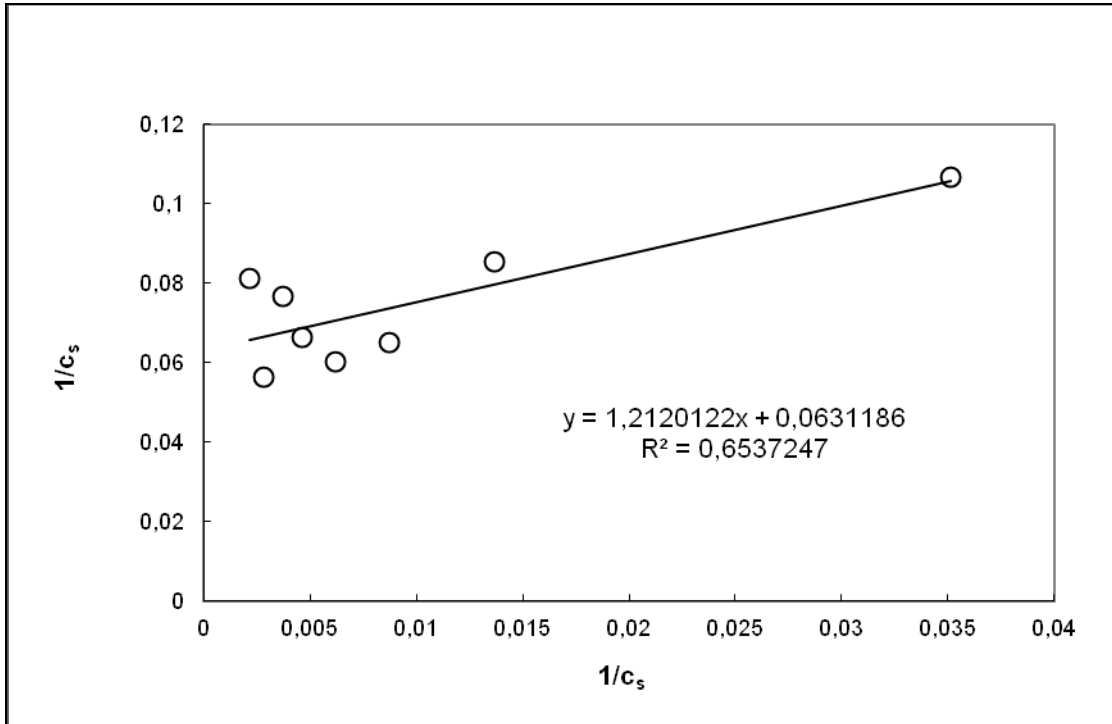
Podrobný popis celého sorpčního pokusu PVP na aerobní aktivovaný kal je popsán v kapitole 5.4.9. Hodnoty skutečných koncentrací PVP v Tab. 11 jsou získány na základě přesné navážky, její sušiny a procentuálního zastoupení dusíku resp. uhlíku v PVP.

Tab. 11 - Skutečné koncentrace při adsorpci PVP na aerobní kal na počátku

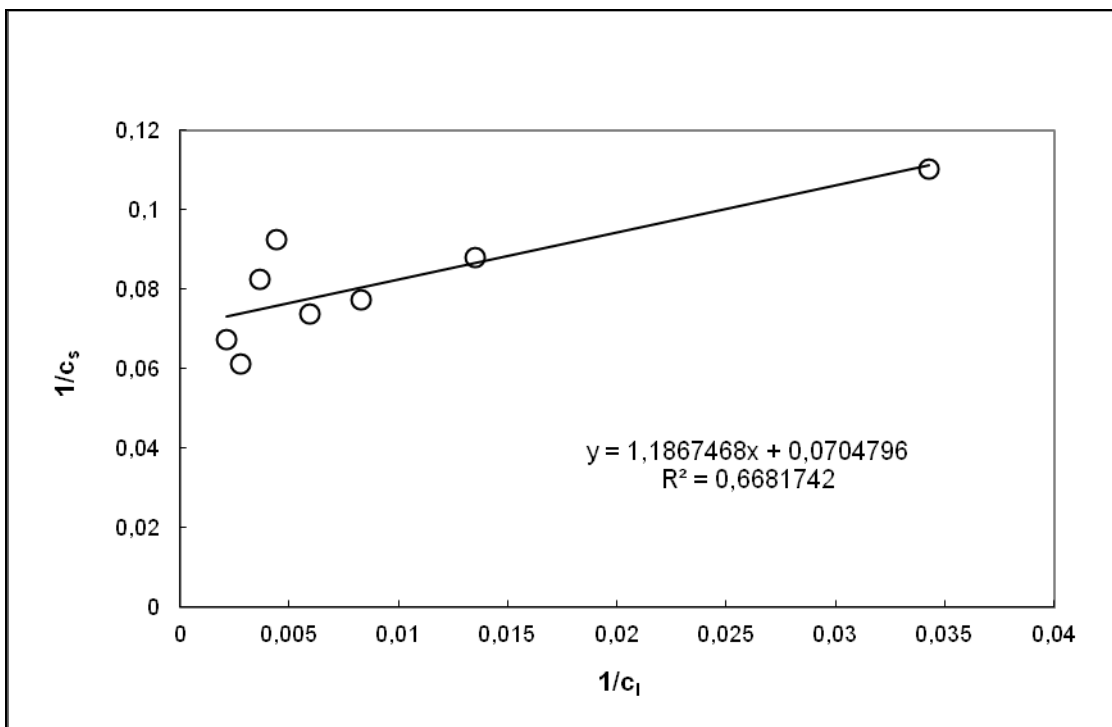
Sušina kalu při sorpci [g.l ⁻¹]	c _{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TOC-PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TN-PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]
Kalová voda	0	5,940	0360
2,293	50,00	31,40	6,774
2,293	99,99	62,79	13,55
2,293	150,0	94,19	20,32
2,293	200,0	125,6	27,10
2,293	250,0	157,0	33,87
2,293	300,0	188,4	40,64
2,293	400,0	251,2	54,19
2,293	500,0	314,0	67,74

6.6.1 Matematický model Langmuierovy izotermy

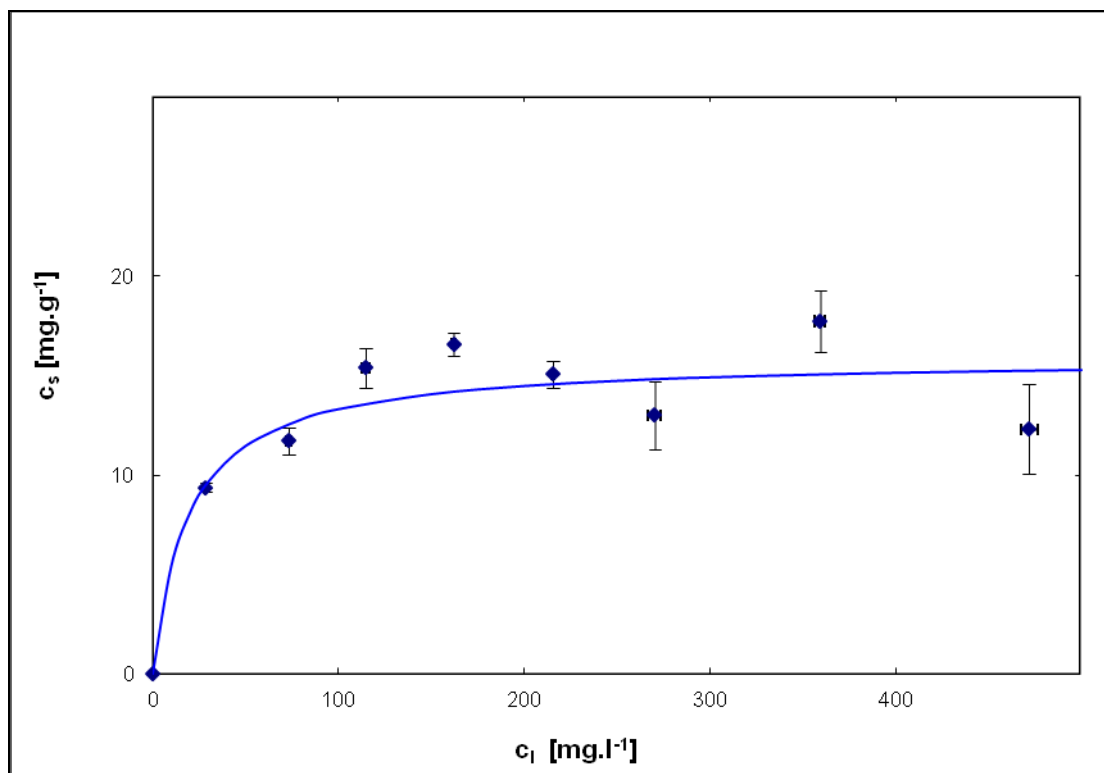
Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/ (Obr. 24 a Obr. 25). Koeficienty determinace jak pro Langmuierovu, tak pro Freundlichovu izotermu jsou prakticky v obou případech stejné, ať se jedná o sledování PVP na základě analýz OC či TN. Pomocí takto získaných parametrů pak byly proloženy příslušné izotermy do naměřených dat (Obr. 26 a Obr. 27).



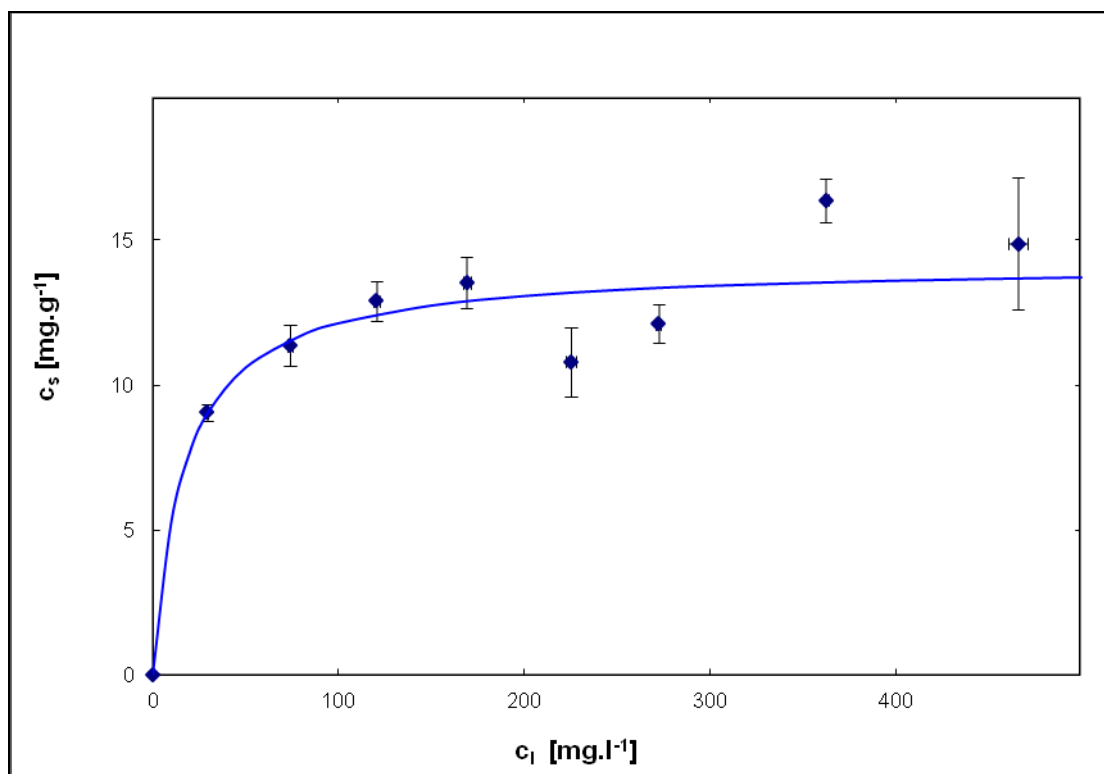
Obr. 24: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na BAK



Obr. 25: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na BAK



Obr. 26: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle celkového dusíku na BAK

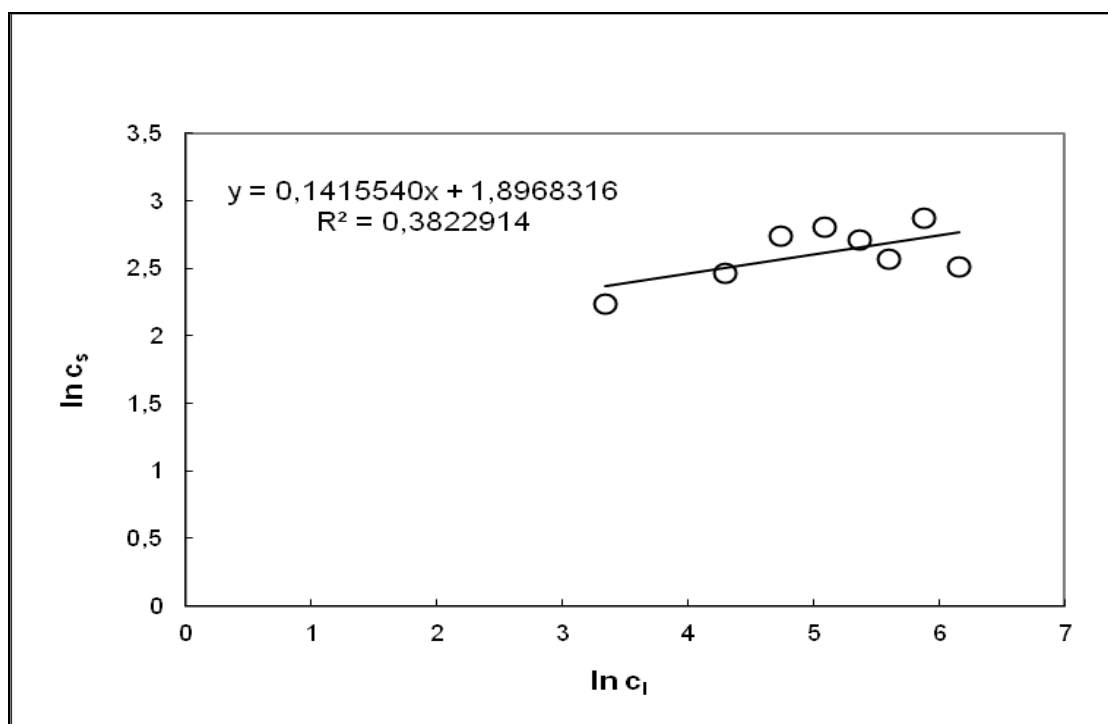


Obr. 27: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle celkového uhlíku na BAK

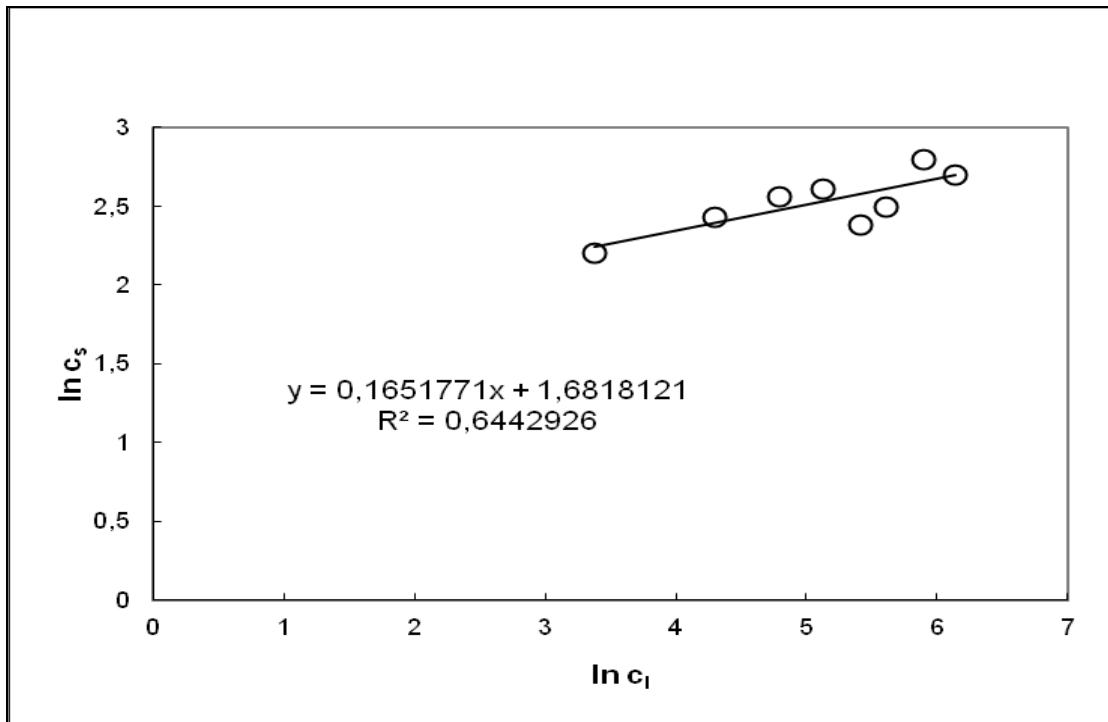
Na Obr. 26 je vidět, že proces adsorpce můžeme Langmuirovou izotermou dle celkového dusíku dobře popsat a v tomto případě maximální adsorpční kapacita, tedy hodnota „z“ byla $15,84 \text{ mg.g}^{-1}$ a adsorpční koeficient byl $0,0521$. Na Obr. 27 pak maximální adsorpční kapacita PVP dle organického uhlíku byla $14,19 \text{ mg.g}^{-1}$ a $k = 0,0594$. Vzhledem k tomu, že u aerobního aktivovaného kalu nelze mluvit o nějaké selektivitě, tak se dá říct, že při stanovení dle celkového dusíku a organického uhlíku se jedná o poměrně dobrou shodu výsledků.

6.6.2 Matematický model Freundlichovy izotermy

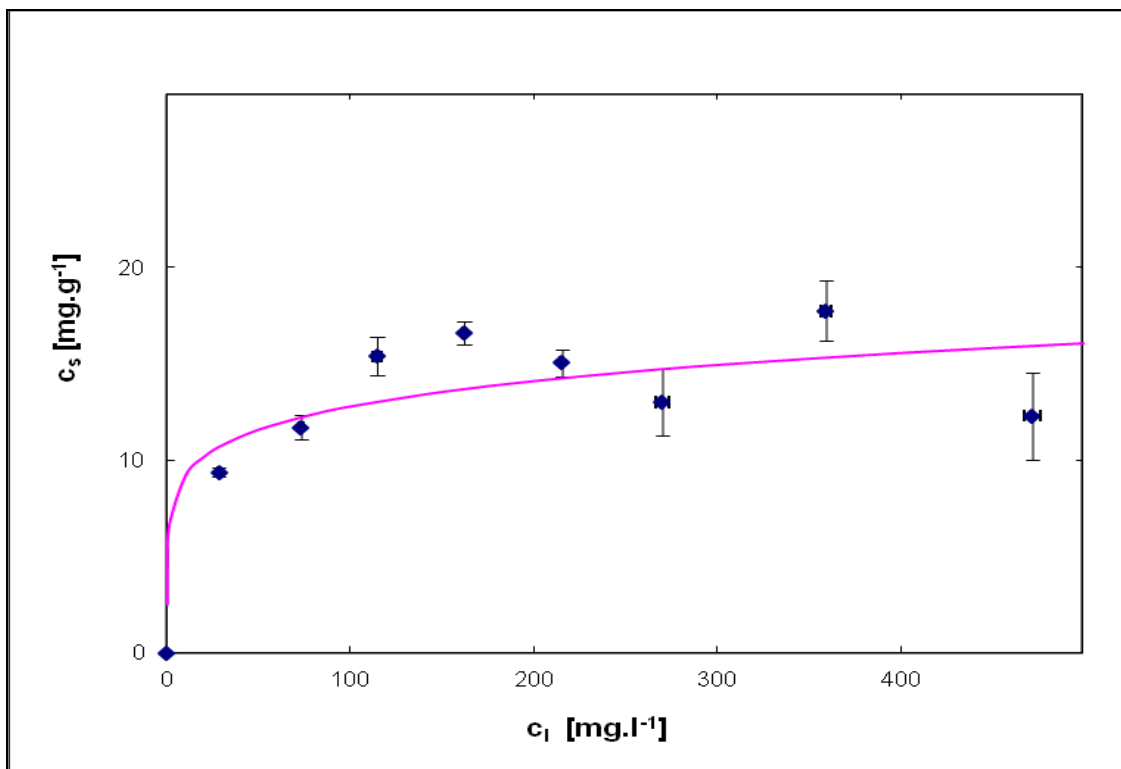
Získaná data byla zpracována i dle Freundlichovy izotermy (rovnice /1/), která byla opět zhotovena na základě linearizovaného vztahu /2/ (Obr. 28; Obr. 29) s odečtem parametrů „a“ a „b“, kdy $a = 6,665$; $b = 0,1416$ dle celkového dusíku (Obr. 30) a $a = 5,375$; $b = 0,1652$ dle organického uhlíku (Obr. 30). Na základě koeficientů determinace u Langmuirova matematického modelu $R^2 = 0,6537 \text{ mg.g}^{-1}$ dle TN (blíží se k hodnotě jedna) a Freundlichova matematického modelu $R^2 = 0,3823 \text{ mg.g}^{-1}$ TN (blíží se k hodnotě nula) nelze jednoznačně říci, která izoterma popisuje proces sorpce lépe (Obr. 26 a Obr. 30).



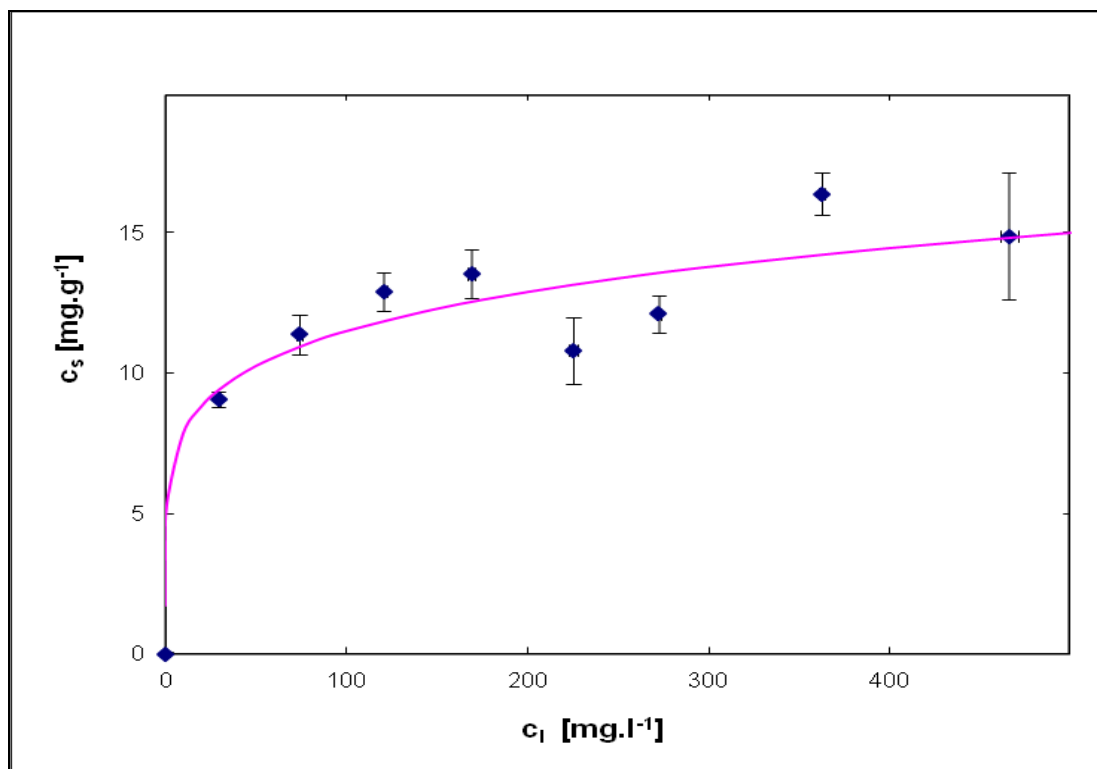
Obr. 28: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK



Obr. 29: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK



Obr. 30: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového dusíku na BAK



Obr. 31: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle organické uhlíku na BAK

6.7 Sorpce TA na aerobní kal

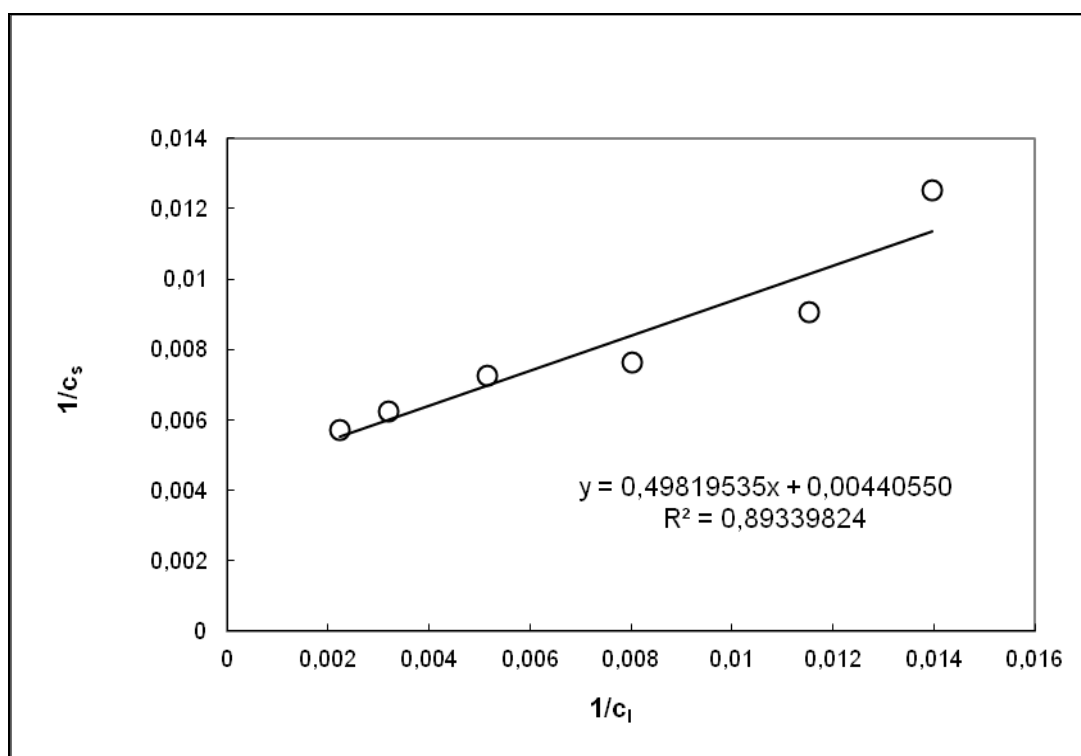
Podrobný popis celého sorpčního pokusu kyseliny tříslové na aerobní aktivovaný kal je popsán v kapitole 5.4.9. Hodnoty skutečných koncentrací TA v Tab. 12 jsou získány na základě přesné navážky, její sušiny a procentuálního zastoupení organického uhlíku v TA.

Tab. 12 - Skutečné koncentrace při adsorpci TA na aerobní kal na počátku

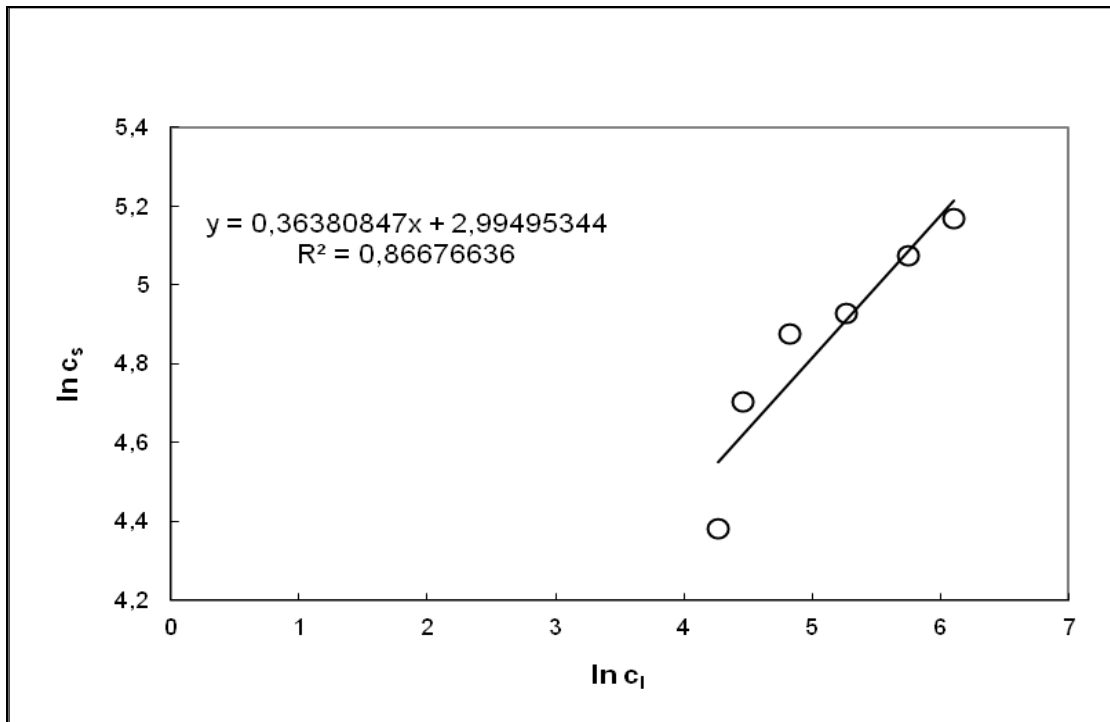
Sušina kalu při sorpci [g.l ⁻¹]	c_{TA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TOC-TA} skutečná [mg.l ⁻¹]
Kalová voda	0	4,130
2,293	84,97	40,57
2,293	170,0	81,14
2,293	254,9	121,7
2,293	339,9	162,3
2,293	424,9	202,8
2,293	509,9	243,4
2,293	679,8	324,6
2,293	849,8	405,7

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/ (Obr. 32). Získaná data byla zpracována (rovnice /1/) i dle Freundlichovy izotermy (Obr. 33), která byla opět zhotovena na základě linearizovaného vztahu /2/ s odečtem parametrů „a“ a „b“.

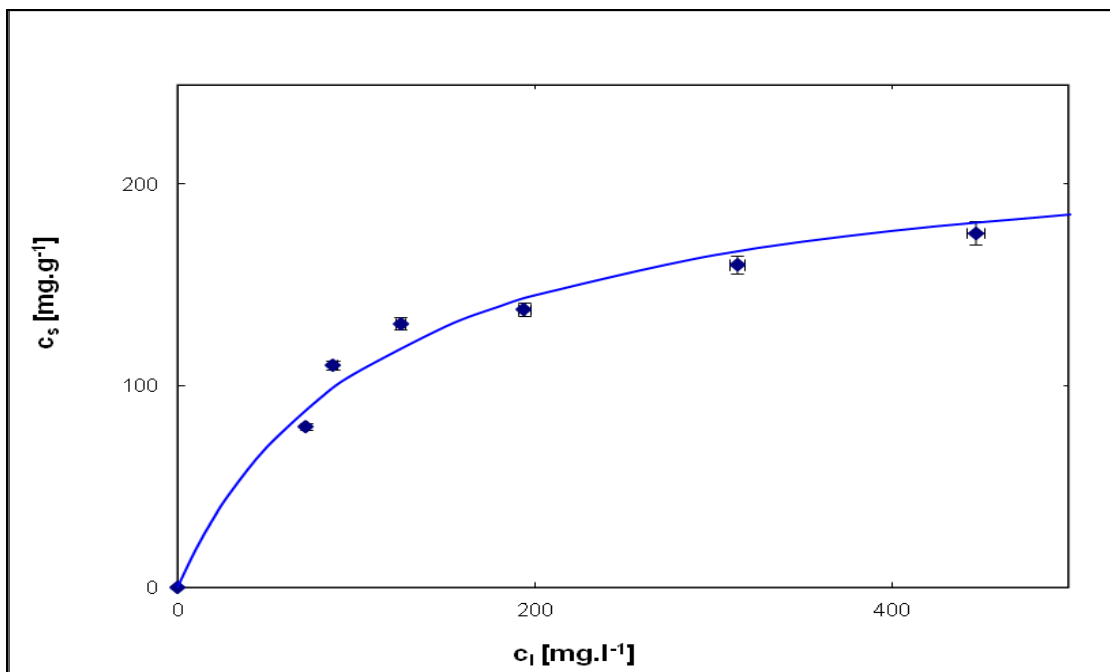
Pomocí takto získaných parametrů pak byly proloženy příslušné izotermy dle organického uhlíku do naměřených dat (Obr. 34 a Obr. 35), kde je vidět, že proces adsorpce můžeme popsat jak Langmuierovou, tak i Freundlichovou izotermou. Z Langmuierovy izotermy byla získána maximální adsorpční kapacita, tedy hodnota $z = 227 \text{ mg.g}^{-1}$; $k = 0,0088$ a dle Freundlichovy izotermy byly získány parametry $a = 19,98$; $b = 0,3638$.



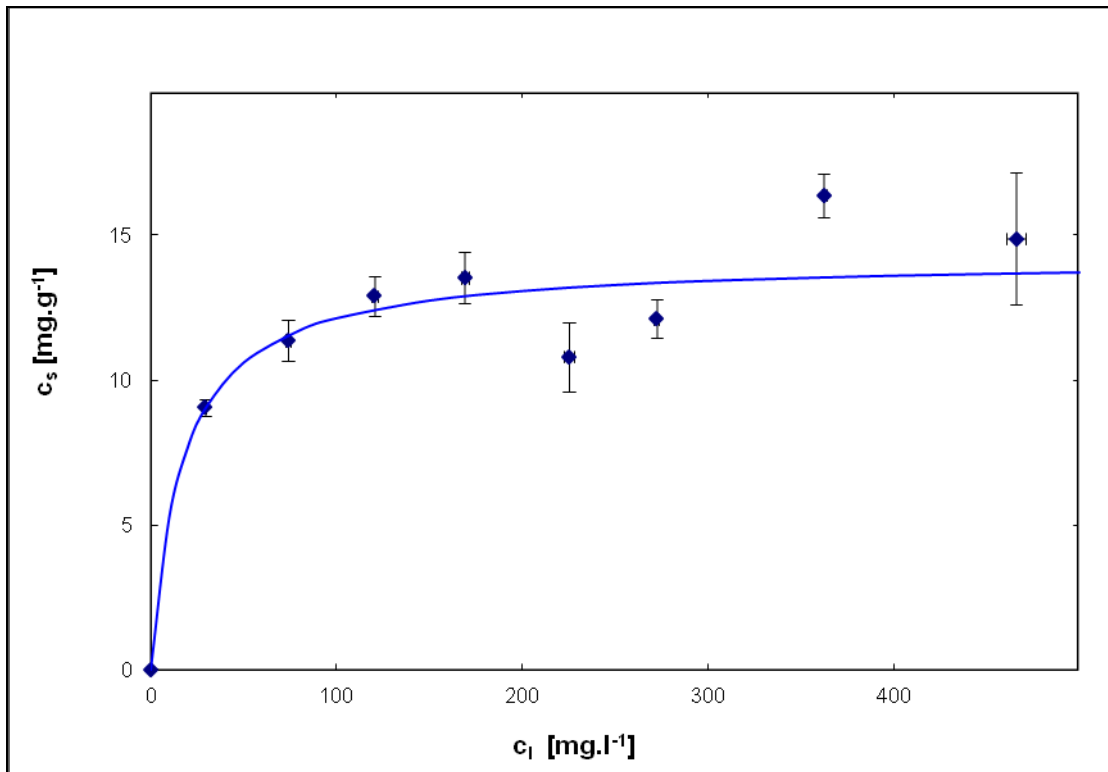
Obr. 32: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického) pro získání parametrů Langmuierovy izotermy



Obr. 33: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK



Obr. 34: Adsorpční Langmuirova izoterma TA dle organického uhlíku na BAK



Obr. 35: Adsorpční Freundlichova izoterma TA dle organického uhlíku na BAK

6.8 Sorpce GA na aerobní kal

Podrobný popis celého sorpčního pokusu kyseliny gallové na aerobní aktivovaný kal je popsán v kapitole 5.4.9. Hodnoty skutečných koncentrací GA v

Tab. 13 jsou oproti teoretické koncentraci korigovány s ohledem na sušinu a skutečnou navážku pro přípravu ZR - GA.

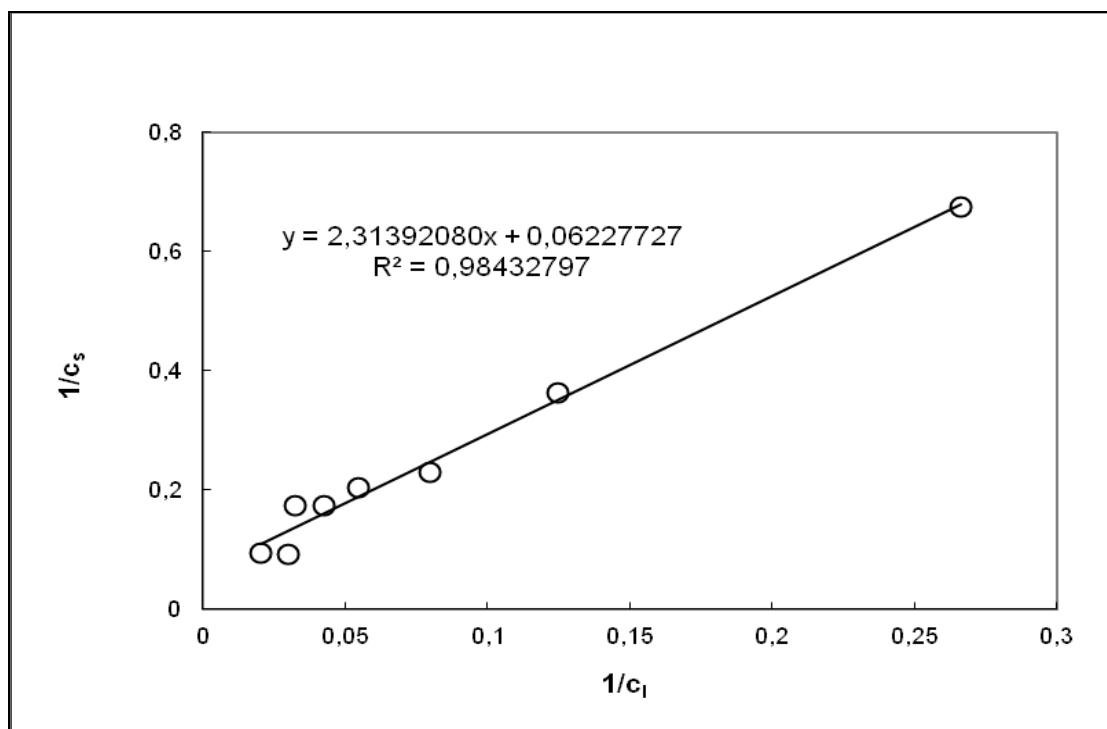
Tab. 13 - Skutečné koncentrace při adsorpci GA na aerobní kal na počátku

Sušina kalu při sorpci [g.l ⁻¹]	c_{GA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c_{TOC-GA} skutečná [mg.l ⁻¹]
Kalová voda	0	5,940
2,293	7,160	3,580
2,293	14,32	7,170
2,293	22,50	11,26
2,293	29,65	14,85
2,293	36,81	18,43
2,293	43,97	22,01
2,293	58,29	29,18
2,293	73,62	36,86

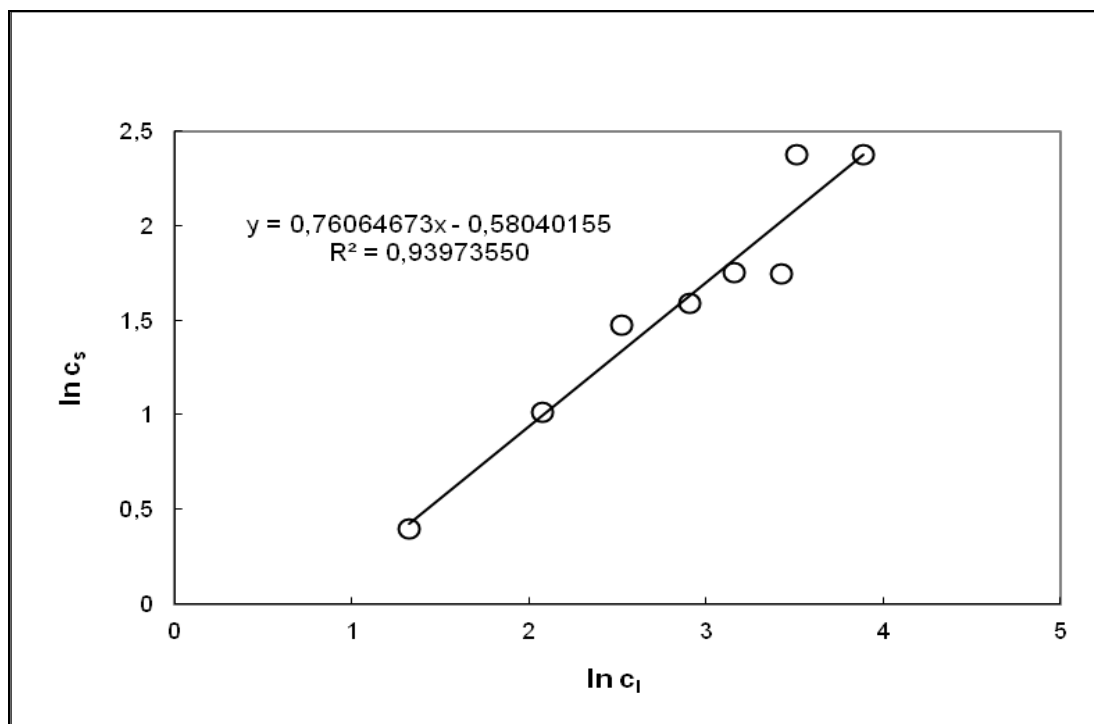
Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/ (Obr. 36).

Získaná data byla zpracována (Obr. 37) i dle Freundlichovy izotermy (rovnice /1/), která byla opět zhotovena na základě linearizovaného vztahu /2/ s odečtem parametrů „a“ a „b“.

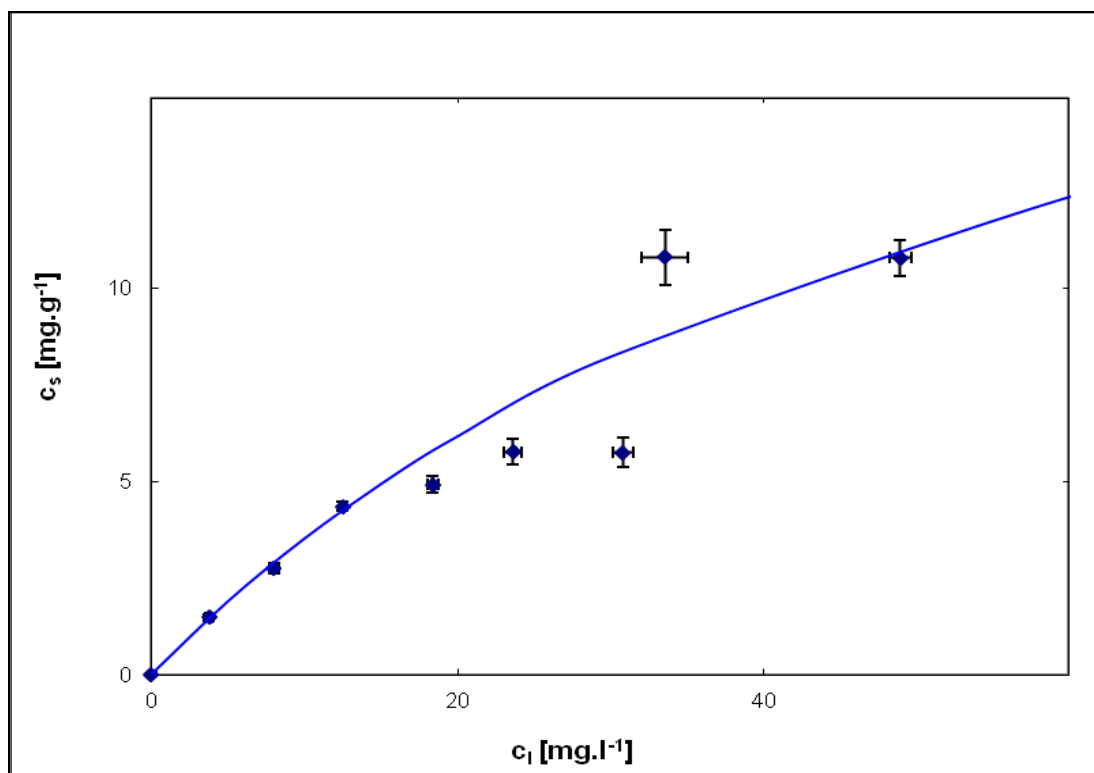
Pomocí takto získaných parametrů pak byly proloženy příslušné izotermy do naměřených dat rovnovážných koncentrací (Obr. 38 a Obr. 39), kde je vidět, že proces adsorpce můžeme popsat jak Langmuirovou, tak i Freundlichovou izotermou dle organického uhlíku. Z Langmuierovy izotermy byla získána maximální adsorpční kapacita, tedy hodnota $z = 24,90 \text{ mg.g}^{-1}$; $k = 0,0165$. Dle Freundlichovy izotermy byly získány parametry $a = 0,7934$ a $b = 0,6611$.



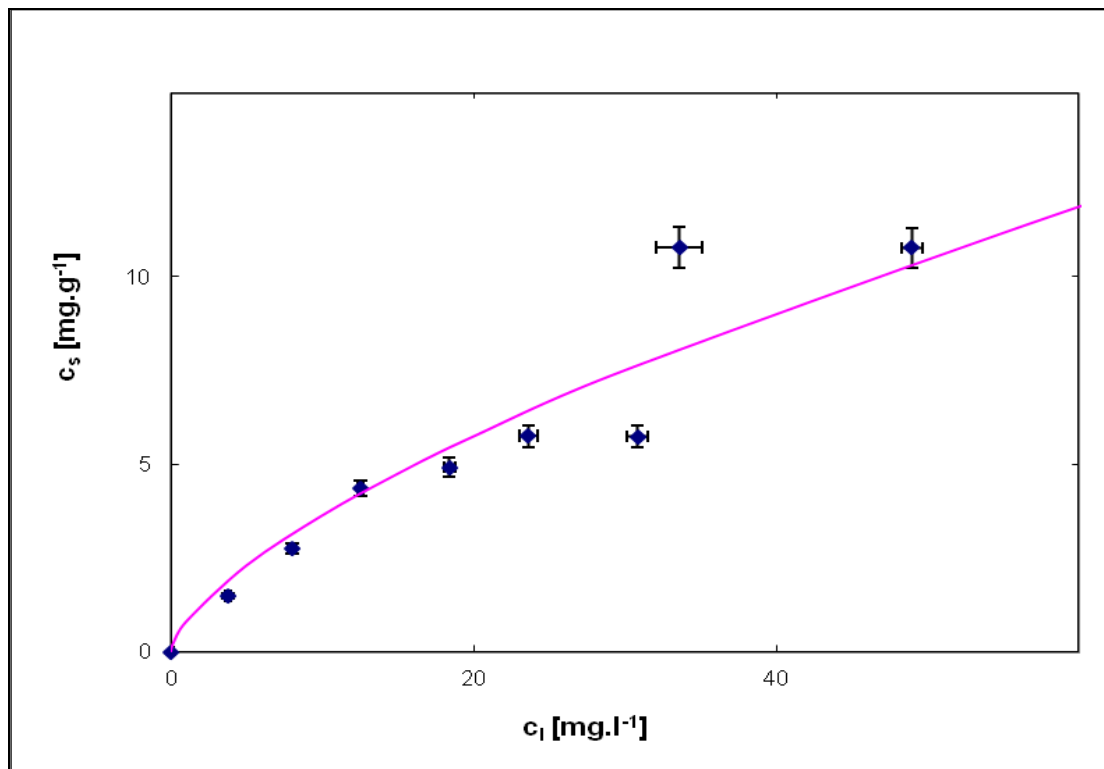
Obr. 36: Vynesení reciprokých hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického) pro získání parametrů Langmuierovy izotermy na BAK



Obr. 37: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK



Obr. 38: Adsorpční Langmuirova izoterma GA dle organického uhlíku na BAK



Obr. 39: Adsorpční Freundlichova izoterma GA dle organického uhlíku na BAK

6.9 Sorpce PVP v přítomnosti třísliv na aerobní kal

V této kapitole byl posuzován vliv přítomnosti komplexotvorného třísliwa (kyselina gallová či kyselina tříslova) na PVP při sorpci na aerobní aktivovaný kal. V obou případech (TA i GA) byl supernatant po sorpci a odstředění zbarven do modro-fialového zbarvení, které bylo se zvyšující se koncentrací intenzivnější. Tato skutečnost detekovala vznik inkoustu (třísliwa s železem), což by mohlo ovlivnit hodnoty rovnovážných koncentrací po adsorpci, ale vliv železa nebyl v rámci rozsahu a zadání diplomové práce posuzován.

6.9.1 Sorpce PVP v přítomnosti kyseliny gallové na aerobní kal

Podrobný popis celého sorpčního pokusu směsi PVP v přítomnosti GA (v molárním poměru 1:11) na aerobní aktivovaný kal je popsán v kapitole 5.4.9. Hodnoty skutečných koncentrací polyvinylpyrrolidonu a kyseliny gallové v Tab. 14 jsou oproti teoretické koncentraci vynásobeny podílem skutečné navážky pro přípravu ZR-PVP a ZR-GA k teoretické navážce.

Tab. 14 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti GA na aerobní kal na počátku .

Sušina kalu při sorpci [g.l ⁻¹]	c _{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{GA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TC} - skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TN} - skutečná [mg.l ⁻¹]
2,232	0	0	5,100	0,050
2,232	25,00	3,500	17,36	3,387
2,232	50,00	7,070	34,71	6,774
2,232	75,00	11,00	52,30	10,16
2,232	100,00	14,50	69,66	13,55
2,232	125,00	18,00	87,01	20,32
2,232	150,00	21,50	104,4	27,10
2,232	200,00	29,00	139,3	33,87
2,232	250,00	36,00	174,0	67,74

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací dle celkového vázaného dusíku v PVP, jelikož kyselina gallová ve své struktuře nemá obsažený dusík (tudíž je jediným zdrojem TN při sorpci právě PVP) na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/. Koeficienty determinace jsou prakticky v obou případech poměrně blízké hodnotě jedna, nicméně hodnota $R^2 = 0,9824$ dle Langmuierovy izotermy je blíže než hodnota $R^2 = 0,8748$ dle Freundlichovy izotermy. Lze tedy říci, že sorpce pro PVP v přítomnosti kyseliny gallové na aerobní aktivovaný kal je lépe popsitelná dle Langmuierovy izotermy s hodnotou $R^2 = 0,9824$. Pomocí takto získaných parametrů pak byla proložena Langmuierova izoterma do naměřených dat (Obr. 40) a byly získány parametry $z = 32,39 \text{ mg.l}^{-1}$ a $k = 0,0122$. Dle Freundlichovy izotermy byly získány parametry $a = 1,199$ a $b = 0,5773$.

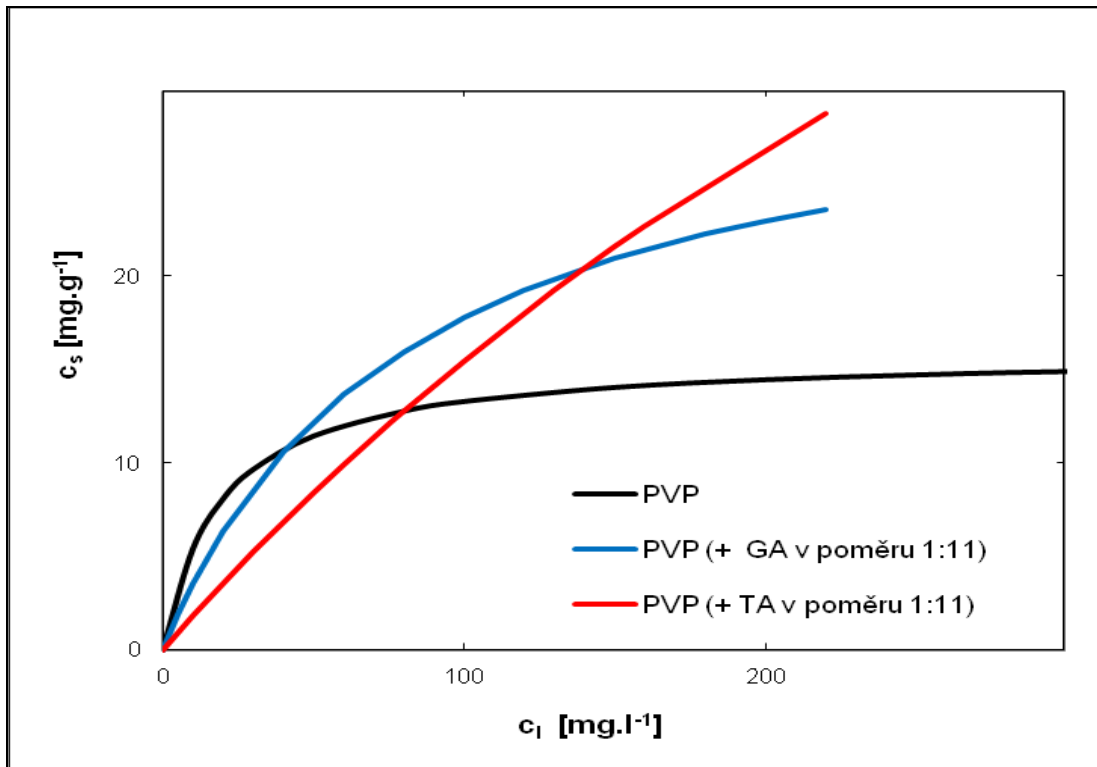
6.9.2 Sorpce PVP v přítomnosti kyseliny tříslivé na aerobní kal

Podrobný popis celého sorpčního pokusu PVP v přítomnosti TA (v moláním poměru 1:11) na aerobní kal je popsán v kapitole 5.4.9. Hodnoty skutečných koncentrací polyvinylpyrrolidonu a kyseliny tříslivé v Tab. 15 jsou oproti teoretické koncentraci vynásobeny podílem skutečné navážky pro přípravu ZR-PVP a ZR-TA k teoretické navážce.

Tab. 15 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti TA na aerobní kal na počátku .

Sušina kalu při sorpci [g.l ⁻¹]	c _{PVP} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TA} skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TC} - skutečná [mg.l ⁻¹]	c _{TN} - skutečná [mg.l ⁻¹]
2,232	0	0	5,100	0,050
2,232	25,00	3,500	17,36	3,387
2,232	50,00	7,070	34,71	6,774
2,232	75,00	11,00	52,30	10,16
2,232	100,00	14,50	69,66	13,55
2,232	125,00	18,00	87,01	20,32
2,232	150,00	21,50	104,4	27,10
2,232	200,00	29,00	139,3	33,87
2,232	250,00	36,00	174,0	67,74

Parametry „z“ a „k“ Langmuierovy izotermy a parametry „a“ a „b“ byly získány z naměřených dat rovnovážných koncentrací dle celkového vázaného dusíku v PVP, jelikož kyselina gallová ve své struktuře nemá obsažený dusík (tudíž je jediným zdrojem TN při sorpci právě PVP) na základě jejího linearizovaného vztahu dle rovnice /4/. Koeficienty determinace jsou prakticky v obou případech poměrně blízké hodnotě jedna, nicméně hodnota $R^2 = 0,9864$ podle Langmuierova matematického modelu je blíží než hodnota $R^2 = 0,9685$ dle Freundlichova matematického modelu. Lze tedy říci, že sorpce kyseliny gallové na aerobní kal je lépe popsitelná dle Langmuiera s hodnotou $R^2 = 0,9864$. Pomocí takto získaných parametrů pak byla proložena Langmuierova izoterma (Obr. 40), kdy hodnota maximální adsorpční kapacity byla 99,38 mg.l⁻¹ a adsorpční koeficient byl 0,0019. Dle Freundlichovy izotermy byly získány parametry $a = 0,2149$ a $b = 0,9317$.



Obr. 40: Adsorpční Langmuirova izoterma pro PVP, PVP v přítomnosti GA a v přítomnosti TA dle celkového dusíku na BAK

Langmuirovou izotermou dle celkového dusíku byl získán adsorpční koeficient a také byla stanovena maximální adsorpční kapacita, kdy $k = 0,00185$, $z = 99,38 \text{ mg.g}^{-1}$ pro PVP v přítomnosti kyseliny tříslové; $k = 0,01217$, $z = 32,39 \text{ mg.g}^{-1}$ pro PVP v přítomnosti kyseliny gallové a pro samotné PVP to byly hodnoty $z = 15,84 \text{ mg.g}^{-1}$; $k = 0,05208$.

U aerobního biologického aktivovaného kalu při nižších koncentracích PVP docházelo k větší sorpci polyvinylpyrrolidonu v přítomnosti kyseliny gallové a kyseliny tříslové pak k sorpci nižší, jak je vidět na Obr. 40.

ZÁVĚR

Podstatou této diplomové práce bylo provedení řady měření k získání rovnovážných koncentrací a to dle celkového vázaného dusíku a dle organického uhlíku, které byly zpracovány dle Langmuirova nebo Freundlichova matematického modelu izotermy, za použití různých adsorbátů buď samostatně, jako byl polyvinylpyrrolidon, kyselina tříslová, kyselina gallová, nebo ve směsích PVP v přítomnosti kyseliny tříslové či PVP v přítomnosti kyseliny gallové a to na různých adsorbentech.

Jako první sorbent byl použit standardní materiál Chezacarb S pro ověření samotných sorpčních procesů a bylo zjištěno, že sorpce všech zkoušených látek byly lépe popsatelné dle Langmuirovy izotermy. V případě Chezacardu S byly parametry izoterem: $z = 7718 \text{ mg.g}^{-1}$; $k = 0,00074$ pro TA, $z = 2715$; $k = 0,0295$ pro GA a pro PVP, $z = 1726$; $k = 0,02941$. Pro PVP v přítomnosti GA pak $z = 1928$; $k = 0,1218$.

Jako druhý sorbent byl použit biologický aktivovaný aerobní kal a bylo zjištěno, že všechny zkoušené látky byly na tento materiál alespoň v malé míře sorbovány. Nejde však jednoznačně říci zda jsou tyto sorpční procesy lépe popsatelné dle Langmuirovy izotermy nebo dle Freundlichovy izotermy, jelikož se pohybujeme v poměrně nízkých koncentracích je vhodnější popsání dle Langmuirovy izotermy. V případě aerobního biologicky aktivního kalu byly parametry izoterem: $z = 15,84 \text{ mg.g}^{-1}$; $k = 0,05208$ pro polyvinylpyrrolidon, $z = 227,0 \text{ mg.g}^{-1}$, $k = 0,00884$ pro kyselinu tříslovou; $z = 24,90 \text{ mg.g}^{-1}$, $k = 0,01646$ pro kyselinu gallovou; $z = 99,38 \text{ mg.g}^{-1}$, $k = 0,00185$ pro PVP v přítomnosti kyseliny tříslové; $z = 32,39 \text{ mg.g}^{-1}$, $k = 0,01217$ pro PVP v přítomnosti kyseliny gallové.

U aerobního biologického aktivovaného kalu při nižších koncentracích PVP docházelo k větší sorpci polyvinylpyrrolidonu v přítomnosti kyseliny gallové a kyseliny tříslové pak k sorpci nižší. Od koncentrace 40 mg.l^{-1} PVP v přítomnosti GA a od 140 mg.l^{-1} v přítomnosti TA docházelo k větší sorpci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MATHIAS, S. P., TAVARES, M. I. B. *Solution NMR Evaluation of Polyvinylpyrrolidone and Collagen Interaction*. *Ann. Magn. Reson.* [on-line]. Vol. 2, 2003, s. 68-69. [cit. 2015-01-10].
Dostupný z : http://www.auremn.org.br/Annals/2003-vol2-num3/AMR2003_v2iss3_68-69.pdf
- [2] BÜHLER, Volker. *Kollidon®.: Polyvinylpyrrolidone excipients for the pharmaceutical industry*. [on-line]. 2008, s. 12-25 [cit. 2015-01-10].
Dostupný z : http://www.kollidon.com/Documents/ENP/Brochure/EN/G-EMPMD256_Kollidon_Polyvinylpyrrolidone_excipients_for_the_pharmaceutical_industry.pdf
- [3] ASH, Michael.; ASH, Irene. *Handbook of Paper and Pulp Chemicals – Povidone* [on-line]. 2013, s. 650-676 [cit. 2014-11-11].
Dostupný z : <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BN2FF1/handbook-paper-pulp-chemicals/povidone>
- [4] BÜHLER, Volker. *Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone, and copovidone*. Berlin: Springer, c2005, vii, 254 s. ISBN 3-540-23412-8.
- [5] *Food Chemicals Codex (7th Edition) - Povidone*. The United States Pharmacopeial Convention. [on-line]. 2010, s. 862-864 [cit. 2014-11-11].
Dostupný z : <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008IEJR5/food-chemicals-codex/povidone>
- [6] *Food Chemicals Codex (8th Edition) - Povidone*. The United States Pharmacopeial Convention. [on-line]. 2012, s. 950-952, 1114-1115 [cit. 2014-11-11].
Dostupný z : <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00A23PR9/food-chemicalscodex/povidone>
- [7] HAAF, F, A SANNER a F STRAUB. *Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses*. *Polymer Journal* [online]. 1985,

- vol. 17, issue 1, s. 143-152 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1295/polymj.17.143
- [8] KREFT, K. Qualitative determination of polyvinylpyrrolidone type by near-infrared spectrometry. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 1999, vol. 177, issue 1, s. 1-6 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1016/s0378-5173(98)00265-8.
- [9] WINTER, Ruth. *Consumer's Dictionary of Food Additives: 7th Edition: Descriptions in Plain English of More Than 12,000 Ingredients Both Harmful and Desirable Found in Foods*. [online]. 7. vyd. New York: Crown Publishing Group, 2009 [cit. 2015-04-05]. ISBN 9780307408921.
Dostupný z : http://books.google.cz/books?id=KnEB_ytFQC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q=Polyvinylpyrrolidone&f=false
- [10] ROBINSON, B. *PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone)*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, c1990, xix, 209 s. ISBN 0-87371-288-9.
- [11] VIJAYASEKARAN, S., CHIRILA, TV., HONG, Y., TAHIJA, SG., DALTON, PD., CONSTABLE, IJ., McALLISTER, IL. Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone) hydrogels as vitreous substitutes: histopathological evaluation in the animal eye. *J BIOMATER Sci Polym Ed*. [on-line]. 1996, s. 685-696 [cit. 2015-01-10].
Dostupný z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8639477>
- [12] TAVLARAKIS, Panagiotis.; URBAN, John. J.; SNOW, Nicholas. Determination of Total Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Ophthalmic Solutions by Size Exclusion Chromatography with Ultraviolet-visible Detection. *Journal of Chromatographic Science* [on-line]. 2011, vol. 49, s. 457-462 [cit. 2015-01-10].
Dostupný z : <http://chromsci.oxfordjournals.org/content/49/6/457.full.pdf>
- [13] SEN, Bhupendra K., Dhananjay K. DESHMUKH, Manas K. DEB, Devsharan VERMA a Jolly PAL. Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Phase by Adsorption onto Polymer Supported Iron

Nanoparticles. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2014, vol. 93, issue 5, s. 549-554 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1007/s00128-014-1381-8.

Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-014-1381-8>

- [14] TRIMPIN, S, P EICHHORN, H.J RÄDER, K MÜLLEN a T.P KNEPPER. Recalcitrance of poly(vinylpyrrolidone): evidence through matrix-assisted laser desorption–ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2001, vol. 938, 1-2, s. 67-77 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01153-0. Dostupné z : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301011530>

- [15] JULINOVÁ, M.; KUPEC, J.; Houser, J., SLAVÍK, R.; MARUŠINCOVÁ, H.; ČERVÁNKOVÁ, L.; KLÍVAR, S. (2012). Removal of polyvinylpyrrolidone from wastewater using different methods. *Water Environment Research : A Research Publication of the Water Environment Federation*, [on-line]. 84(12), 2123-2132. [cit. 2015-01-10].

Dostupné z : <http://search.proquest.com/docview/1282043536?accountid=15518>

- [16] BLAŽEJ, Anton. *Technologie kůže a kožešin*. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1984, 451 s.

- [17] ČOPÍKOVÁ, Jana; WIMMER, Zdeněk; LAPČÍK, Oldřich; CAHLÍKOVÁ; Lucie; OPLETAL, Lubomír; MORAVCOVÁ, Jitka; DRAŠAR, Pavel. Přírodní látky svíravé a trpké chuti. *Chemické listy*. [on-line]. 2014, č. 108, 1053–1057. [cit. 2015-01-10].

Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_11_1053-1057.pdf

- [18] VERZA, Simone G.; PAVEI, Cabral; ORTEGA, George G. Study of the specificity of cross-povidone (PVPP) as binding agent in the quantification of polyphenolic compounds. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2008, 19.8: 1627-1633.

- [19] Velký lékařský slovník. MAXDORF. *Velký lékařský slovník* [online]. 2008 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/gallova-kyselina>
- [20] ŠKEŘÍKOVÁ, Veronika; GRÝNOVÁ, Lucie; JANDERA, Pavel. Využití coulometrického detektoru coularray pro analýzu přírodních antioxidantů. *Chemické listy*, 2004, 98.6: 343-348
- [21] KUBELKA, Václav a Ivan BINKO. *Tříslyva rostlinná a jejich náhražky*. 2., rouš. a přeprac. Vyd. Praha: Vědecko-technické nakladatelství, 1951, xxx, 681, [2] s. obr. příl.
- [22] WANG, Wenxing, et al. One-step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301.1: 73-79.
- [23] International Food Information Service. (2009). Dictionary of Food Science and Technology (2nd Edition) – Gallic Acid [online]. International Food Information Service (IFIS Publishing). [cit. 2015-05-04].
Dostupné z : <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006QCI42/dictionary-food-science/gallic-acid>
- [24] AHMAD, Tufail. Reviewing the Tannic Acid Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles. *Journal of Nanotechnology* [online]. 2014, vol. 2014, s. 1-11 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1155/2014/954206.
Dostupné z : <http://dx.doi.org/10.1155/2014/954206>.
- [25] SIGMA-ALDRICH. Tannic acid [on-line]. USA, 2015 [cit. 2015-01-23]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/403040?lang=en®ion=>
- [26] Česká republika. Tanin. In: Bezpečnostní list. 2011. Dostupné z : http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/t/bezplist_562.pdf
- [27] Imprint. Onkologie [online]. 2012, 2015 [cit. 2015-01-22]. Dostupné z : http://cs.swewe.net/word_show.htm/?157703_1&T%C5%99%C3%ADslovin%C5%99

- [28] REN, BOWEN a FUBIAO WANG. *Tannic acid purifying process* [patent]. Albanian. CN1398871 (A) — 2003-02-26, CN2002130628 20020910. Uděleno 2003-02-26.
Dostupné z : <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPO DOC&II=0&ND=3&adjacent=true&FT=D&date=20030226&CC=CN&NR=1398871A&KC=A>
- [29] CHUNG, Si-Yin; REED, Shawndrika. Removing peanut allergens by tannic acid. *Food Chemistry*. [on-line]. 2012, vol. 134, issue 3, s. 1468-1473. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.03.057. [cit. 2015-01-10].
Dostupné z : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814612005237>
- [30] BECK, C. S.; POWERS, J. H. BURNS TREATED BY TANNIC ACID. *Annals of Surgery*. [on-line]. 1926; vol. 84(1), s. 19-36. [cit. 2015-01-10].
Dostupné z : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1399131/?page=1>
- [31] NETO, Vicente de Oliveira Sousa, Diego Quadros MELO, Talles Cardoso de OLIVEIRA, Raimundo NONATO, P. TEIXEIRA, Marcos Antônio Araújo SILVA a Ronaldo Ferreira do NASCIMENTO. Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu (II) removal from wastewater. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, vol. 131, issue 18, n/a-n/a [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1002/app.40744.
Dostupné z : <http://doi.wiley.com/10.1002/app.40744>
- [32] WANG, Jiahong, Yanfen JI, Shaolan DING, Hongrui MA a Xiaojing HAN. Adsorption and Desorption Behavior of Tannic Acid in Aqueous Solution on Polyaniline Adsorbent. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [online]. 2013, vol. 21, issue 6, s. 594-599 [cit. 2015-01-10]. DOI: 10.1016/s1004-9541(13)60516-9.
Dostupné z : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954113605169>
- [33] OTTO, G. Contributions to the Study of the Interactions in the System Hide-Tannin-Dyestuff. Ludwigshafen a. Rhein: BASF - Badische Anilin und Soda-Fabrik A. G., 1953, 91 s.

- [34] PONEC, Vladimír, Slavoj ČERNÝ a Zlatko KNOR. *Adsorpce na tuhých látkách*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1968, 493 s.
- [35] Vydavatelství VŠCHT Praha. *Adsorpce z kapalně fáze na tuhé látce* [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpce_z_plynne_faze_na_tuhe_latce.html
- [36] VŠCHT Praha. *Fyzikální chemie povrchů – Adsorpční rovnováhy* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.12.2.html>
- [37] HOUSER, Josef. *Laboratorní cvičení ze speciálních metod instrumentální analýzy I: interní skriptum*. Vyd. 1. Zlín: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 2000, 99 s. ISBN 8021416548.
- [38] KUBÁČEK, Pavel. 2011. *Základy fyzikální chemie. Adsorpce* [online]. Brno: Masarykova univerzita [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/povrchy/adsorpce.htm
- [39] KLÍVAR, Stanislav. *Možnosti sorpce PVP na biologické kaly*. 2010.
- [40] KOTYZA, Jan, et al. Léčiva-„nový“ environmentální polutant. *Chemické listy*, 2009,103: 540-547.
- [41] ŠÍDLOVÁ, Petra, PODLIPSKÁ, Radka, VANĚK, Tomáš. Cytostatická léčiva v životním prostředí. *Chemické listy*, 2011, 105: 8-14.
- [42] MARUŠINCOVÁ, Hana. *Studie možností biologického odstraňování polyvinylpyrrolidonu*, 2009.
- [43] Unipetrol.2013. *Unipetrol.cz* [online]. Litvínov. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: http://www.unipetrol.cz/cs/Kariera/Documents/UNI_2013_02_Den_s_Pavel_Srnka.pdf
- [44] HORÁKOVÁ, Marie, LISCHKE, Peter, GRÜNWARD, Alexander. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*, Praha: SNTL Praha, 1986, s.63-70, 375-381
- [45] KVÍTEK, Libor, NOVOTNÝ, R., PIKAL, P. Stanovení velikostní distribuce částic anorganických disperzí metodou dynamického rozptylu světla. *Chemické listy*, 1998, 92. 5: 431-433.
- [46] ŠTERN, P. Současné možnosti turbidimetrie a nefelometrie. *Klinická biochemie a metabolismus*, 2006, 14. 35: 3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a,b	Adsorpční konstanty (charakteristické pro zkoušenou látku, závislá na teplotě)
BAK	Biologický aktivovaný kal
c_l	Rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky
c_s	Množství rozpuštěné látky adsorbované jednotkou hmotnosti adsorbentu
CE	Kapilární elektroforéza.
CGE	Kapilární gelová elektroforéza.
ČOV	Čistírna odpadních vod
DLS	Dynamický rozptyl světla
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv.
GA	Kyselina gallová
HPLC	Vysokoúčinná kapilární chromatografie
k, z	jsou parametry závislé na teplotě s charakterizací pro danou trojici látek- rozpuštěnou látku, adsorbát a rozpouštědlo
LD ₅₀	Smrtná dávka látky, která způsobí smrt u 50 % populace
MALDI-TOF MS	Laserová desorpce/ ionizace za účasti matrice hmotnostní spektrometrie
OC	Organický uhlík
OV	Odpadní voda
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
SEC	Přímočará vylučovací chromatografie
TA	Kyselina tříslivá
TN	Celkový vázaný dusík
WHO	Světová zdravotnická organizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schema Reppeho syntézy N-vinylpyrrolidonu [2]	12
Obr. 2: Strukturální vzorec polyvinylpyrrolidonu [6]	13
Obr. 3: Radikálová polymerace PVP ve vodě [4]	13
Obr. 4: Radikálová polymerace PVP v 2-propanolu [4]	14
Obr. 5: Komplex jodu s PVP [2]	16
Obr. 6: Strukturální vzorec kyseliny gallové a dimeru kyseliny ellagové [17]	19
Obr. 7: Strukturální vzorec kyseliny tříslové [25]	20
Obr. 8: Mesomerie v PVP vlivem barviva [33]	23
Obr. 9: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S	39
Obr. 10: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S	39
Obr. 11: Adsorpční Langmuirova izoterma pro PVP dle celkového dusíku na Chezacarb S	40
Obr. 12: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle organického uhlíku na Chezacarb S	40
Obr. 13: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na Chezacarb S	41
Obr. 14 Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na Chezacarb S	42
Obr. 15: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového dusíku na Chezacarb S	43
Obr. 16: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového uhlíku na Chezacarb S	43
Obr. 17: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S	45

Obr. 18: Adsorpční Langmuirova izoterma dle organického uhlíku v TA na Chezacarb S	45
Obr. 19: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na Chezacarb S	47
Obr. 20: Adsorpční Langmuirova izoterma GA dle organického uhlíku na Chezacarb S	47
Obr. 21: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP v přítomnosti GA dle celkového dusíku na Chezacarb S	49
Obr. 22: Distribuční křivka průměrné velikosti částic vodné disperze PVP s TA	51
Obr. 23: Distribuční křivka průměrné velikosti částic vodného roztoku PVP	51
Obr. 24: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na BAK	53
Obr. 25: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na BAK.....	53
Obr. 26: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle celkového dusíku na BAK	54
Obr. 27: Adsorpční Langmuirova izoterma PVP dle celkového uhlíku na BAK.....	54
Obr. 28: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení celkového dusíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK	55
Obr. 29: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací PVP (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK.....	56
Obr. 30: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle celkového dusíku na BAK.....	56
Obr. 31: Adsorpční Freundlichova izoterma PVP dle organického uhlíku na BAK.....	57
Obr. 32: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy	58
Obr. 33: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací TA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK.....	59
Obr. 34: Adsorpční Langmuirova izoterma TA dle organického uhlíku na BAK	59
Obr. 35: Adsorpční Freundlichova izoterma TA dle organického uhlíku na BAK.....	60
Obr. 36: Vynesení reciprokových hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického) pro získání parametrů Langmuirovy izotermy na BAK.....	61
Obr. 37: Vynesení logaritmovaných hodnot koncentrací GA (na základě stanovení organického uhlíku) pro získání parametrů Freundlichovy izotermy na BAK.....	62

Obr. 38: Adsorpční Langmuirova izoterma GA dle organického uhlíku na BAK	62
Obr. 39: Adsorpční Freundlichova izoterma GA dle organického uhlíku na BAK	63
Obr. 40: Adsorpční Langmuirova izoterma pro PVP, PVP v přítomnosti GA a v přítomnosti TA dle celkového dusíku na BAK	66

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Příprava směsných standardů organického uhlíku a vázaného dusíku	32
Tab. 2- Příprava standardů anorganického uhlíku	33
Tab. 3 - Příprava kalibračních roztoků PVP	33
Tab. 4 - Příprava kalibračních roztoků TA	34
Tab. 5 - Příprava kalibračních roztoků GA.....	34
Tab. 6 - Skutečné koncentrace při adsorpci PVP na Chezacarb S na počátku	38
Tab. 7 - Skutečné koncentrace při adsorpci TA na Chezacarb S na počátku.	44
Tab. 8 - Skutečné koncentrace při adsorpci GA na Chezacarb S na počátku	46
Tab. 9 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti GA na Chezacarb S na počátku	48
Tab. 10 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti TA na Chezacarb S na počátku	50
Tab. 11 - Skutečné koncentrace při adsorpci PVP na aerobní kal na počátku	52
Tab. 12 - Skutečné koncentrace při adsorpci TA na aerobní kal na počátku	57
Tab. 13 - Skutečné koncentrace při adsorpci GA na aerobní kal na počátku	60
Tab. 14 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti GA na aerobní kal na počátku	64
Tab. 15 - Skutečné koncentrace při adsorpci směsi PVP v přítomnosti TA na aerobní kal na počátku	65