

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

**Použití iontových kapalin pro odstraňování barviv z kontaminovaných vod**  
Diplomová práce

2023

Bc. Kateřina Maňásková

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Maňásková**  
Osobní číslo: **C21497**  
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**  
Specializace: **Ochrana životního prostředí**  
Téma práce: **Použití iontových kapalin pro odstraňování barviv z kontaminovaných vod**  
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast ekologických aspektů výroby azobarviv. Pozornost zaměřte na metody využití iontové výměny pro účinné odstraňování textilních barviv z kontaminovaných vod.
2. Optimalizujte použití vybraných kvartérních amoniových solí (iontových kapalin) pro iontovou výměnu aniontů barviva doprovázené separací vznikajících iontových párů z čištěných vod.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi zahrnující srovnání vyvíjeného postupu s ostatními metodami čištění vod kontaminovaných azobarvivou a formulujte závěry.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Barbora Kamenická, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Použití iontových kapalin pro odstraňování barviv z kontaminovaných vod jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 5. 5. 2023

Kateřina Maňásková v. r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Tomáši Weidlichovi Ph.D. za odborné vedení a vstřícnost. Díky patří Ing. Barboře Kamenické Ph.D. za její pomoc, věnovaný čas a trpělivost při laboratorní práci. Dále bych ráda poděkovala Ing. Lence Janíkové Ph.D. a doc. Ing. Renátě Šelešovské Ph.D. za vstřícný přístup a pomoc se stanovením parametru AOX. Velké díky patří mému manželovi, rodičům a sourozencům za psychickou i finanční podporu v náročných i radostných chvílích mého studia a také při psaní diplomové práce. Děkuji také všem ostatním, kteří mě v mém studiu podporovali a povzbuzovali.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce je zaměřena na odstraňování azobarviva Ostazinové černi HN-Cr (C. I. Reactive black 8) z vodných roztoků pomocí iontových kapalin a alternativních sorbentů. V teoretické části je stručně popsána výroba azobarviv a jsou uvedeny její environmentální aspekty. Dále je teoretická část zaměřena na odstraňování barviv z kontaminovaných vod pomocí adsorpce a iontové výměny. V experimentální části byly prováděny experimenty s modelovým roztokem Ostazinové černi HN-Cr i s reálnými odpadními vodami z výroby Ostazinové černi HN-Cr. V experimentech s modelovým roztokem byly prověřovány dvě iontové kapaliny (50% vodný roztok benzalkonium chloridu a Aliquat 336) a tři alternativní sorbenty (biochar, pyrolyzát z pneumatik, bentonit). Byl optimalizován proces odstranění Ostazinové černi HN-Cr z modelového roztoku barviva. Po optimalizaci metody bylo prověřeno odstranění Ostazinové černi HN-Cr z reálných odpadních vod (filtrátů z výroby tohoto barviva). Jako nejefektivnější se jevila optimalizovaná metoda kombinace benzalkonium chloridu s levným alternativním sorbentem biocharem.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Azobarviva, Ostazinová černi HN-Cr, adsorpce, iontová výměna, benzalkonium chlorid, biochar

## **TITLE**

Application of ionic liquids for removal of dyes from contaminated water

## **ANNOTATION**

This thesis is focused on removal of Reactive black 8 by application of ionic liquids and alternative adsorbents. In the theoretical part, the production of azo dyes is briefly described and its environmental aspects are presented. It is also focused on the removal of dyes from contaminated waters using adsorption and ion exchange. In the experimental part, experiments with model solution Reactive black 8 and with real wastewaters from the production of Reactive black 8 were made. In experiments with model solution, two ionic liquids (50% aqueous solution benzalkonium chloride and Aliquat 336) and three adsorbents (biochar, tire pyrolyzate, bentonite) were tested and the removal of Reactive black 8 was optimized. After optimization of methods on model dye solution, was the removal of Reactive black 8 from real wastewaters from the production of this dye verified.

## **KEYWORDS**

Azo dyes, Reactive black 8, adsorption, ion exchange, benzalkonium chloride, biochar

## OBSAH

ÚVOD .....	14
TEORETICKÁ ČÁST .....	14
1 Barviva.....	15
1.1 Teorie barevnosti organických sloučenin .....	15
1.2 Azobarviva.....	17
1.2.1 Diazotace .....	17
1.2.2 Kopulační reakce .....	18
1.3 Ostazinová čern HN.....	19
2 Ekologické aspekty výroby textilních azobarviv.....	22
3 Odstraňování azobarviv z kontaminovaných vod .....	25
3.1 Adsorpce.....	27
3.1.1 Biochar.....	29
3.2 Iontová výměna .....	31
3.2.1 Iontovýmienné pryskyřice .....	32
3.2.2 Polymerní materiály rostlinného nebo živočišného původu.....	33
3.2.3 Jílové materiály.....	33
3.2.3.1 Bentonit .....	33
3.2.4 Iontové kapaliny jako kapalně iontoměniče .....	35
3.2.4.1 Benzalkonium chlorid.....	38
3.2.4.2 Aliquat 336 .....	39
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	41
4 Srážení Ostazinové černi HN-Cr pomocí iontových kapalin .....	41
4.1 Použité chemikálie a materiály .....	41
4.2 Laboratorní potřeby a sklo.....	41
4.3 Přístroje a zařízení .....	41
4.4 Metody použité k analýze zkoumaných látek.....	42
4.4.1 Stanovení barevnosti pomocí spektrofotometrie .....	42
4.4.2 Vyhodnocení CHSK <sub>Cr</sub> s použitím kyvetových testů.....	43
4.4.3 Stanovení parametru AOX .....	44
4.5 Příprava modelového roztoku.....	44
4.6 Experimenty s modelovým roztokem Ostazinové černi HN-Cr.....	44
4.6.1 Orientační experimenty s aplikací iontových kapalin .....	45

4.6.1.1	Aplikace 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu .....	45
4.6.1.2	Aplikace Aliquatu 336.....	47
4.6.1.3	Použití kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu ...	49
4.6.2	Optimalizace experimentů s aplikací 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu	49
4.6.3	Srovnání sorpční schopnosti alternativních sorbentů pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr .....	52
4.6.3.1	Sorpční schopnost biocharu pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr.....	52
4.6.3.2	Sorpční schopnost bentonitu pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr.....	53
4.6.3.3	Sorpční schopnost pyrolyzáta z pneumatik pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr	54
4.7	Experimenty s reálnými vodami z výroby Ostazinové černi HN-Cr.....	54
5	Výsledky a diskuze .....	60
5.1	Vyhodnocení experimentů s modelovým roztokem Ostazinové černi HN-Cr.....	60
5.1.1	Vyhodnocení aplikace 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu .....	60
5.1.2	Vyhodnocení aplikace Aliquatu 336 .....	68
5.1.3	Vyhodnocení použití kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu .....	70
5.1.4	Vyhodnocení sorpční účinnosti alternativních sorbentů pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr .....	71
5.1.5	Srovnání testovaných postupů čištění vod.....	72
5.2	Vyhodnocení experimentů s reálnými vodami z výroby Ostazinové černi HN-Cr....	74
5.3	Porovnání výsledků s dalšími pracemi .....	77
ZÁVĚR	.....	80
POUŽITÁ LITERATURA	.....	83
PŘÍLOHY	.....	91



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Methyloranž .....	17
Obrázek 2 – Diazotace aktivní komponenty za vzniku diazoniové soli .....	18
Obrázek 3 – Kopulační reakce diazoniové soli s pasivní komponentou za vzniku azosloučeniny .....	18
Obrázek 4 – Reakce azosloučeniny s amino-dichlortriazinem za vzniku barviva Ostazinové černi HN .....	20
Obrázek 5 – Ostazinová čern HN-Cr .....	20
Obrázek 6 – Srovnání produkce odpadních vod obsahujících barviva z různých průmyslových oblastí .....	22
Obrázek 7 – Schéma adsorpčního procesu a adsorpčního mechanismu barviv .....	28
Obrázek 8 – Produkce biocharu z celulosy .....	30
Obrázek 9 – Struktura bentonitu .....	34
Obrázek 10 – Obecná struktura kationtů a aniontů ILs, kde R jsou dlouhé uhlovodíkové řetězce .....	36
Obrázek 11 – Benzalkonium chlorid .....	38
Obrázek 12 – Aliquat 336 .....	39
Obrázek 13 – Graf absorpčního spektra OČ .....	42
Obrázek 14 – Graf kalibrační přímky OČ .....	43
Obrázek 15 – Předpokládaný princip reakce OČ s BAC .....	60
Obrázek 16 – Účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l v závislosti na násadě 50% vodného roztoku .....	62
Obrázek 17 – Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	63
Obrázek 18 – Srovnání vlivu dvou odlišných postupů čištění modelového roztoku OČ při použití stejných násad 50% vodného roztoku BAC a bentonitu na odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	65
Obrázek 19 – Vliv nízkých přídavků biocharu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	66
Obrázek 20 – Vliv nízkých přídavků bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	67
Obrázek 21 – Vliv násady A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	69

Obrázek 22 – Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	70
Obrázek 23 – Srovnání účinnosti odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l pomocí alternativních sorbentů .....	71
Obrázek 24 – Vliv dávky biocharu a doby kontaktu na účinnost odbarvení modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l.....	72
Obrázek 25 – Srovnání vlivu dávky činidel na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l .....	73
Obrázek 26 – Srovnání vlivu opakovaného dávkování nízkých násad činidel a jednorázové aplikace stejného množství činidel na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l.....	75

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Emisní limity pro vypouštěné průmyslové odpadní vody z výroby barviv .....	23
Tabulka 2 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku s použitím 50% vodného roztoku BAC .....	46
Tabulka 3 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí A336 .....	47
Tabulka 4 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku s použitím kombinace A336 a 50% vodného roztoku BAC .....	49
Tabulka 5 – Optimalizační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí aplikace 50% vodného roztoku BAC .....	50
Tabulka 6 – Experimenty provedené pro porovnání účinnosti odstranění OČ a AOX z modelového roztoku OČ .....	51
Tabulka 7 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na biochar .....	52
Tabulka 8 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na bentonit .....	53
Tabulka 9 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na pyrolyzát z pneumatik .....	54
Tabulka 10 – Přehled ředění filtrátů (získaných po provedení uvedených experimentů) pro účely měření $CHSK_{Cr}$ a vliv aplikace uvedených činidel na hodnoty $CHSK_{Cr}$ získaných filtrátů .....	55
Tabulka 11 – Experimenty zabývající se odstraněním OČ OČ z RV .....	57
Tabulka 12 – Porovnání účinnosti odstranění OČ z RV kombinovanou technikou hydrolyzy (s polyvinylalkoholem nebo bez něj) a následné aplikace IL a/nebo biocharu .....	59
Tabulka 13 – Vliv aplikace 50% vodného roztoku BAC bez následného přídatku sorbentu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	62
Tabulka 14 – Srovnání vlivu přídatku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ .....	64
Tabulka 15 – Vliv nízkých přídatků alternativních sorbentů po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	66
Tabulka 16 – Srovnání vlivu přídatku bentonitu a biocharu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	68
Tabulka 17 – Vliv aplikace A336 bez následného přídatku sorbentu na účinnost odstranění OČ .....	68

Tabulka 18 – Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	69
Tabulka 19 – Vliv kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	71
Tabulka 20 – Srovnání vlivu dávky činidel na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku .....	72
Tabulka 21 – Srovnání nákladů potřebných na optimální dekontaminaci studovaných vod o koncentraci OČ 1 g/l pomocí 50% vodného roztoku BAC a A336 .....	74
Tabulka 22 – Vliv vícenásobné filtrace na proces odstraňování OČ a porovnání účinností při opakovaném dávkování nízkých násad činidel a při jednorázové aplikaci stejného množství činidel .....	75
Tabulka 23 – Vliv kombinované techniky hydrolýzy a následné aplikace IL a/nebo biocharu na účinnost odstranění OČ a AOX z RV .....	76
Tabulka 24 – Srovnání účinností odstranění barviva Reactive black 8 publikovanými postupy a nově vyvinutou technikou využívající aplikaci iontové kapaliny .....	78

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A336 – Aliquat 336

BAC – benzalkonium chlorid

C.I. – Colour Index

CHSK<sub>Cr</sub> – chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanovou metodou

IL – iontová kapalina (z angl. „ionic liquid“), v množném čísle zkratka ILs

OČ – Ostazinová čern HN-Cr (komerční název barviva C.I. Reactive black 8)

RTIL – iontová kapalina při pokojové teplotě (z angl. „room temperature ionic liquid“),  
v množném čísle RTILs

RV – reálné odpadní vody z výroby Ostazinové černi HN-Cr

## ÚVOD

V současné době je kladen stále větší důraz na dostupnost zdravotně nezávadné vody, proto je třeba zabránit kontaminaci vod špatně vyčištěnými odpadními vodami. Nejvíce problematické bývají průmyslové odpadní vody, protože často nejsou účinně čištěny pomocí konvenčních technik a je třeba navrhovat technologie čištění těchto průmyslových odpadních vod podle jejich vlastností a obsahu kontaminantů. Tato diplomová práce se zaměřuje na odpadní vodu kontaminovanou aniontovým azobarvivem.

V posledních letech jsou stále více testovány nové metody účinného a cenově dostupného odstraňování textilních barviv z kontaminovaných vod. Některé metody jsou zaměřeny přímo na degradaci barviv a jiné se zaměřují spíše na separaci barviv z roztoku. Jednou ze zkoumaných oblastí je použití iontových kapalin k čištění odpadních průmyslových vod obsahujících azobarviva. Při použití iontových kapalin obvykle dochází především k separaci barviva z vodné fáze, ať už pomocí extrakce barviv z roztoku, adsorbentu modifikovaného iontovou kapalinou nebo kapalných membrán.

Experimentální část této práce je zaměřena na použití iontových kapalin, pomocí kterých by mělo docházet iontovou výměnou k separaci aniontového barviva s komerčním názvem Ostazinová čern HN-Cr. V práci jsou používány i alternativní sorbenty, které mohou být použity k dočištění kontaminovaných vod. Hlavním cílem této práce je optimalizovat násadu iontové kapaliny a alternativního sorbentu k efektivnímu odstranění Ostazinové černi HN-Cr a k dosažení co nejnižších nákladů na testovaný proces čištění vod.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 BARVIVA

Barviva jsou sloučeniny, které mají schopnost vázat se na určitý materiál (textilní vlákna, papír, kůže, kožešiny, plastové materiály atd.) a dodávat mu tím barvu [1-4]. Vybarvený materiál si musí zachovávat určitou stálost barvy na světle, při otěru, při praní atd. [5]. Barevnost barviv vzniká díky schopnosti těchto sloučenin absorbovat světelnou energii ve viditelné oblasti. Tím, že pohlcují část paprsků určité vlnové délky (a část odráží) se stávají barevnými [3]. Barviva mohou být organická i anorganická, ale tato práce je věnována pouze barvivům organickým.

### 1.1 Teorie barevnosti organických sloučenin

V minulosti vznikalo mnoho teorií, které se snažily vysvětlit, proč jsou některé organické sloučeniny barevné. K nejznámějším teoriím barevnosti organických sloučenin patří Wittova chromofor-auxochromová teorie barevnosti, teorie koordinačně nenasycených atomů, oscilační teorie barevnosti A. J. Poraj-Košice [2, 3] nebo tzv. teorie barevného stavu V. A. Izmail'ského [2].

Teorie barevného stavu byla základem dnešní elektronové teorie barevnosti organických sloučenin, která vznikla upřesněním a dalším rozvojem názorů V. A. Izmail'ského [2]. Tato teorie bude popsána v následujících odstavcích.

Dle elektronové teorie barevnosti je příčinou selektivní absorpce záření o určité vlnové délce molekulou [1-3] její vnitřní energie [2, 3]. Tato energie je z velké části tvořena energií elektronových přechodů [1-3]. Molekula pohlcuje takovou dávku energie (energetické kvantum), aby byla převedena ze základního stavu do stavu excitovaného. Energetické kvantum potřebné k tomuto přechodu se nazývá excitační energie [2, 3]. Vztah mezi vlnovou délkou a hodnotou excitační energie pro jeden mol látky je uveden v rovnici 1, kde  $\Delta E$  je excitační energie v kJ/mol,  $h$  je Planckova konstanta ( $h=6,62 \cdot 10^{-37}$  kJ.s),  $N_A$  je Avogadrova konstanta ( $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>) a  $c$  je rychlost světla ( $c=3 \cdot 10^{17}$  nm/s) [3].

$$\Delta E = \frac{hcN_A}{\lambda} \quad (1)$$

Z rovnice 1 vyplývá, že excitační energie je nepřímo úměrná vlnové délce. Takže platí, že čím menší je excitační energie, tím větší je absorbovaná vlnová délka. Z rovnice 1 lze vypočítat, že excitační energie v oblasti viditelné části spektra (400-760 nm) se pohybuje v rozmezí

158-300 kJ/mol. To znamená, že aby sloučeniny byly barevné musí absorbovat světelné záření v tomto rozsahu energií [3].

Jaká kvanta energie bude barvivo absorbovat záleží na jeho chromoforovém systému a na jeho struktuře. Především na délce řetězce konjugovaných dvojných vazeb, na charakteru polarizujících substituentů, na iontovém stavu molekuly a na schopnosti molekuly vytvářet metalokomplexní sloučeniny [3].

V molekulách s konjugovanými dvojnými vazbami vytvářejí  $\pi$  elektrony společný elektronový oblak, čímž se zvětšuje jejich delokalizace, a tím dochází ke zmenšení excitační energie. Také platí, že s rostoucí délkou řetězce konjugovaných dvojných vazeb [2, 3] dochází k přibližování vazebných a antivazebných  $\pi$  orbitalů [3], proto je k excitaci potřeba menší energie. Z toho vyplývá, že k tomu, aby byla sloučenina barevná, je třeba dlouhý řetězec konjugovaných dvojných vazeb v molekule. Jako organická barviva jsou používány aromatické a heterocyklické sloučeniny s uzavřenými systémy konjugovaných dvojných vazeb. Lze říci, že čím více  $\pi$  elektronů je obsaženo v aromatických sloučeninách, tím je potřeba menší excitační energie a absorpce se tak posouvá do dlouhovlnné oblasti [2, 3].

Přechod molekuly s konjugovanými dvojnými vazbami do excitovaného stavu se pojí také s její polarizací (změnou rozložení hustoty elektronů), která je zesílena působením elektrondonorových (např.  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ) a elektronakceptorových (např.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ) substituentů. Elektrondonorové i elektronakceptorové substituenty posouvají  $\pi$  elektrony v konjugovaném systému, čímž se snižuje potřebná excitační energie. Posun absorpčních pásů je umocněn obzvlášť pokud elektrondonorové i elektronakceptorové substituenty působí v molekule současně a nacházejí-li se na opačných koncích konjugovaného řetězce [2, 3].

Vliv těchto substituentů může být zesílen nebo naopak zeslaben ionizací především v důsledku změny pH prostředí. Může tak dojít k posunu absorpčního maxima, jak k delším, tak i ke kratším vlnovým délkám, což zapříčiňuje změnu barvy nebo dokonce odbarvení sloučeniny [2, 3].

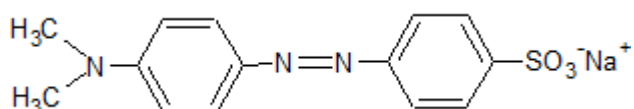
Pro prohloubení nebo změnu odstínu lze u některých barviv využít tvorbu vnitřně komplexních sloučenin s atomem kovu (nejčastěji chromu, mědi, niklu, kobaltu, železa nebo hliníku). Atom kovu tak vytváří stálý pětičlenný nebo šestičlenný cyklus. Barvivo se k atomu kovu váže dvěma různými atomy. Jeden z nich obvykle atomu kovu poskytuje nesdílený elektronový pár



(tzn. dochází k tvorbě donor-akceptorové vazby). Aby ke změně barvy došlo, tak musí být atom poskytující nesdílený elektronový pár součástí systému konjugovaných dvojných vazeb [2, 3].

## 1.2 Azobarviva

Azobarviva jsou skupinou barviv, která obsahují jednu nebo více azoskupin, které spojují aromatické radikály [1, 2, 3, 6, 7]. Jednoduchou strukturu azobarviva s jednou azoskupinou zobrazuje obrázek 1, na kterém je zobrazena methylořanž.



Obrázek 1 – Methylořanž (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

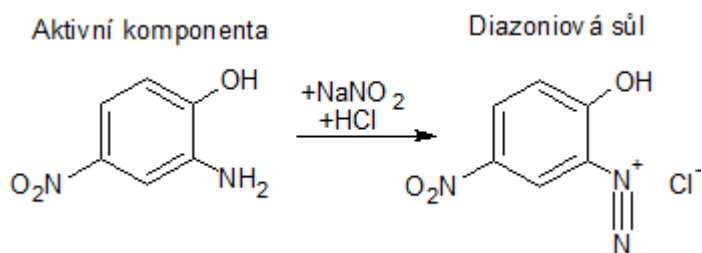
Azobarviva jsou nejpočetnější i široce vyráběnou skupinou organických barviv [3, 6, 7, 8], a to především pro svou jednoduchost aplikace [3] i syntézy [8], různorodost odstínů [3], středně vysokou až vysokou stálost vůči světlu [7, 8] a vlhkosti [8]. Používají se k barvení přírodních i syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže atd. [3, 7, 8, 9]. Využití nacházejí také ve farmaceutickém, kosmetickém průmyslu nebo v potravinářství [8, 9].

Azobarviva jsou získávána výhradně synteticky [1, 2, 6]. Většina azobarviv je syntetizována pomocí diazotace primárních aromatických aminů a následné kopulace získané diazoniové soli s pasivní komponentou [2, 3, 6]. Po samotné syntéze azobarviva je produkt izolován krystalizací z roztoku [10, 11].

### 1.2.1 Diazotace

Diazotace spočívá v reakci primárního aromatického aminu (aktivní komponenty) s kyselinou dusitou při nízké teplotě v prostředí minerální kyseliny za vzniku [2, 3] obvykle nestabilní [2, 6] diazoniové soli [2, 3, 6] (viz obrázek 2).

Jelikož je kyselina dusitá nestálá, používá se v průmyslové praxi dusitan sodný, který je rozkládán minerální kyselinou [3] (obvykle HCl nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [2] na kyselinu dusitou [3]. Minerální kyselina se používá v nadbytku, aby se zamezilo vedlejším reakcím [2, 3] (tvorba azosloučenin [2] nebo diazoaminosloučenin [2, 3]). Kyselé prostředí spolu s nízkou teplotou reakce (0-5 °C) je důležité k zachování stability vzniklé diazoniové soli [3, 6].

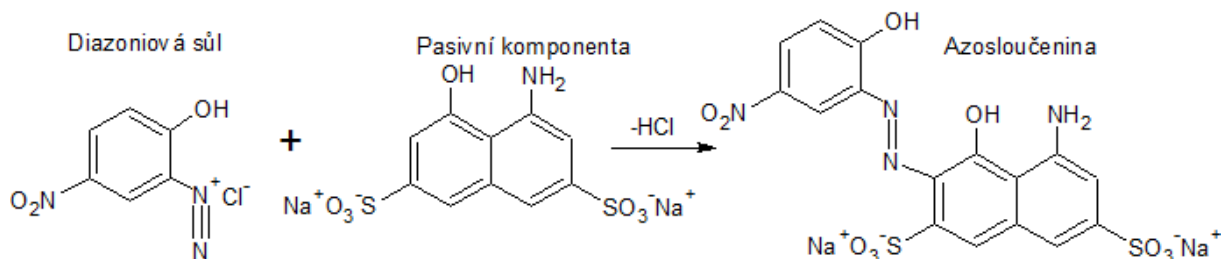


Obrázek 2 – Diazotace aktivní komponenty za vzniku diazoniové soli (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

### 1.2.2 Kopulační reakce

Kopulační reakce spočívá v reakci diazoniové soli (vzniklé diazotací) s tzv. pasivní komponentou (aromatické sloučeniny obsahující elektrondonorové substituenty) za vzniku azosloučeniny [2, 3, 6]. Reakce využívá mechanismus elektrofilní aromatické substituce, při které je elektrofilem diazoniová sůl [6]. Jako pasivní komponenty se nejčastěji používají naftoly, naftylaminy, fenoly a jejich deriváty obsahující methylové, methoxylové, hydroxylové, karboxylové a sulfonové skupiny [3]. Obecně platí, že přítomnost elektrondonorových substituentů ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) v molekule pasivní komponenty reakci urychluje, naopak přítomnost elektronakceptorových substituentů ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ji zpomaluje [2, 3].

V první fázi kopulační reakce dochází k připojení diazoniového kationtu k pasivní komponentě [3]. Obvykle dochází k obsazení polohy para, pokud je tato poloha obsazená, tak dochází k obsazení polohy ortho. V některých případech tak vzniká směs para- a ortho-azosloučenin [2, 6]. V druhé fázi dochází k odštěpení protonu. První fáze probíhá pomalu a druhá fáze je rychlá [3]. Příklad kopulační reakce zobrazuje obrázek 3.



Obrázek 3 – Kopulační reakce diazoniové soli s pasivní komponentou za vzniku azosloučeniny (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

### 1.3 Ostazinová černě HN

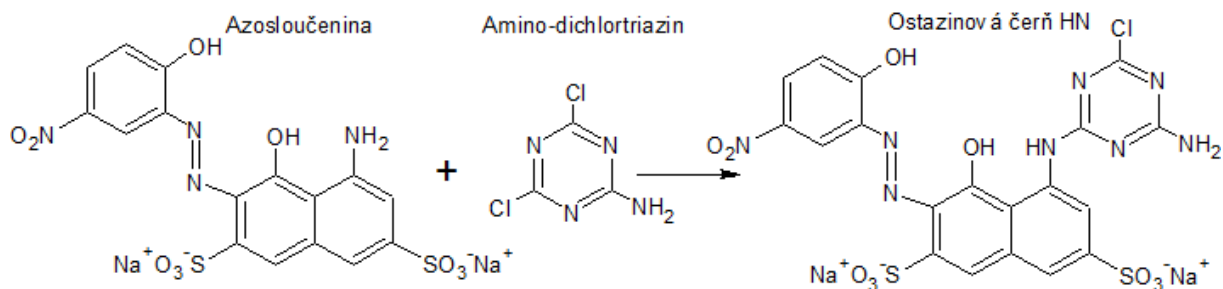
Ostazinová černě HN je obchodní název pro barvivo s colour indexem (zkratka C. I.) Reactive black 8. Ostazinovou černě HN lze zařadit mezi reaktivní azobarviva [12].

Reaktivní barviva vytváří při barvení vláken kovalentní vazbu s vláknem [3, 10, 13], což zajišťuje vysokou stálost vybarvení [3, 13]. Reaktivní azobarviva vznikají sloučením kyselých nebo přímých [5] azobarviv s reaktivním systémem [5, 10, 13], který zprostředkovává tvorbu kovalentní vazby s vybarvovaným vláknem [3, 13].

Pro syntézu reaktivních azobarviv se obvykle jako aktivní komponenty používají aniliny nebo kyseliny aminonaftalensulfonové a jako pasivní komponenty se často používají aminohydroxynaftalensulfonové kyseliny, mezi které patří I-kyselina (kyselina 6-amino-1-hydroxy-naftalen-3-sulfonová), C-kyselina (kyselina 7-amino-1-hydroxynaftalen-3-sulfonová), H-kyselina (kyselina 8-amino-1-hydroxynaftalen-3,6-disulfonová) a K-kyselina (kyselina 8-amino-1-hydroxynaftalen-3,5-disulfonová) [10]. Jak lze vidět na obrázcích 2 a 3, tak při výrobě Ostazinové černě HN slouží jako aktivní komponenta 2-amino-4-nitrofenol a jako pasivní komponenta slouží H-kyselina.

Zatímco rozpustnost reaktivního barviva zajišťují obvykle sulfoskupiny, vazbu na vybarvované vlákno zajišťuje reaktivní skupina, která je s chromoforem svázána můstkem (iminoskupina) [3]. Reaktivní barviva se obvykle dělí podle různých reaktivních skupin [3, 10]. Rozlišujeme reaktivní barviva obsahující reaktivní heterocyklickou skupinu (triazin, pyrimidin atd.), vinylovou nebo obsahující jinou skupinu (karbonazidová, N-methylaminová barviva) [3].

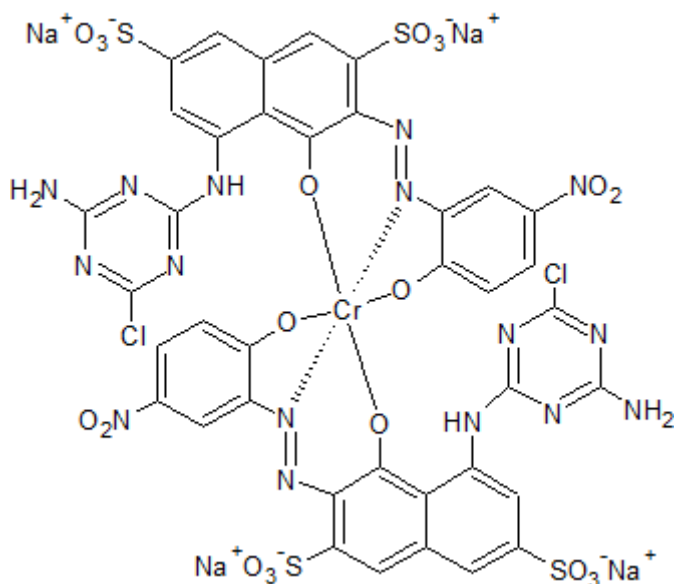
Ostazinová černě HN patří mezi triazinová barviva [1, 3, 6, 10] a jako reaktivní část obsahuje aminochlortriazin [3, 6, 10, 11]. K navázání reaktivní skupiny na azosloučeninu dochází prostřednictvím substituce atomu chloru amino-dichlortriazinu aminoskupinou azosloučeniny (obrázek 4) [3, 6, 10].



Obrázek 4 – Reakce azosloučeniny s amino-dichlortriazinem za vzniku barviva Ostazinové černí HN (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

V experimentální části této práce byly prováděny experimenty s Ostazinovou černí HN-Cr. Jedná se o komplexní sloučeninu Ostazinové černí HN s kationtem chromu [11], čímž dochází k prohloubení odstínu barviva [2, 3].

Dle patentu KR101010290B1 [11] dochází nejprve ke vzniku komplexu azosloučeniny s kationtem chromu a poté dojde k reakci komplexu s amino-dichlortriazinem za vzniku Ostazinové černí HN-Cr. Poté následuje separace barviva vysolením z roztoku. Do roztoku je přidán hydroxid amonný a 10-15 hm. % anorganické soli (NaCl nebo KCl), čímž dojde k vysrážení (krystalizaci) barviva. Vysrážené barvivo je z roztoku separováno filtrací [11]. Ostazinová černí HN-Cr je uvedena na obrázku 5.



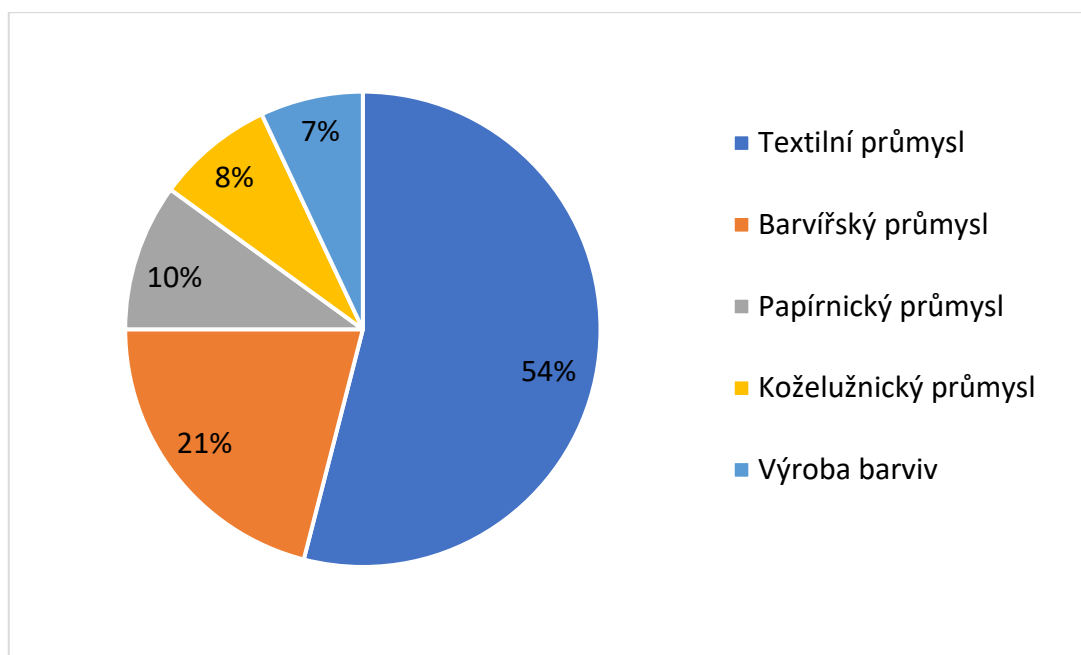
Obrázek 5 – Ostazinová černí HN-Cr (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

Barvení vláken aminochlortriazinovými barvivy obvykle probíhá za vyšších teplot než při vybarvování dichlortriazinovými barvivy (ty jsou díky druhému atomu chloru reaktivnější) [3, 10]. Barvení probíhá v alkalickém prostředí [3, 6, 13] pomocí substituce chloru za hydroxyskupinu celulosy, čímž vzniká kovalentní vazba barviva a celulosového vlákna.

Současně dochází i k pomalejší vedlejší reakci, a to k hydrolýze na triazinový skelet vázaného chloru, která znemožní následné navázání hydrolyzované molekuly barviva na vlákno kovalentní vazbou [3, 6].

## 2 EKOLOGICKÉ ASPEKTY VÝROBY TEXTILNÍCH AZOBARVIV

Odpadní vody z textilního a barvířského průmyslu jsou klasifikovány jako nejvíce znečišťující odpadní vody ze všech průmyslových odvětví [9, 14, 15], a to jak kvůli jejich objemu, tak i složení [9]. Na obrázku 6 lze vidět srovnání produkce odpadních vod obsahujících barviva z různých průmyslových oblastí. Lze vidět, že výroba barviv tvoří 7 % z celkové produkce průmyslových odpadních vod, které obsahují barviva.



Obrázek 6 – Srovnání produkce odpadních vod obsahujících barviva z různých průmyslových oblastí (převzato z [15])

Odpadní vody z výroby barviv obsahují výchozí suroviny používané k výrobě barviv, meziprodukty barviv, samotná barviva [9, 16, 17], ale také anorganické soli [9, 16]. Tyto odpadní vody se vyznačují extrémními výkyvy mnoha parametrů [1, 9, 16, 17], jako je chemická spotřeba kyslíku (CHSK), biochemická spotřeba kyslíku (BSK), pH [1, 9, 16], barevnost, salinita a v případě výroby chlorovaných barviv (obvykle reaktivních) i adsorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX) [9, 16, 17].

V příloze č. 2 Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech [18] jsou uvedeny emisní limity pro vypouštěné průmyslové odpadní vody z výroby barviv, které jsou shrnuty v tabulce 1.

Z tabulky 1 je patrné, že z hlediska legislativy není pro průmyslové odpadní vody z výroby barviv ošetřeno sledování barevnosti nebo parametru AOX vypouštěných vod.

Tabulka 1 – Emisní limity pro vypouštěné průmyslové odpadní vody z výroby barviv (převzato z [18])

Parametr	Hodnota
pH	6-9
CHSK <sub>Cr</sub>	minimální účinnost čištění 80 %
BSK <sub>5</sub>	minimální účinnost čištění 40 %
Rozpuštěné látky (RL)	4000 mg/l
Rozpuštěné anorganické soli (RAS)	1250 kg/t barviva (produktu)
Nerozpuštěné látky (NL)	30 mg/l
Amoniakální dusík (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	4 mg/l
Fluoridy	9 mg/l
Sírany	3000 mg/l
Železo	8 mg/l

*CHSK<sub>Cr</sub>* – chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanovou metodou

*BSK<sub>5</sub>* – biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní

Croce a kol. [4] uvádí, že se azobarviva mohou vyskytovat ve vyčištěných odpadních vodách, řekách a sedimentech v množství ppb. Díky své vysoké stabilitě na světle a odolnosti vůči mikrobiálnímu rozkladu se mohou hromadit ve vodních ekosystémech a představují tak potenciální riziko pro životní prostředí [4]. I nízká koncentrace barviv ve vypouštěných vodách může působit škodlivě na životní prostředí [4, 9, 14, 16, 19, 20, 21]. Může totiž docházet k omezení průniku světla vodním sloupcem a tím k snižování přístupnosti světla pro vodní organismy [4, 9, 14, 16, 20, 21] (např. řasy) [4], s čímž se váže snížení fotosyntetické aktivity fototrofních organismů [9, 14, 16, 21].

Jak již bylo zmíněno výše, odpadní vody pocházející z výroby azobarviv obsahují značné množství anorganických solí. Anorganické soli mohou zvyšovat salinitu povrchových vod, negativně ovlivňovat organismy a také snižovat kvalitu půdy, která se kvůli zasolení může stát nevhodnou pro zemědělské využití [16].

Dalším vlivem azobarviv na životní prostředí je, že některá barviva mohou být toxická [1, 9, 14, 16, 22, 23] pro rostliny i živočichy [1, 14, 16]. Proto se vypouštění nesprávně upravených textilních odpadních vod do životního prostředí může stát významným zdrojem problémů nejen pro životní prostředí, ale i pro lidské zdraví [1, 9, 16, 24].

U mnoha barviv není dostatečně prozkoumaná jejich toxicita ani ekotoxicita, a proto u mnoha barviv nelze toxicitu ani ekotoxicitu vyvrátit ani potvrdit [4]. Důležitou roli v toxicitě hrají

kromě chemické struktury barviv i nečistoty a vedlejší produkty, které by mohly vést k metabolitům s toxickým nebo dokonce karcinogenním potenciálem (tj. aromatické aminy) [4].

Nedostatečně vyčištěné vody z výroby azobarviv bývají vypouštěny do vodních toků, a proto jsou vodní organismy vystaveny působení azobarviv mezi prvními. Prostřednictvím vodních organismů mohou azobarviva a jejich metabolity vstupovat do potravního řetězce a mohou se dostat až k člověku [1].

Azobarviva mohou na organismy působit toxicky, karcinogenně nebo mutagenně [7, 9, 22, 23], a to buď přímo nebo nepřímo (například prostřednictvím arylaminových derivátů, které vznikají při redukci azovazby [1, 8, 9, 16, 21] a jsou podezřelé z karcinogenity [1, 8, 9, 16, 21, 25]).

Jha a kol. [26] zkoumali fytotoxicitu azobarviva Reactive black 8, které je používáno v experimentální části této práce, na semenech *Triticum aestivum* a *Phaseolus mungo*. Byl prověřen vliv roztoku barviva o koncentraci 1000 mg/l na klíčivost těchto semen. U obou druhů prověřovaných semen došlo k snížení klíčivosti. Procentuální klíčivost semen oproti kontrole je velmi citlivým ukazatelem fytotoxicity. U semen *Triticum aestivum* bylo dosaženo 60% klíčivosti a u semen *Phaseolus mungo* bylo dosaženo 50% klíčivosti. Délka radikulí i plumulí se při použití roztoku barviva oproti kontrole výrazně snížila [26].



### 3 ODSTRAŇOVÁNÍ AZOBARVIV Z KONTAMINOVANÝCH VOD

Barviva jsou navržena tak, aby byla vysoce stabilní, odolávala alkalickému prostředí i oxidačním činidlům [8, 9] a aby bylo dosaženo vysokých stálostí barvení i po opakovaném praní obarvených látek [9]. Jelikož se jedná o sloučeniny, které jsou poměrně odolné proti přirozenému biologickému rozkladu, je problematické jejich odstranění biologickou cestou [1, 4, 7, 8, 9, 27] a mohou v životním prostředí setrávat dlouhou dobu [1, 4, 7, 8, 9, 15]. Kvůli této vlastnosti barviva obvykle nejsou dostatečně účinně odbourávána pomocí konvenčního biologického čištění odpadních vod a dostávají se do vodních toků [4, 9].

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2, odpadní vody z výroby azobarviv jsou mimořádně složité [9], protože obsahují velké množství barviv, jejich meziproductů, anorganických solí i dalších přísad používaných při výrobě barviv [9, 16]. Jejich složení se také často mění v závislosti na druhu výroby či druhu aplikovaných barviv. Průmyslové odvětví výroby azobarviv tak produkuje barevné odpadní vody s vysokým organickým zatížením, a proto mohou enormně přispívat k zatížení čistíren odpadních vod a také k znečištění povrchových vod. Proto je třeba tyto odpadní vody před vypuštěním do čistíren odpadních vod řádně upravit [9].

Byla vyvinuta řada fyzikálních, chemických i biologických metod k čištění vody obsahující azobarviva [1, 8, 14, 15, 16, 21, 28]. Mezi zkoumané procesy patří například adsorpce [1, 8, 14, 15, 16, 27, 34], membránová separace, iontová výměna [8, 14, 16, 27], koagulace [1, 8, 14, 15, 16, 34], Fentonova reakce [7, 8, 16], ozonizace, elektrochemické procesy [1, 8, 14, 15, 16] nebo biologické procesy, při kterých lze využít aerobních i anaerobních procesů [1, 7, 8, 16] zprostředkovaných enzymy nebo mikroorganismy [1, 15]. Lze využívat i kombinace různých metod čištění odpadních vod [8, 16, 21], čímž lze dosahovat lepších účinností čištění [21].

V následujících odstavcích jsou popsány studie zabývající se odstraněním barviva Reactive black 8, na které je zaměřena tato diplomová práce, z modelových roztoků pomocí různých metod.

Khoshhesab a kol. [29] zkoumali odstranění barviva Reactive black 8 z modelového roztoku (koncentrace barviva 75 mg/l) pomocí adsorpce na nanočástice oxidu zinečnatého. Jako optimální podmínky adsorpce byly určeny pH 8 a doba kontaktu adsorbentu s modelovým

roztokem 1 h. Za optimálních podmínek byla stanovena optimální násada adsorbentu 8 g/l, která poskytla účinnost odstranění barviva přes 90 %.

Zhang a kol. [30] zkoumali odbarvení modelového roztoku barviva Reactive black 8 pomocí aplikace práškového železa. Byl zkoumán i vliv kombinace adsorpce a sonifikace na účinnost procesu. Při pH 1, frekvenci ultrazvuku 20 kHz, akustickém výkonu 103 W/l a době reakce 20 min bylo dosaženo účinnosti odbarvení roztoku 86 % bez použití sonifikace a 88 % při kombinaci adsorpce a sonifikace.

Zhang a kol. [31] zkoumali odbarvení modelového roztoku barviva Reactive black 8 pomocí Fentonovy reakce a pomocí Fentonovy reakce v kombinaci se sonifikací. Bylo zjištěno, že působení ultrazvuku nemá významný vliv na účinnost odbarvení roztoku, ale při kombinaci Fentonovy reakce se sonifikací bylo dosaženo většího poklesu  $CHSK_{Cr}$ . Při pH 3, obsahu 5,88 mM  $H_2O_2$ , obsahu 0,45 mM  $Fe^{2+}$  a době reakce 50 min bylo dosaženo účinnosti odbarvení 81 % a poklesu  $CHSK_{Cr}$  62 % po procesu Fentonovy oxidace. Při stejných podmínkách Fentonovy reakce, ale za spolupůsobení ultrazvuku o frekvenci 20 kHz a akustickém výkonu 103 W/l, bylo dosaženo účinnosti odbarvení 85 % a poklesu  $CHSK_{Cr}$  84 %.

Edrissi a kol. [32] zkoumali fotokatalytické odstranění barviva Reactive black 8 z modelového roztoku s použitím nanočástic  $CoMoO_4$  jako katalyzátoru. Modelový roztok o koncentraci 50 mg/l byl smíchán s 2 g/l katalyzátoru  $CoMoO_4$  a 100 min probíhala fotokatalytická reakce. Jako zdroj záření bylo použito šest UV-A lamp. Po skončení reakce byla účinnost odbarvení modelového roztoku 91,47 %

Wu a kol. [33] zkoumali odbarvení modelového roztoku barviva Reactive black 8 pomocí anodické oxidace, při které byla použita anoda  $Ti/RuO_2-IrO_2$  a katoda nerezové oceli. Byl také zkoumán vliv na účinnost při použití kombinace elektrochemického procesu se sonifikací pomocí ultrazvuku. Při kombinaci procesu se sonifikací byl zjištěn nárůst účinnosti odbarvení až o 36 % oproti elektrochemickému procesu bez sonifikace. Za podmínek pH 5,4, proudové hustoty 31,7 mA/cm<sup>2</sup>, frekvence ultrazvuku 20 kHz, akustického výkonu sonifikace 100 W/l, počáteční koncentrace barviva 100 mg/l a době kontaktu 90 min byla dosažena účinnost odbarvení modelového roztoku 62,9 % a pokles  $CHSK_{Cr}$  32,4 %.

Jha a kol. [26] zkoumali odstranění barviva Reactive black 8 z modelového roztoku pomocí biologického čištění, které probíhalo pomocí enzymů produkovaných kořeny *Physalis minima* L. Při nejnižší zkoumané koncentraci barviva 30 mg/l byl po 5 dnech modelový roztok

odbarven s účinností 75,7 %. S rostoucí koncentrací však účinnost odstranění klesala a při nejvyšší prověřované koncentraci (tj. 130 mg/l) byla účinnost odbarvení po 5 dnech 18 %.

Jelikož experimentální část této práce je zaměřena především na použití adsorpce a iontové výměny, budou následující podkapitoly zaměřeny právě na tyto pojmy.

### 3.1 Adsorpce

Adsorpci lze definovat jako fázový přenos, při kterém dochází k odstraňování látek (adsorbátu) z tekutin jejich adsorbováním na pevnou látku (adsorbent) [15, 35]. V případě odstraňování azobarviv je adsorbátem azobarvivo. Proces adsorpce azobarviv je ovlivňován mnoha fyzikálně-chemickými faktory jako je dávka adsorbentu [15, 28, 36], plocha povrchu adsorbentu, interakce adsorbentu a barviva [8, 36], teplota, pH [8, 15, 28, 36, 37], počáteční koncentrace barviva [8, 28, 36, 37], rychlost míchání [15] nebo kontaktní doba [8, 15, 37].

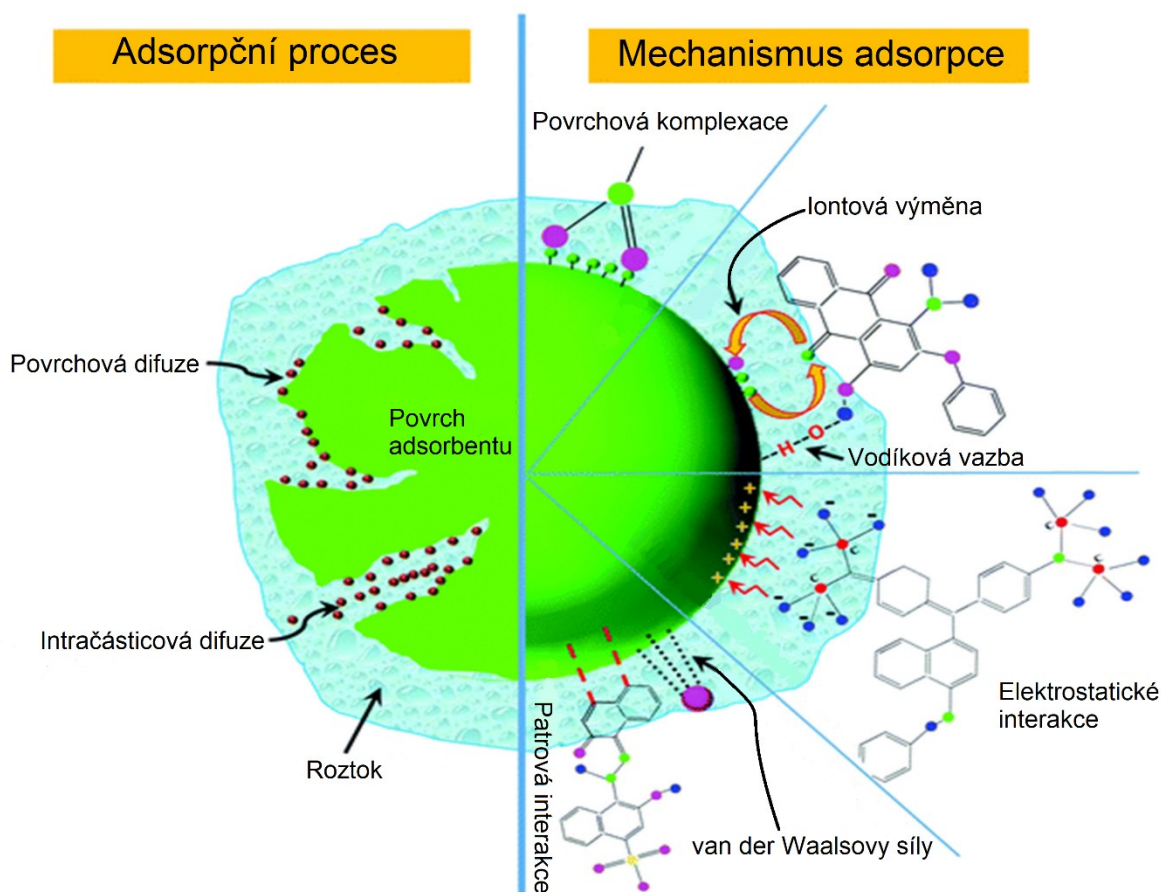
V závislosti na interakci mezi adsorbentem a adsorbátem lze adsorpci rozdělit na chemickou a fyzikální. Při chemické adsorpci dochází ke vzniku chemických vazeb mezi adsorbentem a adsorbátem [15, 38, 39], z čehož vyplývá, že dochází k chemické přeměně adsorbátu a jedná se tedy o nevratný proces [38]. Chemická adsorpce je specifická a probíhá pouze v jedné vrstvě [38, 39]. Neprobíhá na celém povrchu, ale pouze na některých centrech bohatých na povrchovou energii, které zabezpečují silnou interakci mezi aktivním centrem na povrchu adsorbentu a molekulou chemisorbované látky [39]. Fyzikální adsorpce probíhá prostřednictvím van der Waalových sil [15, 39] ve více vrstvách [38, 39]. Fyzikální adsorpce umožňuje zvýšením teploty [38] (případně kombinací zvýšené teploty a sníženého tlaku [39]) desorpci adsorbátu v nezměněné formě. Fyzikální adsorpce je nespecifická, což znamená, že příliš nezávisí na druhu adsorbátu [38, 39].

Při adsorpci se obvykle uplatňuje kombinace fyzikální i chemické adsorpce [15]. Adsorpce azobarviv totiž probíhá prostřednictvím více mechanismů zároveň. Jedná se především o elektrostatické interakce, patrové interakce, vodíkové vazby, van der Waalovy síly, iontovou výměnu a povrchovou komplexaci [36, 40]. Schéma adsorpčních mechanismů je zobrazeno na obrázku 7.

Výhodou aplikace adsorpce k čištění odpadních vod obsahujících azobarviva je odolnost procesu vůči toxickým látkám [8], jednoduchá konstrukce i obsluha [8, 15, 16, 37] a také poměrně široká škála barviv, které lze tímto procesem odstranit [16]. Některé sorbenty lze po

desorpci adsorbované látky používat opakovaně [15, 27], obvykle je však proces desorpce poměrně neekonomický a také dochází k snižování adsorpční kapacity adsorbentu [27].

Dobře známým adsorbentem s vysokou sorpční schopností pro azobarviva je aktivní uhlí [8, 27, 34]. Lze jej vyrábět především z materiálů s vysokým obsahem uhlíku, jako je například dřevěné uhlí, rašelina, skořápky ořechů, dřevo, hnědé uhlí, ropný koks nebo černé uhlí [28]. Cena aktivního uhlí však bývá poměrně vysoká [8, 27, 34, 41], proto jsou v posledních letech stále více zkoumány různé nízkonákladové adsorbenty [8, 27, 41]. Mezi ně patří například přírodní materiály (dřevní štěrka, [8] jílové materiály [27, 37]), zemědělské odpady (slupky z plodin i odpad z chovu zemědělských zvířat), bioadsorbenty z živé či mrtvé biomasy nebo odpadní materiály (kaly z procesu koagulace) [8, 28]. Tyto alternativní adsorbenty lze aplikovat buď v původní či modifikované formě [27]. Lze využít například pyrolýzu dřevní štěrky [28], bambusu [8, 34], rostlinných zbytků, slámy [28, 37] nebo i pryže z pneumatik [8].



Obrázek 7 – Schéma adsorpčního procesu a adsorpčního mechanismu barviv (upraveno [36])

### 3.1.1 Biochar

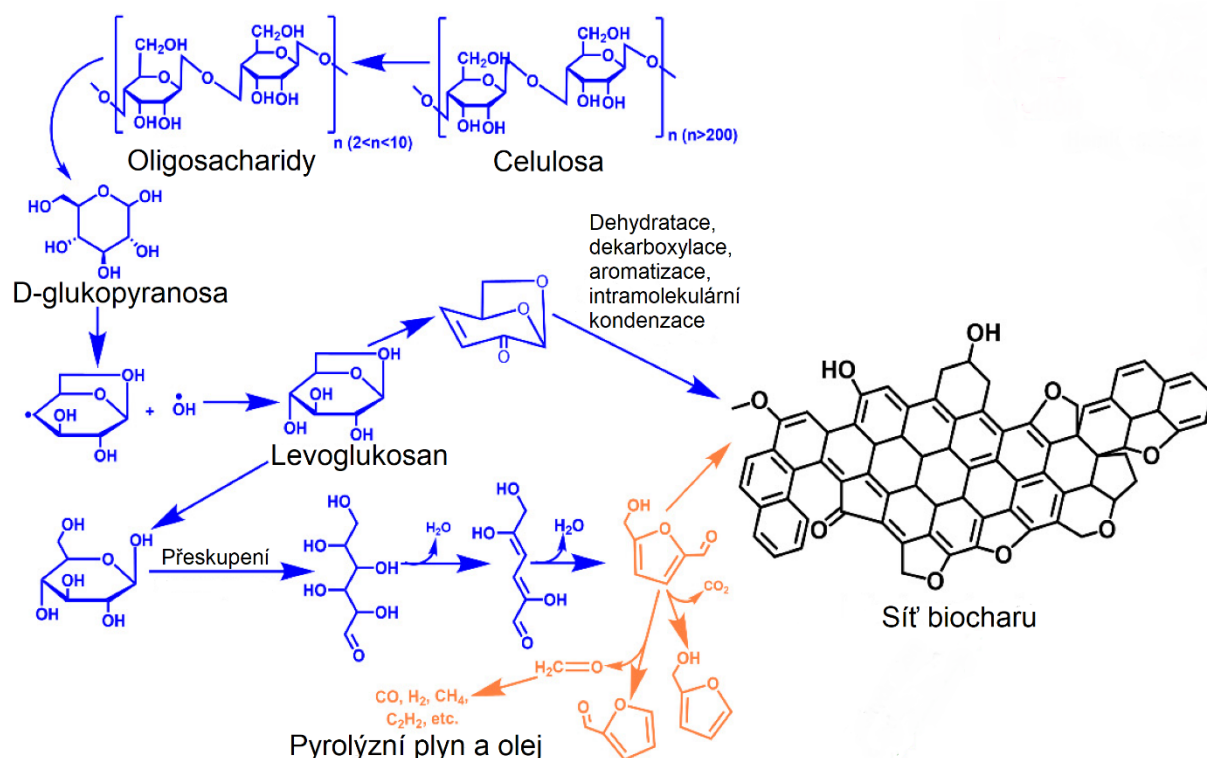
Biochar je uhlíkatá organická hmota [36, 41, 42, 43], vlastnostmi podobná aktivnímu uhlí [41], která se získává pyrolýzou biomasy [36, 42, 43]. Biochar lze použít jako adsorbent, ale lze jej využít i jako nosič pro katalyzátory [36,40], jako katalyzátor [36] či kompozitní katalyzátor využívaný pro degradaci barviv pomocí pokročilých oxidačních procesů nebo biodegradace [40]. Lze jej také použít pro obohacování půd [36].

K jeho výrobě lze využívat suroviny, které jsou dobře dostupné pro danou oblast [34, 37] (například sláma, kokosové skořápky [37]). Lze využít i různou odpadní biomasu [34, 40, 43] (například odpadní materiály ze zemědělství a lesnictví [40]), což zajišťuje poměrně nízkou cenu těchto sorbentů [34, 40]. Vlastnosti biocharu jsou ovlivňovány volbou výchozího materiálu [34, 36, 37], jeho zpracováním před pyrolýzou [40] i podmínkami samotné pyrolýzy [36].

Surovina je před pyrolýzou upravena čištěním, sušením a rozemletím suroviny [40]. Pyrolýza obvykle probíhá v reaktoru při teplotě kolem 500 °C [34, 36, 42, 44], ale zvolená teplota pyrolýzy se odvíjí především od složení pyrolyzovaného materiálu. Goswami a kol. [36] uvádí, že ideální fyzikální struktury biocharu lze docílit zvolením teploty pyrolýzy v bodě, ve kterém již dochází k deformaci materiálu. Tepelný rozklad organických materiálů začíná při teplotách vyšších než 120 °C (například hemicelulosa se rozkládá při teplotách 200-260 °C, celulosa při teplotách 240-350 °C a lignin při 280-500 °C). Při pyrolýze vzniká kromě tuhého zbytku (v tomto případě biocharu) i pyrolýzní plyn a pyrolýzní olej, které lze dále využít k produkci energie. Jestliže je prováděna pomalá pyrolýza, je dosahováno vysokého výtěžku biocharu. Při rychlé pyrolýze naopak převažuje produkce pyrolýzního plynu a oleje [36]. Na obrázku 8 je zobrazen vznik biocharu z celulosy.

Pro získání vyšší adsorpční kapacity [36, 40, 42, 43] nebo specifičnosti [40] lze biochar vhodným způsobem modifikovat nebo aktivovat [36, 40, 42, 43]. Modifikací lze docílit i zvýšení schopnosti biocharu adsorbovat kationty [36, 42], kterou má neupravený biochar ve srovnání s aktivním uhlím nízkou [42]. Modifikace biocharu lze docílit chemickými [36, 40, 42, 43], fyzikálními [36, 40, 42] nebo magnetickými [36, 41, 42] modifikačními metodami. Příkladem může být chemická modifikace oxidací biocharu pomocí peroxidu vodíku [42] nebo fyzikální aktivace biocharu intenzivním kontaktem s vodní parou nebo inertním plynem [36].

Po adsorpci azobarviv lze biochar regenerovat a použít opakovaně [40, 41, 45]. Sutar a kol. [40] uvedli možnost regenerace biocharu pomocí tepelného nebo mikrovlnného záření nebo pomocí použití rozpouštědla. Tepelná regenerace byla obvykle účinně prováděna ve třech cyklech adsorpce-desorpce pomocí vysokotlakého parního regenerátoru [40, 45]. Mikrovlnná regenerace se také ukázala jako účinná, ale je stále testována pouze v laboratorních podmínkách a v současné době není ve velkém měřítku používána. Regenerace rozpouštědlem byla také prováděna s vysokou účinností ve třech cyklech adsorpce-eluce [40].



Obrázek 8 – Produkce biocharu z celulosy (upraveno [36])

Účinnost adsorpce azobarviv na biochar je závislá na mnoha faktorech, z nichž většina byla jmenována již v kapitole 3.1 [36, 37, 45]. Singh a kol. [37] pozorovali snižující se účinnost adsorpce aniontového barviva Remazol brilliant blue R na biochar s rostoucím pH roztoku. Při nízkém pH se zásadité funkční skupiny biocharu stávají protonovanými a kladně nabitými, což podporuje adsorpci aniontů [36, 37]. Naopak Guo a kol. [45] pozorovali zvyšující se účinnost adsorpce barviva methylenové modři (kationtové barvivo) na biochar s rostoucím pH roztoku. Se zvyšujícím se pH klesá množství kladně nabitých míst se, čímž se zvyšuje adsorpce uvedeného barviva [36].

Velké množství studií ověřujících adsorpci barviv na biochar je prováděna pouze na modelových roztocích barviv. Při použití adsorpce barviv na biochar z reálných odpadních vod

lze narazit na jisté potíže [40]. Snížení účinnosti odstranění barviv z reálných odpadních vod adsorpcí na biochar může souviset jednak se zaplněním aktivních míst biocharu jinými kontaminanty [37, 40], ale vliv na účinnost odstranění barviv může mít i vysoký obsah anorganických solí [40, 45]. Přítomnost anorganických solí totiž způsobuje zvýšení iontové síly v roztoku.

Singh a kol. [37] uvedli, že zvýšení iontové síly vede k snížení adsorpční kapacity biocharu. Proto lze očekávat zhoršení účinnosti čištění reálných odpadních vod obsahujících azobarviva oproti experimentům prováděným s modelovými roztoky, protože přítomností vyšších obsahů anorganických solí dojde ke zvýšení iontové síly [37, 45]. Guo a kol. [45] taktéž ověřili vliv iontové síly na adsorpci barviva na biochar a zjistili, že při vyšších ověřovaných koncentracích (0,1 mol/l NaCl) anorganické soli docházelo k oslabení elektrostatické interakce mezi barvivem a biocharem a v důsledku toho byla zjištěna snížená účinnost adsorpce. Pro srovnání je dle patentu KR101010290B1 [11] při separaci azobarviva Reactive black 8 vysolením z roztoku přidáno 10-15 hm.% anorganické soli, což řádově odpovídá koncentraci jednotek mol/l a lze tedy předpokládat ovlivnění účinnosti adsorpce na biochar.

## **3.2 Iontová výměna**

Iontová výměna spočívá ve výměně iontů vázaných na iontoměničích za ionty obsažené v roztoku [46-48]. Iontoměničem může být jakýkoli materiál, který má schopnost přijímat ionty z roztoku a zároveň uvolňovat chemicky ekvivalentní počet iontů do téhož roztoku [46, 49]. Iontová výměna je v podstatě konkrétním mechanismem adsorpce, proto lze i iontoměniče označovat jako adsorbenty [47, 50, 51].

Z výše uvedené definice iontové výměny vyplývá, že k odstranění barviv pomocí procesu iontové výměny je třeba aby odstraňovaná barviva vystupovala v roztoku jako kationty nebo anionty [47]. Pro odstranění aniontových barviv, jako je například Ostazinová čerň HN-Cr (Reactive black 8) testovaná v rámci této práce, lze použít anex (anionvýměnný ionex). Na druhou stranu pro odstraňování kationtového barviva, jakým je například methylenová modř, lze aplikovat katex (kationvýměnný ionex) [13, 47, 48]. Katexy obsahují záporně nabitě funkční skupiny, jako je například benzoátová skupina, sulfoskupina, karboxyskupina nebo fosfatoskupina. Anexy obsahují kationtové funkční skupiny, jako je aminoskupina, fosfinová nebo sulfidová skupina [48].

Schopnost iontoměničů odstraňovat barvivo závisí na interakcích mezi ionexem a barvivem. Čím více aniontových skupin bude obsahovat barvivo, tím větší bude přitažlivost mezi tímto barvivem a anionvýměnným iontoměničem. Pokud však toto barvivo obsahuje i kationtové substituční skupiny (aminové nebo amidové), bude to mít vliv na iontovou přitažlivost barviva a iontoměniče [47].

Iontoměniče mohou být přírodního i syntetického původu [8, 13, 46, 47]. Patří mezi ně iontovýměnné pryskyřice [16, 46, 47], jílové materiály [8, 35, 46, 47, 51, 52], syntetické kapalné iontoměniče (iontové kapaliny), iontoměničové membrány [46], ale i polymery rostlinného nebo živočišného původu, jako je celulosa [46, 47], chitosan [13, 47, 54, 53], dextran nebo deriváty agarosy [46].

### **3.2.1 Iontovýměnné pryskyřice**

Iontovýměnné pryskyřice patří k nejznámějším iontoměničům [47]. Jedná se o pevné polymery [47, 50, 53], které jsou obvykle používány ve formě granulí nebo kuliček [53, 54]. Iontovýměnné pryskyřice stejně jako jiné iontoměniče obsahují různé funkční skupiny, které mají schopnost vázat ionty opačného náboje. Podle náboje vyměňovaného iontu jsou rozlišovány katexové a anexové pryskyřice [47, 53], ale existují i bipolymerní pryskyřice, které mohou měnit anionty i kationty [50, 55].

Iontovýměnné pryskyřice se vyznačují vysokou selektivitou pro barviva různých typů [51]. Kvůli vysoké specifičnosti však obvykle nejsou účinné pro širokou škálu barviv [47, 56, 57]. Mohou odstraňovat kationtová i aniontová barviva [56], ale dle Wawrkiewicz [51] našlo největší uplatnění použití slabě bazických nebo silně bazických anexů pro odstranění aniontových barviv. Výhodou iontovýměnných pryskyřic pro použití k odstranění barviv je snadná regenerace těchto adsorbentů [47, 56, 57], vyloučená ztráta adsorbentu [56] a také se s nimi dobře manipuluje [47, 56, 57]. Použití iontovýměnných pryskyřic k odstraňování barviv však není příliš rozšířené [56] zejména kvůli vysoké pořizovací ceně iontovýměnných pryskyřic [47, 53, 56] a jejich neúčinnosti pro odstraňování široké škály barviv. Mezi další nevýhody patří zanášení adsorbentu nečistotami [56] a problém s jejich likvidací po skončení jejich životnosti [47].



### **3.2.2 Polymerní materiály rostlinného nebo živočišného původu**

K iontové výměně lze využít i polymerní materiály rostlinného nebo živočišného původu. Mezi využitelné materiály rostlinného původu patří například celulóza, hemicelulóza a lignin, kterými jsou tvořeny rostlinné materiály, takže k získávání těchto polymerů by mohl potenciálně sloužit zemědělský odpad. Tyto rostlinné polymery jsou slabě aniontové povahy [47]. Mezi využitelné materiály živočišného původu patří například chitosan, který lze získat deacetylací chitinu [47, 51], jež je součástí organismů. Získávání chitosanu by tak mohlo představovat možnost využití odpadu z mořského průmyslu [47]. Chitosan je kationtové povahy, a proto se zdá vhodný k odstraňování aniontových barviv [47, 53]. Interakcí chitosanu s aniontovým barvivem dochází k tvorbě iontových vazeb mezi sulfoskupinami barviv a aminoskupinami chitosanu [47].

### **3.2.3 Jílové materiály**

Z jílových materiálů jsou jako iontoměničové adsorbenty využívány převážně jíly bohaté na železo nebo hliník. Adsorbenty jílového typu mohou být získány synteticky (vrstvené podvojně hydroxidy), ale také využitím odpadů z průmyslových výrob (červené bahno [47], jíly z čištění písků, jíly ze sklářských a slévárenských výrob [52]) nebo využitím přírodních surovin [8, 35, 52] (bentonit [8, 10, 35], křemelina) [8, 35].

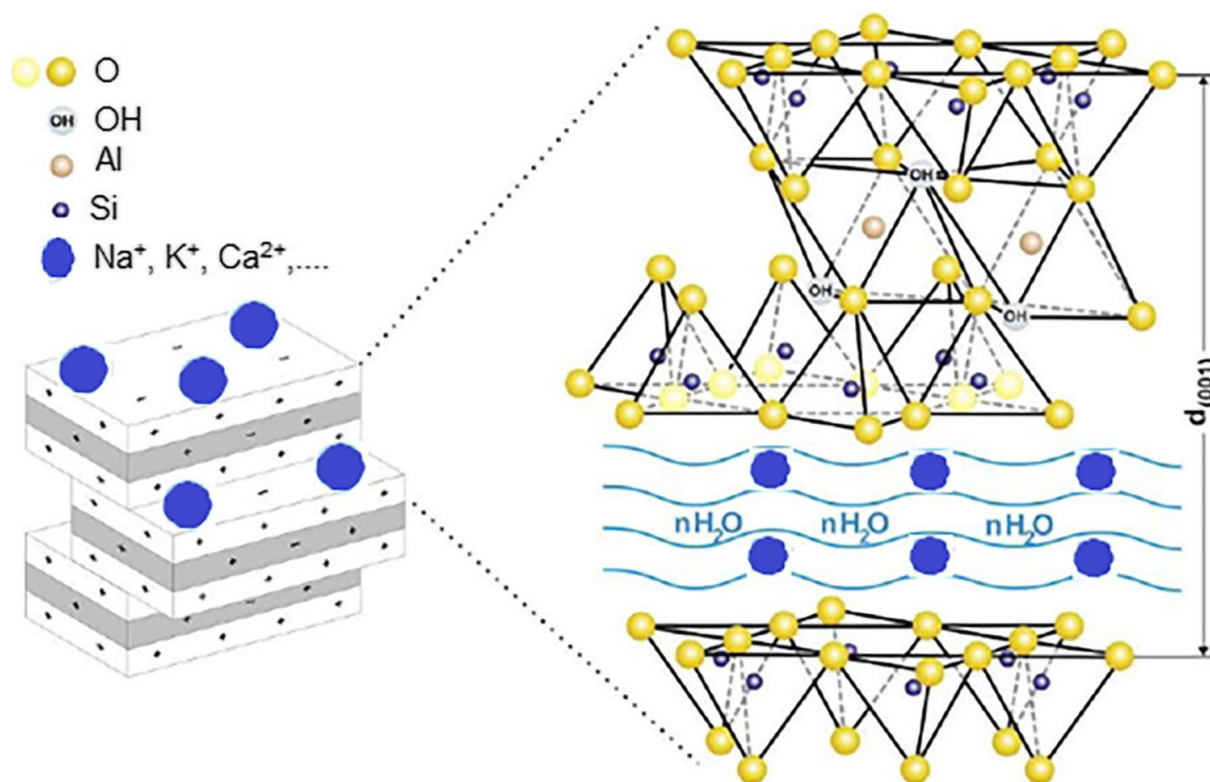
Výhodou jílových adsorbentů je především jejich nízká cena [47, 48]. Nicméně schopnost adsorbovat barvivo obvykle není srovnatelná s iontoměničovými pryskyřicemi, a proto je nelze použít samostatně pro úplnou separaci barviv z odpadní vody [47].

#### **3.2.3.1 Bentonit**

Bentonit je jílový materiál [27, 48, 52, 58], který je hojně využíván jako adsorbent pro odstraňování barviv z vod [27, 48, 58, 59]. Je oblíbený především pro svou nízkou cenu [48], velký specifický povrch [48, 59], dobrou schopnost adsorbovat kontaminanty [48, 52], obecně pro jeho přízpůsobivé vlastnosti [48] a pro vysokou kationvýměnnou schopnost [48, 59].

Bentonit se mimo funkci adsorbentu kontaminantů využívá také jako pojivo ve slévárenství, nebo stavební bentonit, ale využití nachází také v chemickém průmyslu, v zemědělství pro zadržování vody nebo jako stelivo pro kočky [52].

Bentonit se skládá z více minerálů ze skupiny smektitů [52, 59]. Obvykle jimi jsou převážně montmorillonit a beidellit [52]. Obecný vzorec bentonitu je  $R_x(H_2O)_4\{(Al_{2-x},Mg_x)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\}$ , kde R jsou vyměnitelné kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin [58]. Bentonit má stejně jako ostatní jílové materiály [52] vrstvenou strukturu [48, 52, 58, 59, 60], která se skládá z křemičitých [48, 58, 59, 60] tetraedrických listů, mezi kterými se nachází oktaedrický list [48, 52, 58, 59, 60] oxidu hlinitého [48, 58, 59, 60] (viz obrázek 9). Po navlhčení se jílová vrstvená struktura roztáhne [48, 52, 60], což má za následek vznik hydrofilního povrchu adsorbentu [48, 60]. Bentonit má na povrchu záporný náboj, což umožňuje výměnu anorganických kationtů ( $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) [48, 59, 60] za kationty organické (např. kationtová barviva). Funguje tedy jako kationvýměnný iontoměnič [48, 60].



Obrázek 9 – Struktura bentonitu [58]

Bentonity lze pro zvýšení adsorpční kapacity nebo pro změnu povrchových vlastností modifikovat [48, 59, 60]. K modifikaci lze použít chemické i fyzikální metody. Jako fyzikální modifikace se používá například termální aktivace bentonitu. Mezi chemické metody modifikace patří například kyselá aktivace pomocí anorganických či organických kyselin nebo úprava povrchově aktivními látkami [48, 60]. Úprava bentonitu pomocí povrchově aktivních kationtových látek [48, 59, 60] (obvykle kvartérních amoniových solí) [59, 60] může umožnit i účinné odstranění aniontových barviv [48, 59].

Stejně jako u jiných adsorbentů je účinnost odstranění barviv závislá na interakci barviva s adsorbentem, pH, teplotě, počáteční koncentraci barviva, dávce adsorbentu, době kontaktu a iontové síle [48, 60].

Adsorpce na bentonit, ať už přírodní či modifikovaný, probíhá více mechanismy zároveň, které zahrnují iontovou výměnu, elektrostatické interakce, hydrofobní interakce, patrové interakce nebo vodíkovou vazbu [48]. Nejvýznamnějšími adsorpčními mechanismy bentonitu jsou však iontová výměna a elektrostatické interakce [48, 60].

Adsorpce kationtových barviv na bentonit obvykle klesá s klesajícím pH v důsledku konkurence  $H^+$  iontů s ionty barviv a také dochází k poklesu negativního náboje na povrchu bentonitu. Klesající pH má však pozitivní vliv na adsorpci aniontových barviv na bentonit [48].

Bentonit lze po adsorpci regenerovat [48, 59]. K regeneraci jsou však nejvhodnější bentonitové kompozitní kuličky nebo hydrogely [48]. Obvykle se používá regenerace extrakcí rozpouštědlem, při které je použita anorganická kyselina, alkohol [48, 59], aceton nebo destilovaná voda [48]. Zhu a kol. [59] provedli regeneraci bentonitu modifikovaného cetyltrimethylamonium bromidem, a to až ve třech cyklech adsorpce-eluce.

### **3.2.4 Iontové kapaliny jako kapalně iontoměniče**

Iontové kapaliny (zkratka ILs) se obvykle skládají z velkých organických kationtů a menších anorganických [62, 67] nebo organických aniontů [62, 63, 64, 66, 67]. Nesymetričnost iontů zapříčiňuje jejich kapalný stav i při teplotě okolí [62, 66, 68]. Struktura ILs jim umožňuje interagovat s organickými molekulami nebo anorganickými ionty prostřednictvím různých interakcí, jako jsou například elektrostatické interakce, iontová výměna, patrové interakce nebo vodíkové vazby [67].

Příklady běžně používaných ILs jsou zobrazeny na obrázku 10.

Lze rozlišovat čtyři skupiny ILs. Iontové kapaliny při pokojové teplotě, nízkoteplotní iontové kapaliny [64], polyiontové kapaliny a magnetické iontové kapaliny [64, 67].

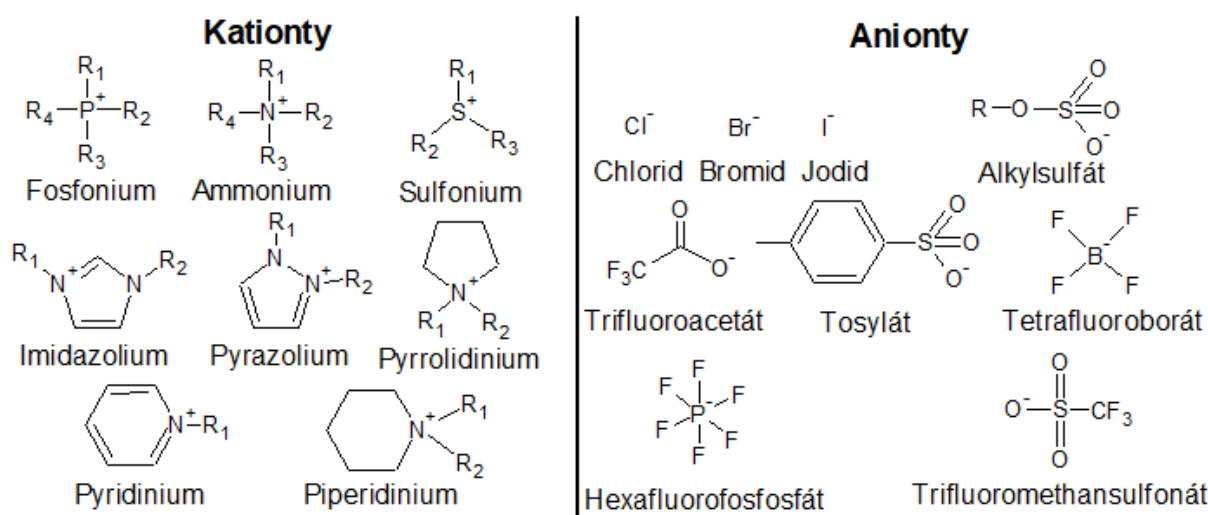
Iontové kapaliny při pokojové teplotě (zkratka RTILs z angl. „room temperature ionic liquids“) jsou organické soli, které se nacházejí v kapalném stavu při teplotě okolí. Jako RTILs obvykle bývají označovány ILs, které jsou kapalné při teplotě pod  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [61, 63, 68, 69]. Tato definice RTILs však bývá v literatuře často používána nejednoznačně i jako definice obecného pojmu

iontová kapalina [62, 64, 66, 67, 68], a to zřejmě z důvodu definice zavedené v minulosti [61]. Nejčastěji se RTILs uplatňují jako rozpouštědla pro extrakce [64].

Nízkoteplotní iontové kapaliny nacházejí specifické využití v elektrochemických zařízeních pro uchovávání energie (bateriích), ve kterých mohou nahrazovat hořlavá rozpouštědla a činit tak tyto zařízení bezpečnější [64].

Polyiontové kapaliny vznikají polymerizací ILs [61] a na rozdíl od ostatních ILs se obvykle nacházejí při pokojové teplotě v pevném skupenství, čehož může být využíváno pro jejich aplikaci jako katalytických membrán nebo jako adsorbentů [64].

Magnetické iontové kapaliny vznikají začleněním paramagnetické složky do kationtu nebo aniontu IL [64, 68]. Obvykle obsahují některý z přechodných kovů nebo lanthanoidů, jako jsou například kobalt, mangan, neodym nebo gadolinium. Jejich paramagnetické vlastnosti usnadňují manipulaci s těmito ILs [64].



Obrázek 10 – Obecná struktura kationtů a aniontů ILs, kde R jsou dlouhé uhlovodíkové řetězce (kompilace z [62, 65, 66], vytvořeno v softwaru ChemSketch)

ILs mají vynikající tepelnou [61-68], chemickou [61, 63, 67] a elektrochemickou stabilitu [61, 63], jsou nehořlavé a mají nízkou tenzi par [61, 62, 63, 65, 66, 67, 68]. Při použití ILs jako rozpouštědel nebo katalyzátorů jsou obvykle dobře recyklovatelná [66]. Za velkou výhodou ILs bývá považována především možnost jednoduchého ovlivnění vlastností IL volbou kationtu a aniontu [65-68], protože vlastnosti ILs se odvíjejí především od jejich struktury [62, 66, 67, 68]. Tato vlastnost zapříčiňuje širokou oblast uplatnění ILs [61, 62, 63, 65, 66, 68]. Lze dokonce cíleně připravovat ILs, které jsou specifické vůči konkrétní látce nebo skupině látek. V literatuře lze tyto ILs nalézt pod anglickým označení

„task-specific ionic liquids“ [67, 68], které v současné době nacházejí využití především v analytické oblasti [67].

Naopak limitujícími faktory použití ILs bývá jejich vysoká cena [64-66], vysoká viskozita oproti běžným rozpouštědlům [64, 66] a také nedostatek údajů o toxicitě, biodegradabilitě a mobilitě ILs v životním prostředí [66, 67].

Jak již vyplývá z předchozích odstavců, použití ILs je možné v mnoha oblastech [61-68]. Uplatňují se jako rozpouštědla (tzv. „zelená rozpouštědla“) [61, 62, 64, 65, 66, 68], elektrolyty do baterií [61, 64, 66, 68], katalyzátory pro syntézy [61, 63, 66, 68] nebo reakční média pro biotransformace [61, 64, 66]. Lze je využít také k absorpci plynů (především CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>) [61, 64], elektrolytickému zušlechťování kovů, elektrosyntéze [61, 68] nebo k extrakci či separaci látek [61, 63, 68], s čímž souvisí i jejich využití v plynové [61, 68] nebo kapalinové chromatografii [61]. V současné době je zkoumána možnost využití ILs pro čištění průmyslových odpadních vod znečištěných kovy nebo organickými látkami, jako jsou například barviva, léčiva nebo pesticidy [62, 64, 65, 68]. Dle Isosaari a kol. [65] však v současné době ještě nejsou dostupné žádné pilotní studie, které by naznačovaly, zda jsou metody použití ILs pro čištění odpadních vod aplikovatelné i v průmyslovém měřítku. Jako nejnadějnější pro čištění odpadních vod se dle Gouthama a kol. [64] zdají RTILs.

Použití ILs pro odstranění barviv z kontaminovaných vod je zkoumáno v procesech, jako je extrakce (s použitím IL jako extrakčního činidla) [64, 65, 66, 68], využití kapalných membrán [64, 65, 68, 70] nebo adsorpce na pevný adsorbent modifikovaný IL [62, 64, 65, 66, 51].

Li a kol. [71, 72] zkoumali odstranění aniontových barviv pomocí extrakce z vodného roztoku s použitím RTIL (1-butyl-3-methylimidazoliumhexafluorofosfátu) jako extrakčního činidla. Zjistili, že aniontová barviva lze úspěšně extrahovat z vodné fáze a že k extrakci dochází především prostřednictvím mechanismu aniontové výměny.

Ali a kol. [73, 74] prokázali úspěšné odstranění kationtových barviv aplikací RTIL (1-butyl-3-methylimidazoliumhexafluorofosfátu), pomocí které došlo k vysrážení kationtových barviv. Zajímavostí bylo, že se zvyšující se koncentrací RTIL ve směsi docházelo k rozpouštění barviv a bylo tak dosahováno nižší účinnosti odstranění barviva [74].

Weidlich a kol. [75] prokázali vznik nerozpustných iontových párů anionu barviva a tetraalkylamoniového kationu. Nerozpustné iontové páry vznikly prostřednictvím iontové výměny aniontových barviv s kvarterními amoniovými solemi.

Jak již bylo zmíněno výše, ILs lze využít i pro přípravu modifikovaných adsorbentů. Může být využita příprava kompozitních adsorbentů obsahujících ILs nebo impregnace adsorbentů pomocí ILs [48, 59, 60, 62].

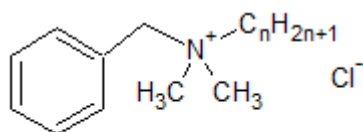
Modifikovaným adsorbentem může být například  $\text{SiO}_2$ , bentonit, kaolin nebo oxid grafenu. Tyto modifikované adsorbenty mají vyšší adsorpční kapacitu než před modifikací a také může dojít ke změně povrchových vlastností adsorbentu, jako je například změna povrchového náboje bentonitu [48, 59].

Lze připravit také kompozitní adsorbenty obsahující ILs. Pro snadnější separaci adsorbentů mohou být připraveny kompozitní částice, které lze ze směsi oddělit magneticky. Obvykle se jedná o magnetické částice, jejichž povrch je modifikován pomocí IL [62].

V experimentální části této diplomové práce byly používány dvě ILs. Jedná se o kvartérní amoniové soli benzalkonium chlorid a Aliquat 336, které budou v následujících podkapitolách stručně představeny.

### 3.2.4.1 Benzalkonium chlorid

Benzalkonium chlorid (zkratka BAC) jiným názvem alkyldimethylbenzylamonium chlorid (viz obrázek 11) je ve vodě dobře rozpustná sloučenina [76] o průměrné molární hmotnosti 348,4 g/mol [75].



$n=8, 10, 12, 14, 16, 18$

Obrázek 11 – Benzalkonium chlorid (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

BAC je považován za širokospektrální biocid. Pro své desinfekční účinky je běžně používanou látkou v medicíně, ať už k desinfekci lékařských nástrojů [77] nebo jako bakteriostatická přísada v lécích [76, 77], desinfekcích a také se používá ke konzervaci dioptrických čoček [76]. Je běžně používán i přesto, že byly prokázány jeho toxické účinky i při nízkých koncentracích [78, 79].

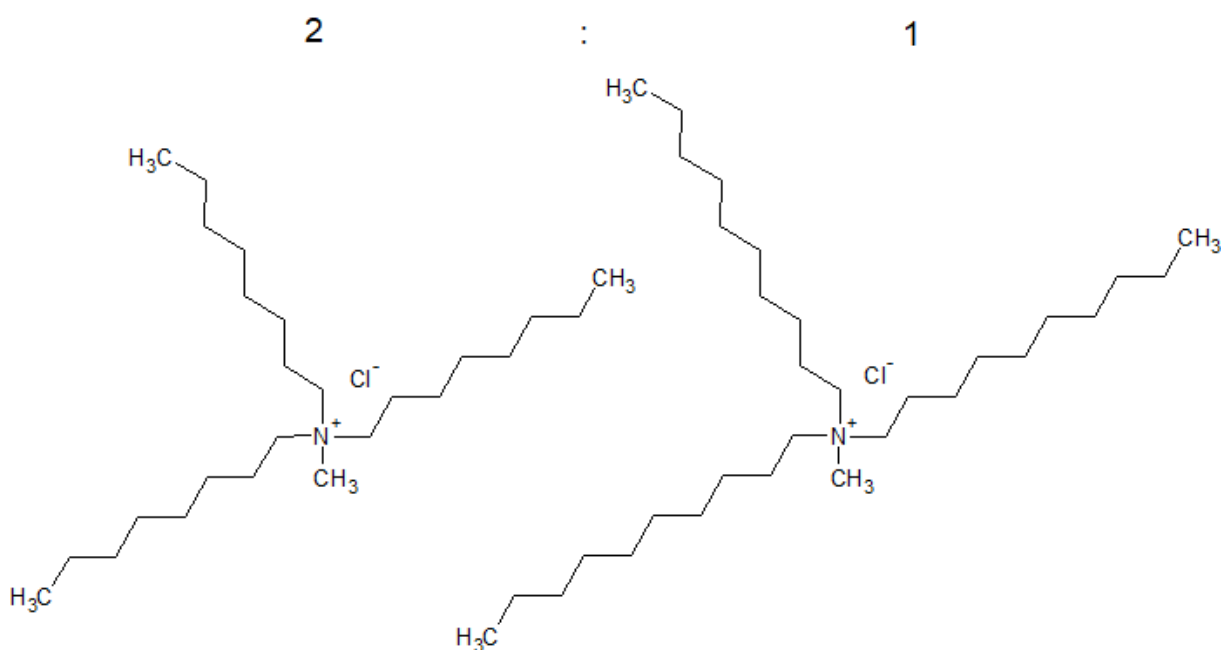
Dokonce byla zkoumána schopnost benzalkonium chloridu odstraňovat polutanty z kontaminovaných vod [80, 81]. Například Mahmoodi a kol. [81] použili BAC k modifikaci montmorillonitu a následně studovali účinnost odstranění aniontového barviva Reactive red 120 z kontaminované vody. Adsorpce na modifikovaný montmorillonit byla úspěšnější než před jeho modifikací. Bylo také zjištěno, že adsorpce barviva dosahuje lepších výsledků při pH 6 než při pH vyšším [81].

Astuti a kol. [80] modifikovali pomocí BAC povrch zeolitu. Takto modifikovaným zeolitem bylo odstraňováno aniontové barvivo Congo red z modelového roztoku. Účinnost odstranění barviva vzrůstala s množstvím BAC použitým k modifikaci zeolitu [80].

Práce Weidlicha a kol. [75] zmíněná výše v kapitole 3.2.4 ověřila mimo jiné i použití benzalkonium chloridu, pomocí kterého došlo k vysrážení iontového páru aniontového barviva a kationtu iontové kapaliny.

### 3.2.4.2 Aliquat 336

Aliquat 336 (zkratka A336) neboli trikaprylmethylamonium chlorid je směsí methyltrioktylamonium chloridu a methyltridecilamonium chloridu v poměru 2:1 (viz obrázek 12). Molární hmotnost A336 bývá uváděna 404 g/mol, ale dle Mikkoly a kol. [69] odpovídá spíše 432 g/mol.



Obrázek 12 – Aliquat 336 (vytvořeno v softwaru ChemSketch)

A336 lze používat jako rozpouštědlo pro mnohé aplikace [69], jako katalyzátor fázového přenosu nebo při galvanickém pokovování k recyklaci šestimocného chromu pomocí extrakce [82]. A336 byl, stejně jako BAC, testován pro využití k odstraňování polutantů z kontaminovaných vod [62, 83].

Například Rahman a kol. [83] použili A336 jako extrakční činidlo, které za spolupůsobení di-(2-ethylhexyl)fosforové kyseliny poskytovalo až 90% odstranění barviva Remazol orange 3R.

A336 je často zmiňovaný v souvislosti s jeho použitím jako součásti kapalných membrán [68, 70, 84]. Benabela a kol. [84] využili A336 k jako součást emulzní kapalné membrány. Emulzní kapalná membrána se skládala z petroleje, Tritonu X-45, Aliquatu 336 a kyseliny sírové. Aplikací této emulzní kapalné membrány byla pozorována 98% účinnost odstranění barviva Acid red 18.

Rajbari a kol. [85] použili A336 k přípravě kompozitních kuliček chitosanu, čímž získali modifikovaný adsorbent. Tento adsorbent aplikovali k odstranění aniontových azobarviv methyloranže a Alizarinu. Pro methyloranž byla zjištěna adsorpční kapacita 42,55 mg/g a pro Alizarin 126,58 mg/g.



## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4 SRÁŽENÍ OSTAZINOVÉ ČERNI HN-Cr POMOCÍ IONTOVÝCH KAPALIN

#### 4.1 Použité chemikálie a materiály

- Ostazinová černě HN-Cr (Synthesia a.s.),  $M_r = 1274,86$  g/mol
- Reálné vody z výroby OČ, filtráty získané po separaci barviva (Synthesia a.s.)
- 50% vodný roztok benzalkonium chloridu (Sigma-Aldrich s.r.o), průměrná  $M_r = 348,4$  g/mol
- Aliquat 336 (Sigma-Aldrich s.r.o), průměrná  $M_r = 432$  g/mol
- Biochar (ÚCHP), specifikace viz příloha A
- Bentonit, hnědý ultra (Most)
- Pyrolyzát z pneumatik (Enreta s.r.o.)
- CHSK<sub>Cr</sub> květové testy o různých rozsazích (HACH)
- Hydroxid sodný šupinkový technický (Penta)
- Polyvinylalkohol 87-89% (Helago)

#### 4.2 Laboratorní potřeby a sklo

- Starfish nástavec
- Kulaté baňky
- Běžné laboratorní nádobí (Erlenmeyerovy baňky, nálevky, skleněné pipety atd.)
- Filtrační papír

#### 4.3 Přístroje a zařízení

- Spektrofotometr, Hach DR1900
- Spektrofotometr, Hach DR2800
- Mineralizátor, Merck
- Mineralizátor, Spectroquant TR 320
- Váha, Kern EW
- Elektromagnetické míchadlo, Heidolph
- Multi X 2500 AOX analyzátor, Analytic Jen Co.

## 4.4 Metody použité k analýze zkoumaných látek

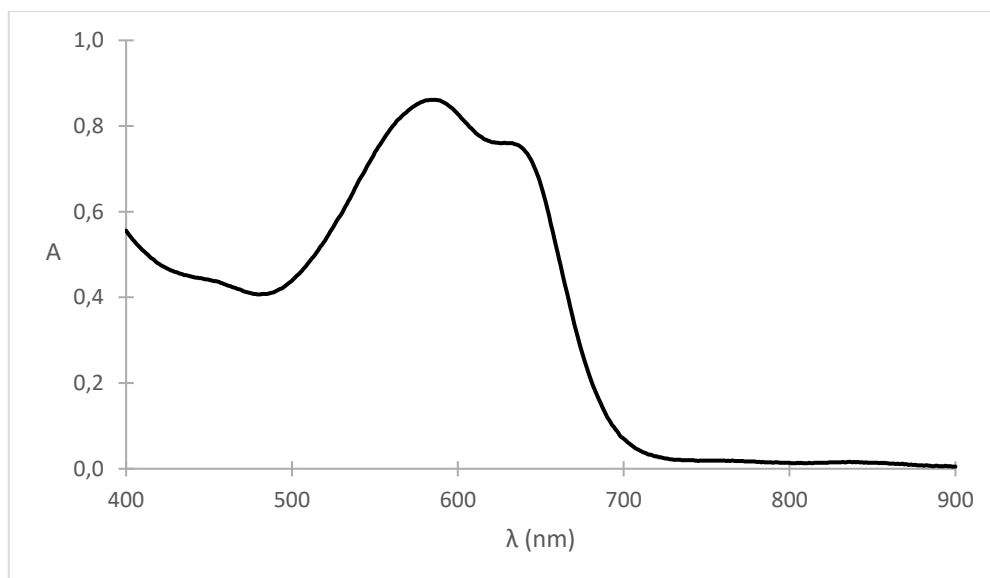
### 4.4.1 Stanovení barevnosti pomocí spektrofotometrie

Odbarvování roztoku a s tím související snížení koncentrace barviva bylo sledováno pomocí spektrofotometrie v oblasti viditelného spektra s použitím spektrofotometru Hach DR1900 a Hach DR2800.

Spektrofotometrie je založena na stanovení absorpce určité vlnové délky měřeným roztokem. Ze zdroje záření je vybrána určitá vlnová délka pomocí monochromátoru (filtru pro výběr vlnové délky), paprsek o určité vlnové délce prochází měřeným roztokem a dojde k pohlcení části paprsku roztokem. Paprsek následně dopadá na detektor a dojde k vyhodnocení signálu. Absorbance měřeného roztoku je stanovena proti referentnímu roztoku.

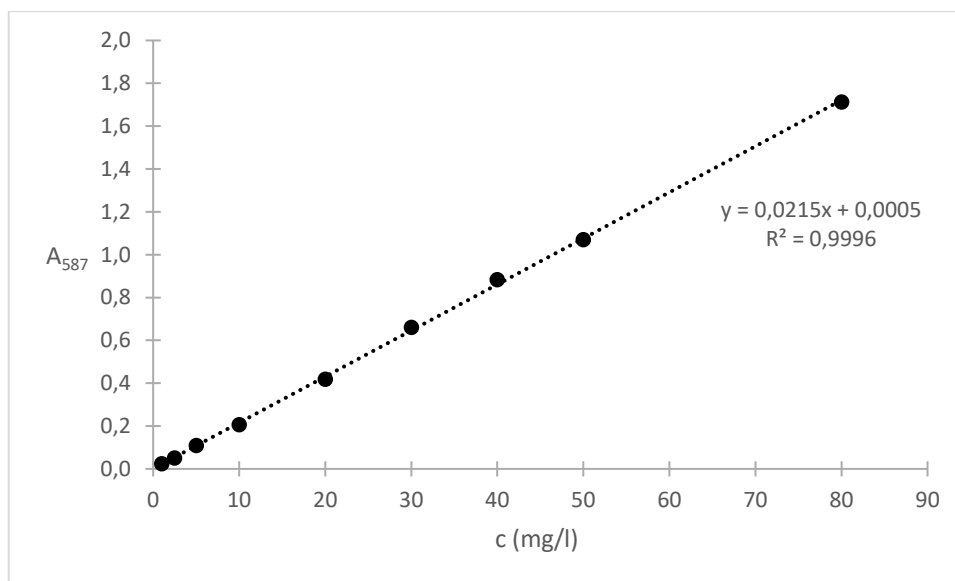
Bylo proměřeno absorpční spektrum (obrázek 13) vodného roztoku Ostazinové černi HN-Cr (zkratka OČ). Absorpční maximum bylo získáno při vlnové délce 587 nm. Proto byla absorbance sledovaného barviva měřena při této vlnové délce. Účinnost poklesu barevnosti byla vypočtena pomocí rovnice 2, kde  $A_1$  je absorbance po úpravě roztoku a  $A_0$  je absorbance výchozího roztoku.

$$\eta_A = 100 - \left( \left( \frac{A_1}{A_0} \right) \cdot 100 \right) \quad (2)$$



Obrázek 13 – Graf absorpčního spektra OČ

Nakonec byla ověřena linearita odezvy spektrofotometru v závislosti na změně koncentrace sledovaného barviva v roztoku proměřením kalibrační řady. Ze získaných dat byla sestrojena kalibrační přímka, která je zobrazena na obrázku 14.



Obrázek 14 – Graf kalibrační přímky OČ

#### 4.4.2 Vyhodnocení $CHSK_{Cr}$ s použitím kyvetových testů

Ke stanovení  $CHSK_{Cr}$  byly použity kyvetové testy od společnosti HACH, ve kterých jsou již obsaženy potřebné chemikálie pro stanovení  $CHSK_{Cr}$  v určitém rozsahu hodnot.

Principem této metody je oxidace všech organických látek přítomných v roztoku pomocí směsi dichromanu a koncentrované kyseliny sírové (lze říci kyseliny chromsírové) za přítomnosti síranu stříbrného jako katalyzátoru během 2 hodinového zahřevu v mineralizátoru při 148 °C. Díky změně oxidačního stavu chromu dochází k barevné změně. Proto lze hodnotu  $CHSK_{Cr}$  vyhodnotit spektrofotometricky z úbytku žlutého zbarvení roztoku. Stanovení je rušeno přítomností chloridů, železnatých iontů, dusitanů a sulfanem. K maskování chloridů se používá síran rtuťnatý [87].

Do kyvety bylo přidáno stanovené množství vzorku (dle návodu konkrétního CHSK testu), kyveta byla uzavřena, řádně protřepána a umístěna do mineralizátoru vytemperovaném na 148 °C. Tato teplota byla udržována po dobu 2 hodin a po zchladnutí kyvety na pokojovou teplotu byla spektrofotometricky vyhodnocena hodnota  $CHSK_{Cr}$ . Účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$  byla vypočtena pomocí rovnice 3, kde  $CHSK_1$  je hodnota  $CHSK_{Cr}$  po úpravě roztoku a  $CHSK_0$  je hodnota  $CHSK_{Cr}$  výchozího roztoku.

$$\eta_{CHSK} = 100 - \left( \left( \frac{CHSK_1}{CHSK_0} \right) \cdot 100 \right) \quad (3)$$

#### 4.4.3 Stanovení parametru AOX

Pro stanovení parametru AOX se nejprve provádí hodinová adsorpce látek obsažených v okyseleném stanovovaném roztoku na aktivní uhlí. Poté je provedena filtrace a propláchnutí aktivního uhlí roztokem NaNO<sub>3</sub> (odstranění anorganických halogenidů). Poté je aktivní uhlí spáleno při 950 °C v proudu kyslíku a dojde k uvolnění HCl, HBr a HI, které jsou argentometricky stanoveny pomocí mikrocoulometru. Výsledek je uváděn v přepočtu na množství chloridů.

Účinnost poklesu parametru AOX byla vypočtena pomocí rovnice 4, kde AOX<sub>1</sub> je hodnota parametru AOX po úpravě roztoku a AOX<sub>0</sub> je hodnota parametru AOX výchozího roztoku.

$$\eta_{AOX} = 100 - \left( \left( \frac{AOX_1}{AOX_0} \right) \cdot 100 \right) \quad (4)$$

#### 4.5 Příprava modelového roztoku

Modelový roztok barviva OČ o koncentraci 1 g/l byl připraven rozpuštěním 1 g barviva v 1 litru destilované vody. Směs barviva a vody byla míchána na elektromagnetickém míchadle až do úplného rozpuštění a poté byla uzavřena v zásobní lahvi. Pro každý modelový roztok byla změřena hodnota CHSK<sub>Cr</sub> a před každým experimentem byla změřena absorbance modelového roztoku.

#### 4.6 Experimenty s modelovým roztokem Ostazinové černi HN-Cr

Experimenty v kapitolách 4.6.1 a 4.6.2 byly prováděny stejným postupem. A to mícháním směsí předložených v kulatých baňkách upevněných na Starfish nástavci, který byl umístěn na magnetickém míchadle. Do kulaté baňky byla nejprve předložena IL (v některých případech kombinace obou ILs – 50% BAC+A336) a bylo přidáno určité množství modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l. Směsi byly míchány. V některých experimentech bylo po 5 minutách přidáno určité množství alternativního sorbentu (případně kombinace sorbentů). Násady ILs, alternativních sorbentů i objemy modelového roztoku pro konkrétní experimenty jsou uvedeny v tabulkách 2, 3 a 4.

Po 30 minutách míchání byly směsi zfiltrvány přes skládaný filtr a byly změřeny absorbance získaných filtrátů a hodnoty  $CHSK_{Cr}$ . Jestliže byly získané filtráty příliš tmavé, byly pro účely měření absorbance vhodně zředěny tak, aby získaná hodnota absorbance nebyla vyšší než 1. Ze získaných hodnot byla vypočtena účinnost odbarvení roztoku a pokles hodnoty  $CHSK_{Cr}$ . Jelikož ve všech experimentech nebylo vždy používáno stejné množství modelového roztoku, byly násady iontových kapalin i alternativních sorbentů v této kapitole přepočteny na koncentraci iontové kapaliny nebo alternativního sorbentu v 1 l modelového roztoku. Tento krok byl proveden pro získání lepší porovnatelnosti experimentů provedených s modelovým roztokem OČ.

#### **4.6.1 Orientační experimenty s aplikací iontových kapalin**

Byly provedeny orientační experimenty s různými násadami ILs i alternativních sorbentů a s modelovým roztokem OČ o koncentraci 1 g/l pro získání dat o vlivu těchto látek na účinnost odstranění OČ. Získaná data sloužila pro následnou optimalizaci násad ILs a sorbentů za účelem maximalizace účinnosti odbarvení roztoku i poklesu  $CHSK_{Cr}$  a minimalizace nákladů (tzn. snížení použitých násad).

Byly prověřovány dvě ILs – Aliquat 366 a 50% vodný roztok benzalkonium chloridu a tři alternativní sorbenty – biochar, bentonit a pyrolyzát z pneumatik.

##### ***4.6.1.1 Aplikace 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu***

Experimenty v této podkapitole byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6 za použití 50% vodného roztoku BAC. V následujících odstavcích budou doplněny drobné odlišnosti v postupu, které nejsou popsány v kapitole 4.6 a byly provedeny pouze u některých experimentů.

Jedna směs byla připravena odlišným způsobem (2211-2), a to impregnací bentonitu pomocí 50% vodného roztoku BAC. Do baňky byl předložen bentonit a byl na něj nakapán 50% vodný roztok BAC. Poté byl přidán modelový roztok OČ o koncentraci 1 g/l.

U experimentu číslo 2202-4 a 2202-5 (50% vodný roztok BAC s přídavkem pyrolyzátu z pneumatik) nedošlo během reakce k viditelnému srážení ani k odbarvení roztoku, ale po 25násobném naředění vzorku pro účely měření absorbance došlo k viditelnému srážení, proto byly tyto naředěné vzorky zfiltrvány a teprve poté byla proměřena jejich absorbance, což mělo výrazný vliv na účinnost odbarvení roztoku.

Tabulka 2 shrnuje všechny provedené orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí 50% vodného roztoku BAC.

Tabulka 2 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku s použitím 50% vodného roztoku BAC

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočítání násady na 1 l OČ	A <sub>587</sub>	η <sub>A</sub> (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	η <sub>CHSK</sub> (%)
1810-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,2		716	
1810-1	2,3 g 50% BAC+100 ml OČ	23 g/l 50% BAC	21,1	0,60	30400	-
2510-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,2		716	
2510-1	2,3 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g biochar	23 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	14,8	30,56	22100	-
0111-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,2		926	
0111-1	1,2 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g biochar	12 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	21,2	4,62	11700	-
0111-3	2,3 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g bentonit	23 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	15,2	31,41	7330	-
2211-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,6		885	
2211-1	1,2 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g bentonit	12 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	0,065	99,71	324	63,39
2211-2	3 g bentonitu impregnovaného 1,2 g 50% BAC+100 ml OČ	30 g/l bentonit impregnovaný 12 g/l 50% BAC	0,031	99,86	848	4,18
2911-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,3		747	
2911-1	1,2 g 50% BAC+200 ml OČ+3 g bentonit	6 g/l 50% BAC+15 g/l bentonit	0,006	99,97	122	83,67
2911-2	1,6 g 50% BAC+200 ml OČ+3 g bentonit	8 g/l 50% BAC+15 g/l bentonit	0,040	99,81	256	65,73
2911-4	2 g 50% BAC+200 ml OČ+4 g bentonit	10 g/l 50% BAC+20 g/l bentonit	0,009	99,96	367	50,87
0612-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,1		980	
0612-10	1 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g bentonit	10 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	0,004	99,98	>2343	-
1312-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,7		720	
1312-1	1 g 50% BAC+100 ml OČ	10 g/l 50% BAC	23,5	-	13300	-
1312-2	1 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g biochar	10 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	17,8	17,98	8480	-
1312-3	0,6 g 50% BAC+100 ml OČ	6 g/l 50% BAC	24,9	-	8370	-
1312-4	0,6 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g biochar	6 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	14,8	31,56	2770	-
0901-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,5		739	
0901-1	0,6 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g bentonit	6 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	0,017	99,92	95,7	87,05
0901-2	0,6 g 50% BAC+100 ml OČ+1,5 g biochar	6 g/l 50% BAC+15 g/l biochar	16,1	25,00	4681	-
0901-3	0,8 g 50% BAC+100 ml OČ+3 g biochar	8 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	13,0	39,57	4121	-

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočítání násady na 1 l OČ	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
0901-4	0,8 g 50% BAC+100 ml OČ+1,5 g biochar	8 g/l 50% BAC+15 g/l biochar	19,3	10,35	7393	-
2102-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,6		759	
2102-1	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ+2 g bentonit	4 g/l 50% BAC+20 g/l bentonit	0,335	98,45	86,3	88,63
2102-2	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ+1 g bentonit	4 g/l 50% BAC+10 g/l bentonit	0,010	99,95	452	40,45
2102-3	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ+2 g biochar	4 g/l 50% BAC+20 g/l biochar	0,005	99,98	395	47,96
2102-4	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+1 g biochar	2 g/l 50% BAC+10 g/l biochar	0,044	99,79	51,3	93,24
2102-5	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50% BAC	0,190	99,12	85,1	88,79
2202-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,2		764	
2202-4	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ+2 g pyrolyzát z pneumatik	4 g/l 50% BAC+20 g/l pyrolyzát z pneumatik	0,004	99,98	>2370	-
2202-5	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ+1 g pyrolyzát z pneumatik	4 g/l 50% BAC+10 g/l pyrolyzát z pneumatik	0,000	100,0	>2341	-

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

#### 4.6.1.2 Aplikace Aliquatu 336

Experimenty v této podkapitole byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6 za použití IL A336. V následujícím odstavci je uvedena odlišnost v postupu u jednoho z provedených experimentů oproti postupu uvedeném v kapitole 4.6.

U experimentu číslo 0103-4 došlo po filtraci k srážení, proto byly filtráty znovu zfiltrovány a teprve poté byla změřena absorbance a parametr CHSK<sub>Cr</sub>.

Tabulka 3 shrnuje všechny provedené orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí A336.

Tabulka 3 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí A336

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočítání násady na 1 l OČ	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
1810-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,2		716	
1810-2	1,3 g A336+100 ml OČ	13 g/l A336	1,66	92,17	1433	-
2510-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,2		716	

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočítání násady na 1 l OČ	A <sub>587</sub>	η <sub>A</sub> (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	η <sub>CHSK</sub> (%)
2510-2	1,3 g A336+100 ml OČ+3 g biochar	13 g/l A336+30 g/l biochar	0,040	99,81	357	50,14
0111-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,2		926	
0111-2	0,6 g A336+100 ml OČ+3 g biochar	6 g/l A336+30 g/l biochar	0,040	99,82	1340	-
2211-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,6		885	
2211-3	0,6 g A336+100 ml OČ+3 g bentonit	6 g/l A336+30 g/l bentonit	0,973	95,70	397	55,14
2211-4	0,6 g A336+100 ml OČ+1 g bentonit+1 g biochar	6 g/l A336+10 g/l bentonit+10 g/l biochar	0,036	99,84	237	73,22
0612-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,1		980	
0612-1	0,6 g A336+100 ml OČ	6 g/l A336	0,240	98,92	997	-
0612-2	0,6 g A336+200 ml OČ	3 g/l A336	6,64	69,95	1189	-
0612-3	0,6 g A336+200 ml OČ+3 g biochar	3 g/l A336+15 g/l biochar	7,11	67,84	581	40,71
0612-4	0,6 g A336+200 ml OČ+1 g biochar+1 g bentonit	3 g/l A336+5 g/l biochar+5 g/l bentonit	10,2	53,92	655	33,16
0612-5	0,6 g A336+100 ml OČ+1 g biochar	6 g/l A336+10 g/l biochar	0,114	99,48	332	66,12
0612-6	1,3 g A336+100 ml OČ+3 g biochar	13 g/l A336+30 g/l biochar	0,100	99,55	354	63,88
0901-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,5		739	
0901-5	0,6 g A336+100ml OČ+1,5 g bentonit+1,5 g biochar	6 g/l A336+15 g/l bentonit+15 g/l biochar	4,14	80,74	277	62,52
0103-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,4		764	
0103-1	0,11 g A336+100 ml OČ	1,1 g/l A336	14,5	35,13	1121	-
0103-2	0,21 g A336+100 ml OČ	2,1 g/l A336	12,8	42,85	968	-
0103-3	0,51 g A336+100 ml OČ	5,1 g/l A336	7,39	66,95	1111	-
0103-4	0,71 g A336+100 ml OČ	7,1 g/l A336	0,141	99,37	438	42,67
0103-5	1 g A336+100 ml OČ	10 g/l A336	1,39	93,78	>2288	-
1403-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,9		709	
1403-1	0,4 g A336+100 ml OČ	4 g/l A336	10,3	52,97	1452	-
1403-2	0,6 g A336+100 ml OČ+1,5 g biochar	6 g/l A336+15 g/l biochar	0,076	99,65	244	65,59
1403-3	0,6 g A336+100 ml OČ+2 g biochar	6 g/l A336+20 g/l biochar	0,045	99,80	473	33,29
1403-4	0,5 g A336+100 ml OČ+1 g biochar	5 g/l A336+10 g/l biochar	0,268	98,78	699	1,41
1403-5	0,5 g A336+100 ml OČ+1,5 g biochar	5 g/l A336+15 g/l biochar	0,113	99,48	478	32,58

*A<sub>587</sub> – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění*

*η<sub>A</sub> – účinnost odbarvení roztoku*

*η<sub>CHSK</sub> – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>*



#### 4.6.1.3 Použití kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu

Experimenty v této podkapitole byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6 za použití obou prověřovaných ILs (A336 a 50% vodného roztoku BAC) dohromady.

Tabulka 4 shrnuje všechny provedené experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí kombinace A336 a 50% vodného roztoku BAC.

Tabulka 4 – Orientační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku s použitím kombinace A336 a 50% vodného roztoku BAC

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepoččet násady na 1 l OČ	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)
0612-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,1		980
0612-7	2 g 50% BAC+0,6 g A336+200 ml OČ+3 g bentonit	10 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	19,3	12,78	7521
0612-8	0,5 g 50% BAC+0,6 g A336+200 ml OČ	2,5 g/l 50% BAC+3 g/l A336	12,7	42,42	3062
0612-9	0,5g 50% BAC+0,6 g A336+200 ml OČ+3 g bentonit	2,5 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	23,6	-	8681
2911-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,3		747
2911-3	2 g 50% BAC+0,6 g A336+200 ml OČ+3 g bentonit	10 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	19,5	8,31	7820

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

#### 4.6.2 Optimalizace experimentů s aplikací 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu

Na základě dat získaných v orientačních experimentech, byla provedena optimalizace násady 50% vodného roztoku BAC a alternativních sorbentů za účelem maximalizace účinnosti odbarvení roztoku i poklesu CHSK<sub>Cr</sub> a minimalizace nákladů (tzn. snížení použitých násad).

Optimalizační experimenty byly provedeny stejným postupem jako orientační experimenty. Tento postup byl uveden v kapitole 4.6. Rychlost míchání byla ve všech optimalizačních experimentech 375 otáček za minutu. V následujících odstavcích budou doplněny drobné odlišnosti v postupu, které nejsou popsány v kapitole 4.6 a byly provedeny pouze u některých experimentů kvůli odlišnému chování získaných roztoků.

U experimentu číslo 2702-3, 2702-4 a 2702-5 došlo po 25násobném ředění vzorku pro účely měření absorbance k viditelnému srážení. K tomuto srážení zřejmě dochází kvůli poklesu koncentrace BAC v roztoku, který v přebytku může zapříčínovat rozpouštění sraženin barviva

s BAC. Proto byl pro všechny vzorky z řady 2702 volen stejný postup zpracování před měřením absorbance. Vzorky byly 25krát zředěny a následně zfiltrovány. Poté byla proměřena jejich absorbance.

U experimentu číslo 0603-7 došlo ke srážení po filtraci, proto byly filtráty znovu zfiltrovány a až poté byla změřena absorbance a  $CHSK_{Cr}$ .

Tabulka 5 shrnuje všechny provedené optimalizační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí 50% vodného roztoku BAC.

Tabulka 5 – Optimalizační experimenty zabývající se odstraněním OČ z modelového roztoku pomocí aplikace 50% vodného roztoku BAC

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepoččet násady na 1 l OČ	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2702-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,0		764	
2702-1	0,1 g 50% BAC+100 ml OČ	1 g/l 50 % BAC	14,6	33,90	1307	-
2702-2	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50 % BAC	0,417	98,11	199	73,95
2702-3	0,3 g 50% BAC+100 ml OČ	3 g/l 50 % BAC	0,933	95,76	>2340	-
2702-4	0,4 g 50% BAC+100 ml OČ	4 g/l 50 % BAC	0,133	99,39	>2339	-
2702-5	0,5 g 50% BAC+100 ml OČ	5 g/l 50 % BAC	10,5	52,29	>2303	-
0603-01	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,4		764	
0603-1	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50% BAC	0,667	97,02	88	88,48
0603-2	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g biochar	2 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	0,231	98,97	29,5	96,14
0603-3	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,4 g biochar	2 g/l 50% BAC+4 g/l biochar	1,87	91,62	219	71,34
0603-4	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,6 g biochar	2 g/l 50% BAC+6 g/l biochar	0,299	98,66	40,1	94,75
0603-5	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50% BAC	0,682	96,95	75,2	90,16
0603-02	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,3		725	
0603-6	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,8 g biochar	2 g/l 50% BAC+8 g/l biochar	0,050	99,76	34,4	95,26
0603-7	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,4 g biochar	2 g/l 50% BAC+4 g/l biochar	0,021	99,90	366	49,52
0703-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,4		725	
0703-1	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50% BAC	0,457	97,86	111	84,69
0703-2	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g bentonit	2 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	0,741	96,53	48,6	93,30
0703-3	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,4 g bentonit	2 g/l 50% BAC+4 g/l bentonit	1,53	92,85	296	59,17
0703-4	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,6 g bentonit	2 g/l 50% BAC+6 g/l bentonit	1,86	91,32	90,4	87,53
0703-5	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,8 g bentonit	2 g/l 50% BAC+8 g/l bentonit	2,14	90,01	93,4	87,12
0803-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,4		725	

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočet násady na 1 l OČ	A <sub>587</sub>	η <sub>A</sub> (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	η <sub>CHSK</sub> (%)
0803-1	0,1 g 50% BAC+100 ml OČ+0,1 g bentonit	1 g/l 50% BAC+1 g/l bentonit	13,2	38,39	927	-
0803-2	0,1 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g bentonit	1 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	14,5	32,28	1183	-
0803-3	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,1 g bentonit	2 g/l 50% BAC+1 g/l bentonit	0,391	98,17	38,9	94,63
0803-4	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,3 g bentonit	2 g/l 50% BAC+3 g/l bentonit	1,469	93,14	72,1	92,22
0803-5	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,3 g biochar	2 g/l 50% BAC+3 g/l biochar	0,197	99,08	85,2	92,80
1303-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		21,8		725	
1303-1	0,1 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g biochar	1 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	11,6	46,68	817	-
1303-2	0,15 g 50% BAC+100 ml OČ+0,15 g biochar	1,5 g/l 50% BAC+1,5 g/l biochar	8,38	61,60	931	-
1303-3	0,15 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g biochar	1,5 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	0,219	99,00	39,4	94,57
1303-4	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,1 g biochar	2 g/l 50% BAC+1 g/l biochar	0,145	99,33	92,4	87,26
1303-5	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g bentonit	2 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	1,10	94,94	66,7	90,80

*A<sub>587</sub> – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění*

*η<sub>A</sub> – účinnost odbarvení roztoku*

*η<sub>CHSK</sub> – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>*

Po optimalizaci byly vybrány tři experimenty, které byly provedeny znovu a byl u nich stanoven parametr AOX. Tyto experimenty jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 – Experimenty provedené pro porovnání účinnosti odstranění OČ a AOX z modelového roztoku OČ

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočet násady na 1 l OČ	A <sub>587</sub>	η <sub>A</sub> (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	η <sub>CHSK</sub> (%)	AOX (μg/l)	η <sub>AOX</sub> (%)
0503-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		20,6		709		940	
0503-1	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ	2 g/l 50% BAC	0,310	98,50	267	62,34	56	94,04
0503-2	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g biochar	2 g/l 50% BAC+ 2 g/l biochar	0,002	99,99	167	76,45	22	97,66
0503-3	0,2 g 50% BAC+100 ml OČ+0,2 g bentonit	2 g/l 50% BAC+ 2 g/l bentonit	0,786	96,19	146	79,41	149	84,15

*A<sub>587</sub> – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění*

*η<sub>A</sub> – účinnost odbarvení roztoku*

*η<sub>CHSK</sub> – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>*

*η<sub>AOX</sub> – účinnost poklesu AOX*

### 4.6.3 Srovnání sorpční schopnosti alternativních sorbentů pro odstranění

#### Ostazinové černi HN-Cr

Byla prověřena také účinnost odstranění OČ samotnými alternativními sorbenty, aby bylo možné vyhodnotit jejich vliv na úbytek OČ. Experimenty byly prováděny mícháním směsí předložených v kulatých baňkách upevněných na Starfish nástavci, který byl umístěn na magnetickém míchadle. Do baněk s kulatým dnem bylo předloženo 100 ml modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l a do každé bylo přidáno určité množství alternativního sorbentu (biochar, bentonit, pyrolyzát z pneumatik). Všechny směsi kromě řady experimentů 1110 byly míchány při 375 otáčkách po určitou dobu a poté byly zfiltrány přes skládaný filtr. Násady alternativních sorbentů, objemy modelového roztoku i doba kontaktu modelového roztoku s alternativním sorbentem jsou uvedeny v tabulkách 7, 8 a 9. Byly změřeny absorbance získaných filtrátů a hodnoty  $CHSK_{Cr}$ . Jestliže byly získané filtráty příliš tmavé, byly pro účely měření absorbance vhodně zředěny tak, aby získaná hodnota absorbance nebyla vyšší než 1. Ze získaných hodnot byla vypočtena účinnost odstranění barviva a pokles  $CHSK_{Cr}$ .

#### 4.6.3.1 Sorpční schopnost biocharu pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr

Experimenty byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6.3. Experimenty ze sady 1110 byly míchány při 500 otáčkách za minutu. U těchto experimentů byly provedeny odběry směsí v časech 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h a 5 h. Odběr byl vždy proveden zfiltrováním malého podílu směsi do označené zkumavky přes skládaný filtr. U získaných filtrátů byla stanovena absorbance a u některých filtrátů byl stanoven i parametr  $CHSK_{Cr}$ . Experiment byl ukončen po týdnu (167,5 h).

V tabulce 7 jsou uvedeny výsledky experimentů prověřující odstranění OČ z modelového roztoku adsorpcí na biochar.

Tabulka 7 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na biochar

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočet násady na 1 l OČ	Doba kontaktu (h)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
1110-0	Modelový roztok OČ 1 g/l			21,6		551	
1110-1	100 ml OČ+2 g biochar	20 g/l biochar	0,5	15,6	27,62	530	3,81
			1	14,7	31,90	516	6,35
			1,5	14,0	35,00	519	5,81
			2	14,3	33,57	484	12,16
			5	12,9	40,00	477	13,43

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočet násady na 1 l OČ	Doba kontaktu (h)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
			167,5	2,36	89,05	191	65,34
1110-2	100 ml OČ+3 g biochar	30 g/l biochar	0,5	11,8	45,48	/	/
			1	11,0	49,17	/	/
			1,5	11,2	47,86	/	/
			2	10,2	52,62	/	/
			5	8,47	60,71	/	/
			167,5	0,556	97,42	80,7	85,35
1110-3	100 ml OČ+4 g biochar	40 g/l biochar	0,5	9,65	55,24	/	/
			1	9,16	57,50	/	/
			1,5	7,59	64,76	/	/
			2	8,21	61,90	/	/
			5	6,29	70,83	/	/
			167,5	0,329	98,47	71,1	87,10
1110-4	100 ml OČ+5 g biochar	50 g/l biochar	0,5	8,57	60,24	349	36,66
			1	7,00	67,50	236	57,17
			1,5	7,08	67,14	284	48,46
			2	6,29	70,83	247	55,17
			5	4,54	78,93	181	67,15
			167,5	0,113	99,48	49,5	91,02
2510-0	Modelový roztok OČ 1 g/l	/	/	21,2	/	716	/
2510-3	100 ml OČ+3 g biochar	30 g/l biochar	0,5	11,1	47,83	409	42,88

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

#### 4.6.3.2 Sorpční schopnost bentonitu pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr

Experimenty byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6.3.

V tabulce 8 jsou uvedeny výsledky experimentů prověřující účinnost odstranění OČ z modelového roztoku pomocí adsorpce na bentonit.

Tabulka 8 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na bentonit

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepočet násady na 1 l OČ	Doba kontaktu (h)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2002-0	Modelový roztok OČ 1 g/l	/	/	21,6	/	759	/
2002-1	100 ml OČ+3 g bentonit	30 g/l bentonit	0,5	21,8	-	749	1,32
2002-2	100 ml OČ+3 g bentonit	30 g/l bentonit	1	21,6	-	755	0,53
2002-3	100 ml OČ+4 g bentonit	40 g/l bentonit	1	21,8	-	753	0,79
2002-4	100 ml OČ+5 g bentonit	50 g/l bentonit	1	21,5	0,23	770	-

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepoččet násady na 1 l OČ	Doba kontaktu (h)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2002-5	100 ml OČ+3 g bentonit	30 g/l bentonit	19	21,7	-	784	-
0111-0	Modelový roztok OČ 1 g/l			22,2		926	
0111-4	100 ml OČ+3 g bentonit	30 g/l bentonit	0,5	21,7	2,5	907	2,05

$A_{587}$  – absorpance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

#### 4.6.3.3 Sorpční schopnost pyrolyzátu z pneumatik pro odstranění Ostazinové černi HN-Cr

Experimenty byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 4.6.3.

V tabulce 9 jsou uvedeny výsledky experimentů prověřující účinnost odstranění OČ z modelového roztoku pomocí adsorpce na pyrolyzát z pneumatik.

Tabulka 9 – Srovnání účinnosti sorpce OČ z modelového roztoku na pyrolyzát z pneumatik

Č. exp.	Vzorek (násada)	Přepoččet násady na 1 l OČ	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)
2202-0	Modelový roztok OČ 1 g/l		22,2		764
2202-1	100 ml OČ+1 g pyrolyzát z pneumatik	10 g/l pyrolyzát z pneumatik	22,0	1,05	777
2202-2	100 ml OČ+2 g pyrolyzát z pneumatik	20 g/l pyrolyzát z pneumatik	22,2	0,19	776
2202-3	100 ml OČ+3 g pyrolyzát z pneumatik	30 g/l pyrolyzát z pneumatik	21,9	1,58	792

$A_{587}$  – absorpance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

## 4.7 Experimenty s reálnými vodami z výroby Ostazinové černi HN-Cr

Jelikož bylo v optimalizačních experimentech s 50% vodným roztokem BAC a modelovým roztokem OČ (popsaných v kapitole 4.6.2) dosahováno vysokých účinností odstranění barviva, byla aplikace 50% vodného roztoku BAC a následného přídatku biocharu prověřena i na reálných odpadních vodách z výroby OČ (zkratka RV). Jednalo se o nenařazené vodné filtráty z výroby zkoumaného barviva, což znamená, že jejich barevnost byla velmi vysoká. Jelikož je při výrobě výtěžek barviva zvyšován pomocí vysolení z roztoku (10-15 hm.%) [11], lze předpokládat i vysokou salinitu roztoku.

Jelikož stanovení hodnot CHSK<sub>Cr</sub> je rušeno chloridy, bylo nutné co nejvíce potlačit jejich přítomnost v RV. Proto byla vyvíjena snaha o stanovení hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> z co nejvíce

zředěných roztoků tak, aby se výsledná hodnota nacházela v rozsahu použitého kyvetového CHSK testu. Pro RV 1503-0 i pro experimenty 1503-1 a 1503-2 bylo pro účely měření CHSK<sub>Cr</sub> provedeno stonásobné ředění. Pro všechny ostatní provedené experimenty s RV bylo provedeno pouze padesátinásobné ředění.

Navíc byl použit kyvetový CHSK test LCK1014, který je dle výrobce schopen maskovat chloridy až do koncentrace 4000 mg/l [87]. Provedené ředění i naměřené výsledky CHSK<sub>Cr</sub> i přepočtené hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> z experimentů provedených s RV jsou shrnuty v tabulce 10.

Tabulka 10 – Přehled ředění filtrátů (získaných po provedení uvedených experimentů) pro účely měření CHSK<sub>Cr</sub> a vliv aplikace uvedených činidel na hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> získaných filtrátů

Č. exp.	Vzorek (násada)	Ředění	Naměřené CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)
1503-0	Reálné vody z výroby OČ	100 ×	106	10600
1503-1	1,09 g 50% BAC+100 ml RV+1,43 g biochar	100 ×	82,3	8230
1503-2	0,15 g 50% BAC+100 ml filtrátů z 1503-1+0,2 g biochar	100 ×	78,7	7870
2003-1	0,15 g 50% BAC+100 ml RV+0,2 g biochar	50 ×	189	9450
2003-2	0,15 g 50% BAC+92 ml filtrátů z 2003-1+0,2 g biochar	50 ×	172	8600
2003-3	0,15 g 50% BAC+83 ml filtrátů z 2003-2+0,2 g biochar	50 ×	157	7850
2003-4	0,15 g 50% BAC+73 ml filtrátů z 2003-3+0,2 g biochar	50 ×	133	6650
2003-02	55 ml filtrátů z 2003-5+75 ml filtrátů z 1503-2	50 ×	130	6500
2003-6	0,15 g 50% BAC+130 ml roztoku 2003-02+0,2 g biochar	50 ×	117	5850
2103-1	0,15 g 50% BAC+100 ml filtrátů z 2003-6+0,2 g biochar	50 ×	94,9	4745
2103-2	0,15 g 50% BAC+92 ml filtrátů z 2103-1+0,2 g biochar	50 ×	85,9	4295
2103-3	0,15 g 50% BAC+83 ml filtrátů z 2103-2+0,2 g biochar	50 ×	68,2	3410
2203-1	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-4+0,7 g biochar	50 ×	115	5750
2203-2	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-5+0,7 g biochar	50 ×	147	7350
2203-3	100 ml RV+2 g NaOH+1 g polyvinylalkohol+var+1,4 g biochar +1,4 g biochar	50 ×	186	9300
2703-1	2,62 g 50% BAC+200 ml RV+3,44 g biochar	50 ×	132	6600
2703-2	100 ml filtrátů z 2703-1+2 g biochar	50 ×	121	6050
2703-3	50 ml filtrátů z 2703-2+1 g biochar	50 ×	102	5100
2803-0	Reálné vody z výroby OČ	50 ×	198	9900
2803-1	100 ml RV 8× zfiltrováno	50 ×	178	8900
2803-2.1	2,62 g 50% BAC+200 ml RV+3,44 g biochar	50 ×	124	6200
2803-2.2	filtráty 2803-2.1+8× filtrace	50 ×	121	6050
2803-3.1	0,7 g 50% BAC+100 ml RV+0,92 g biochar	50 ×	167	8350
2803-3.2	filtráty 2803-3.1+3× filtrace	50 ×	160	8000
2803-4	100 ml RV+4 g biochar	50 ×	163	8150
2903-1	2 g 50% BAC+100 ml RV+2,7 g biochar	50 ×	214	10700
2903-2	3 g 50% BAC+100 ml RV+4,1 g biochar	50 ×	187	9350
2903-3	1 g 50% BAC+100 ml RV+2,7 g biochar	50 ×	225	11250

Č. exp.	Vzorek (násada)	Ředění	Naměřené CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)
2903-4	1 g 50% BAC+100 ml RV+4 g biochar	50 ×	227	11350
2903-5	2 g 50% BAC+100 ml RV+4 g biochar	50 ×	199	9950

RV byly vhodně naředěny (200×) a byla proměřena jejich absorbance při 587 nm. Byla získána průměrná absorbance 0,753 pro 200× zředěné RV. Z rovnice kalibrační přímky pro modelový roztok OČ popsané v kapitole 4.4.1 ( $y = 0,0215x + 0,0005$ ) byla vypočítána koncentrace OČ 35 mg/l ve zředěném roztoku RV. Což znamená, že po zohlednění ředění odpovídala koncentrace barviva v nezředěných RV přibližně 7 g/l.

Jako optimální experiment provedený s modelovým roztokem OČ o koncentraci 1 g/l byl vyhodnocen experiment číslo 1303-3, tj. násada 1,5 g/l 50% vodného roztoku BAC a 2 g/l biocharu. Jelikož optimální násada byla stanovena pro modelový roztok OČ 1 g/l a vypočtená koncentrace OČ v RV byla přibližně 7 g/l byla v experimentu 1503-1 prověřena přibližně 7× větší násada 50% vodného roztoku BAC i biocharu než byla použita pro modelový roztok OČ.

Experimenty uvedené v tabulce 11 (kromě experimentů s označením 2703) byly prováděny mícháním směsí předložených v kulatých baňkách upevněných na Starfish nástavci, který byl umístěn na magnetickém míchadle. Experimenty s označením 2703 byly prováděny v Erlenmayerově baňce umístěné na magnetickém míchadle. Jinak byl postup experimentů stejný. Do baňek byla vždy nejprve předložena násada 50% vodného roztoku BAC a následně byly přidány RV nebo filtráty získané z předchozích experimentů. Směsi byly míchány při 375 otáčkách za minutu. Po 5 minutách míchání byl přidán biochar. Po 30 minutách následného míchání byly směsi zfiltrány přes skládaný filtr a byly změřeny absorbance získaných filtrátů a hodnoty CHSK<sub>Cr</sub>. Ze získaných hodnot byla vypočtena účinnost odstranění barviva a pokles CHSK<sub>Cr</sub>. U vybraných experimentů byly odebrány vzorky pro stanovení parametru AOX.

Jelikož v experimentu 1503-1 nebylo dosaženo uspokojivého vyčištění roztoku, byl s filtráty z tohoto experimentu proveden experiment 1503-2.

V experimentech 2003-1, 2003-2, 2003-3, 2003-4 a 2003-5 byla ověřována účinnost čištění při opakovaném čištění RV pomocí dávkování nízké násady 50% vodného roztoku BAC a nízkého přídatku biocharu. Z důvodu již výrazného poklesu objemu filtrátů byly smíchány filtráty z experimentu 1503-2 a 2003-5, aby byl zvětšen objem čištěných filtrátů a mohlo s nimi být pokračováno i v dalších experimentech. Smísením filtrátů vznikl roztok označený 2003-02.



S tímto roztokem byl proveden experiment 2003-6 a následně bylo pokračováno v dalších experimentech s dávkováním nízké násady 50% vodného roztoku BAC a biocharu k filtrátům získaným z předchozích experimentů, dokud nebylo dosaženo alespoň 90% účinnosti odbarvení (2103-1, 2103-2, 2103-3, viz tabulka 11).

V experimentu 2703-1 byl prověřen součet násad 50% vodného roztoku BAC a biocharu z experimentů 2003-1, 2003-2, 2003-3, 2003-4, 2003-6, 2103-1, 2103-2 a 2103-3 (se zohledněním rozdílných objemů po přepočtu na g/l) a po provedení experimentu byl proveden další, v kterém byl prověřen pouze přírůstek biocharu (2703-2 a 2703-3, viz tabulka 11).

Jelikož v experimentech 2003-1, 2003-2, 2003-3, 2003-4, 2003-5, 2003-6, 2103-1, 2103-2 a 2103-3, ve kterých bylo ověřováno čištění RV pomocí nízkých opakovaných násad, byla provedena filtrace 9krát, byl v experimentech 2803-1, 2803-2 a 2803-3 ověřován vliv filtrace přes filtrační papír na účinnost odstranění barviva z roztoku. Experiment 2803-2.1 (viz tabulka 11) byl proveden stejně jako experiment 2703-1. Následně byly filtráty z experimentu 2803-2.1 ještě 8krát zfiltrovány (2803-2.2, viz tabulka 11) pro posouzení ovlivnění absorbance i hodnoty  $CHSK_{Cr}$  opakovanou filtrace. Vliv osminásobné filtrace na absorbanci a hodnotu  $CHSK_{Cr}$  byl prověřen i na RV bez předchozí úpravy (experiment 2803-1). V experimentu 2803-3.1 (viz tabulka 11) byla použita násada vzniklá součtem násad použitých v experimentech 2003-1, 2003-2, 2003-3 a 2003-4 (se zohledněním rozdílných objemů po přepočtu na g/l) a jelikož byla v těchto dílčích experimentech prováděna filtrace 4krát byly filtráty z experimentu 2803-3.1 ještě 3krát zfiltrovány (experiment 2803-3.2, viz tabulka 11).

Tabulka 11 – Experimenty zabývající se odstraněním OČ z RV

Č. exp.	Vzorek (násada)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
1503-0	Reálné vody z výroby OČ	150,6	/	10600	/	215	/
1503-1	1,09 g 50% BAC+100 ml RV+1,43 g biochar	92,7	38,45	8230	22,36	/	/
1503-2	0,15 g 50% BAC+90 ml filtrátů z 1503-1+0,2 g biochar	71,8	52,30	7870	25,75	/	/
2003-1	0,15 g 50% BAC+100 ml RV+0,2 g biochar	136	9,47	9450	10,85	/	/
2003-2	0,15 g 50% BAC+92 ml filtrátů z 2003-1+0,2 g biochar	110	26,65	8600	18,87	/	/
2003-3	0,15 g 50% BAC+83 ml filtrátů z 2003-2+0,2 g biochar	92,2	38,76	7850	25,94	/	/
2003-4	0,15 g 50% BAC+73 ml filtrátů z 2003-3+0,2 g biochar	70,1	53,47	6650	37,26	/	/

Č. exp.	Vzorek (násada)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
2003-5	0,15 g 50% BAC+64 ml filtrátů z 2003-4+0,2 g biochar	55,1	63,39	-	-	/	/
2003-02	55 ml filtrátů z 2003-5+75 ml filtrátů z 1503-2	62,5	58,50	6500	38,68	/	/
2003-6	0,15 g 50% BAC+130 ml roztoku 2003-02+0,2 g biochar	52,3	65,29	5850	44,81	/	/
2103-1	0,15 g 50% BAC+100 ml filtrátů z 2003-6+0,2 g biochar	39,7	73,67	4745	55,24	/	/
2103-2	0,15 g 50% BAC+92 ml filtrátů z 2103-1+0,2 g biochar	25,6	82,99	4295	59,48	/	/
2103-3	0,15 g 50% BAC+83 ml filtrátů z 2103-2+0,2 g biochar	11,1	92,63	3410	67,83	31,8	85,21
2703-1	2,62 g 50% BAC+200 ml RV+3,44 g biochar	67,7	55,05	6600	37,74	132	38,60
2703-2	100 ml filtrátů z 2703-1+2 g biochar	57,3	61,93	6050	42,92	107	50,23
2703-3	50 ml filtrátů z 2703-2+1 g biochar	45,1	70,08	5100	51,89	/	/
2803-0	Reálné vody z výroby OČ	146,1		9900		/	/
2803-1	100 ml RV 8x zfiltrováno	127,4	12,82	8900	10,10	/	/
2803-2.1	2,62 g 50% BAC+200 ml RV+3,44 g biochar	77,8	46,74	6200	37,37	/	/
2803-2.2	filtráty 2803-2.1+8x filtrace	63,4	56,64	6050	38,89	111	48,37
2803-3.1	0,7 g 50% BAC+100 ml RV+0,92 g biochar	109,9	27,00	8350	21,23	/	/
2803-3.2	filtráty 2803-3.1+3x filtrace	99,2	34,13	8000	24,53	/	/
2803-4	100 ml RV+4 g biochar	120,3	20,14	8150	23,11	/	/
2903-1	2 g 50% BAC+100 ml RV+2,7 g biochar	65,3	55,34	10700	-	/	/
2903-2	3 g 50% BAC+100 ml RV+4,1 g biochar	38,0	74,02	9350	5,56	94,4	56,09
2903-3	1 g 50% BAC+100 ml RV+2,7 g biochar	80,3	45,05	11250	-	/	/
2903-4	1 g 50% BAC+100 ml RV+4 g biochar	79,2	45,83	11350	-	/	/
2903-5	2 g 50% BAC+100 ml RV+4 g biochar	65,1	55,43	9950	-	/	/

$A_{587}$  – absorpance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

$\eta_{AOX}$  – účinnost poklesu AOX

Byla ověřena také účinnost odstranění OČ z RV pomocí kombinované techniky hydrolýzy (s polyvinylalkoholem nebo bez něj) a následné aplikace 50% vodného roztoku BAC a/nebo biocharu. Do kulatých baněk byly předloženy směsi, které jsou uvedené v tabulce 12 pod označením 2103-4, 2103-5 a 2203-3. Baňky byly uchyceny do Starfish nástavce, který byl umístěn na magnetickém míchadle. Baňky byly opatřeny vzdušnými zpětnými chladiči a směsi

byly po dobu 2 hodin zahřívány při 120 °C. Směsi byly míchány rychlostí 375 otáček za minutu. Po ukončení záhřevu byly baňky dále míchány a ponechány chladnout do dalšího dne.

Poté byla směs získaná z experimentů 2103-4 a 2103-5 zfiltrována a byly stanoveny hodnoty absorbance. S těmito filtráty byly následně provedeny experimenty 2203-1 a 2203-2. K směsi 2203-3 byl přidán biochar. Dále byly experimenty provedeny podle stejného postupu jako byly provedeny experimenty v tabulce 11. Ze směsí 2103-4, 2103-5 a 2203-3 byly odebrány vzorky pro stanovení parametru AOX.

Tabulka 12 – Porovnání účinnosti odstranění OČ z RV kombinovanou technikou hydrolyzy (s polyvinylalkoholem nebo bez něj) a následné aplikace IL a/nebo biocharu

Č. exp.	Vzorek (násada)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
1503-0	Reálné vody z výroby OČ	150,6	/	10600	/	215	/
2103-4	100 ml RV+2 g NaOH+var	173	/	/	/	6,21	97,11
2103-5	100 ml RV+2 g NaOH+1 g polyvinylalkohol+var	162	/	/	/	30,8	85,67
2203-1	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-4 + 0,7 g biochar	83,8	51,66	5750	45,75	/	/
2203-2	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-5 + 0,7 g biochar	81,9	49,61	7350	30,66	/	/
2203-3	100 ml RV+2 g NaOH+1 g polyvinylalkohol+var+1,4 g biochar	154	5,42	9300	12,26	2,14	99,00

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

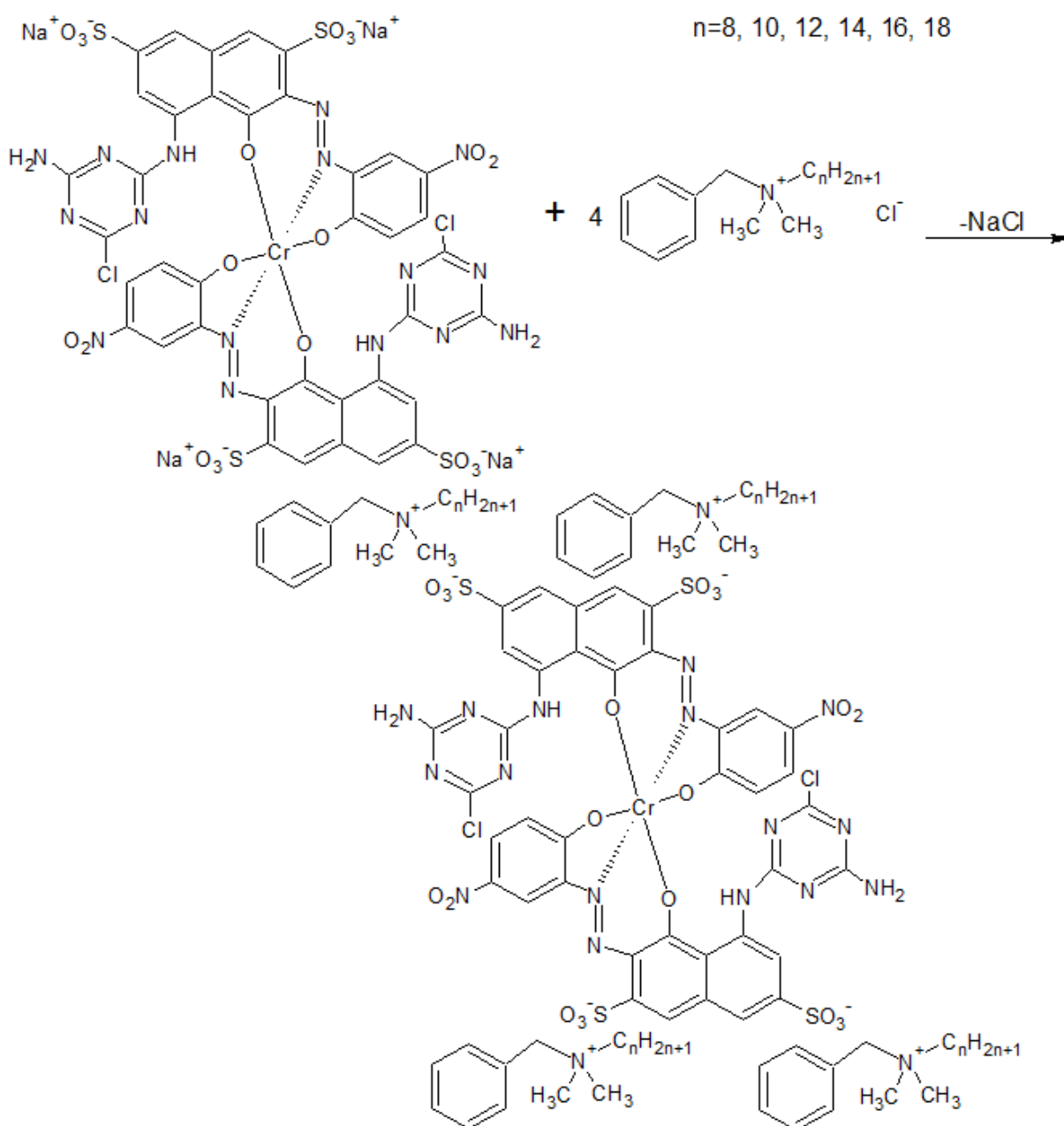
$\eta_{AOX}$  – účinnost poklesu AOX

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Vyhodnocení experimentů s modelovým roztokem Ostazinové černi HN-Cr

#### 5.1.1 Vyhodnocení aplikace 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu

Byla prověřována možnost srážení aniontového barviva OČ pomocí BAC. K srážení by mělo docházet na základě zvětšení iontového páru pomocí iontové výměny dle reakce zobrazené na obrázku 15 [86].



Obrázek 15 – Předpokládaný princip reakce OČ s BAC (vytvoreno v softwaru ChemSketch)

S rostoucí velikostí aniontu dochází k poklesu mísitelnosti iontového páru s vodou [62, 68]. Tato metoda byla kombinována s následným přidavkem alternativních sorbentů pro dosažení vyšší účinnosti čištění kontaminovaných roztoků, a také k odstranění zbytkových koncentrací BAC.

Byla prověřena aplikace násad 50% vodného roztoku BAC bez následného přidavku sorbentu. Při vysokých násadách 50% vodného roztoku BAC (23 g/l, 10 g/l a 6 g/l) nebylo pozorováno žádané srážení barviva z roztoku o koncentraci OČ 1 g/l a došlo k velmi výraznému zvýšení  $CHSK_{Cr}$  z důvodu přidání organické látky (BAC) k roztoku (experimenty 1810-1, 1312-1 a 1312-3, viz tabulka 13). V případě experimentů 1312-1 a 1312-3 dokonce došlo k zvýšení absorbance. Možným vysvětlením je vznik drobných částic, které nebyly okem rozeznatelné a procházely filtračním papírem nebo vznik rozpustných komplexů, které mohly mít vliv na absorpční spektrum. Při nižších násadách (5 g/l, 4 g/l a 3 g/l) také nebylo pozorováno srážení nebo bylo pozorováno jen ve velmi malé míře (experimenty 2702-5, 2702-4 a 2702-3, viz tabulka 13). Proto byly získané filtráty výrazně zabarveny a bylo nutné 25násobné ředění pro měření absorbance. Po naředění však došlo k srážení a sráženina byla odfiltrována, čímž došlo k zvýšení odbarvení roztoku. Při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC bylo dosaženo velmi vysoké účinnosti odstranění barviva a došlo i k výraznému poklesu hodnoty  $CHSK_{Cr}$  (experiment 2102-5 a 2702-2, viz tabulka 13). Tato násada poskytovala nejlepší účinnosti ze všech prověřených experimentů provedených s 50% vodným roztokem BAC bez následného přidavku sorbentu. Při aplikaci násady 1 g/l 50% vodného roztoku BAC (experiment 2702-1, viz tabulka 13) byla získána nižší účinnost odstranění barviva, ale došlo k nárůstu hodnoty  $CHSK_{Cr}$ , což značí, že na proces srážení nebyl spotřebován veškerý přidaný BAC, a zůstal rozpuštěný v roztoku.

Je tedy zřejmé, že účinnost odstranění OČ z roztoku srážením pomocí BAC velmi závisí na jeho přidaném množství. Optimální násada se pohybuje kolem 2 g/l 50% vodného roztoku BAC (viz obrázek 16). Zajímavostí bylo chování roztoků obsahujících vyšší násady 50% vodného roztoku BAC, jenž bylo popsáno v předchozím odstavci. Při násadách 50% vodného roztoku BAC vyšších než 2 g/l nedocházelo k výraznému srážení. Po naředění roztoků došlo k snížení koncentrace BAC a v některých případech došlo k vysrážení iontového páru. S rostoucí násadou 50% vodného roztoku BAC však k tomuto jevu postupně přestalo docházet. Lze tedy říci, že s rostoucí koncentrací BAC v roztoku docházelo k snižování účinnosti odstranění barviva a zároveň docházelo ke zvyšování hodnoty  $CHSK_{Cr}$  v důsledku přidání BAC do roztoku.

Podobné chování pozorovali Ali a kol. [74], kteří používali RTIL 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborát k odstranění kationtových barviv. Zjistili, že s rostoucí koncentrací RTIL v roztoku se snižuje účinnost odbarvení roztoku. Toto chování přisuzovali tomu, že při menších koncentracích IL je její role v roztoku podobná roli soli, ale při vyšších koncentracích se IL chová spíše jako kosolvent a napomáhá rozpouštění sraženiny [74]. Tato teorie by vysvětlovala i výše popsané snižování účinnosti odstranění OČ z roztoku při rostoucí koncentraci BAC, které bylo pozorováno v této práci.

Tabulka 13 – Vliv aplikace 50% vodného roztoku BAC bez následného přidavku sorbentu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

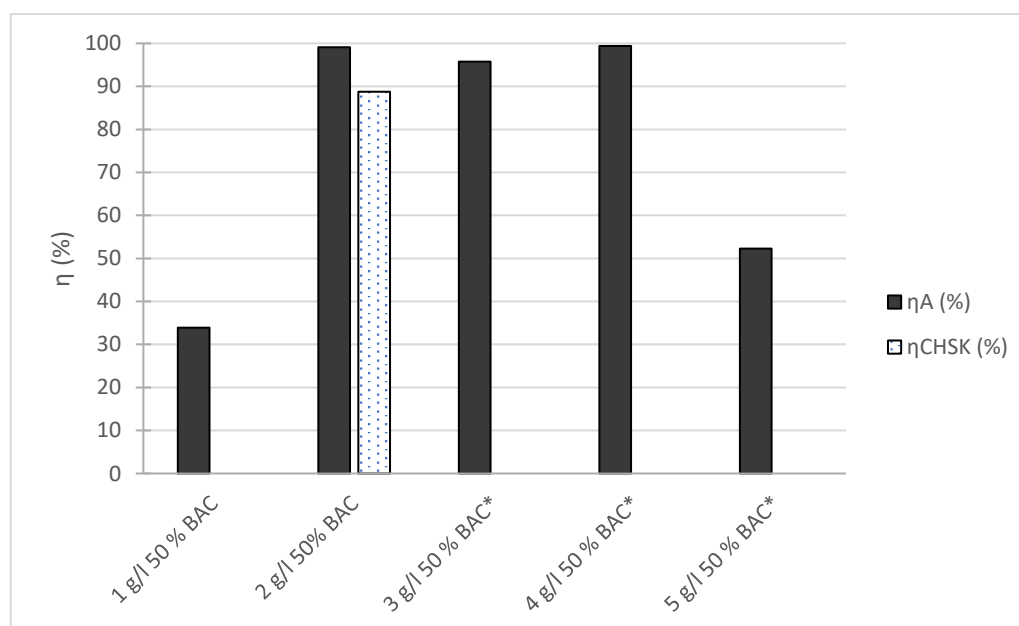
Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2702-1	1 g/l 50 % BAC	33,90	-
2102-5	2 g/l 50% BAC	99,12	88,79
2702-2	2 g/l 50 % BAC	98,11	73,95
2702-3	3 g/l 50 % BAC*	95,76	-
2702-4	4 g/l 50 % BAC*	99,39	-
2702-5	5 g/l 50 % BAC*	52,29	-
1312-3	6 g/l 50% BAC	-	-
1312-1	10 g/l 50% BAC	-	-
1810-1	23 g/l 50% BAC	0,60	-

*U označení \* došlo k srážení až po naředění pro účely měření absorbance*

*U neuvedené účinnosti odbarvení došlo k nárůstu absorbance (viz vysvětlení v textu výše)*

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$

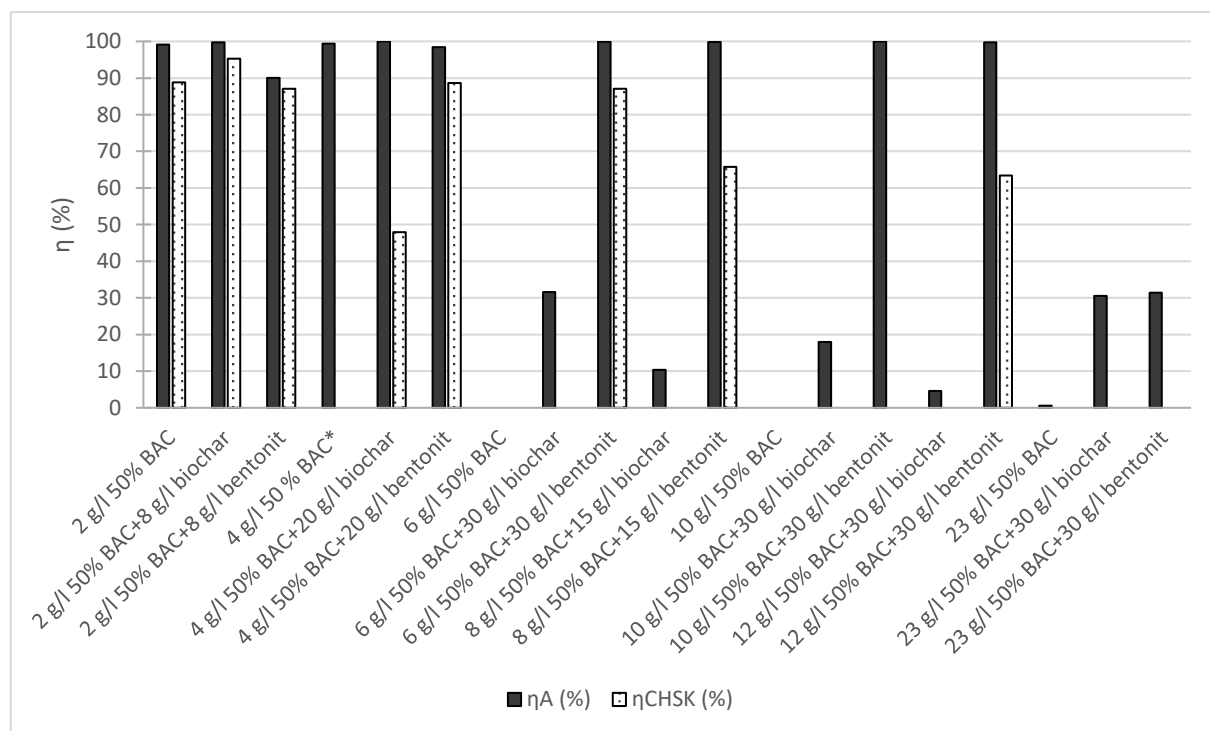


*U označení \* došlo k srážení až po naředění pro účely měření absorbance*

Obrázek 16 – Účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l v závislosti na násadě 50% vodného roztoku

Následně byl ověřován přídavek levných alternativních sorbentů, které by měly odstranit zbytky organických látek v čištěných vodách po aplikaci BAC. Konkrétně byl zkoumán biochar, bentonit a pyrolyzát z pneumatik. Přídavek pyrolyzátu z pneumatik se neosvědčil při jeho samostatném použití, ani jako přídavek po aplikaci BAC, a proto nebyl tento adsorbent dále zkoumán.

Na obrázku 17 a v tabulce 14 je zobrazeno srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku. Při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a následného přídavku biocharu se zvýšila účinnost odbarvení a došlo i k poklesu  $CHSK_{Cr}$  oproti aplikaci 2 g/l 50% vodného roztoku BAC bez přídavku biocharu. Při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a následného přídavku bentonitu naopak došlo ke snížení účinnosti odbarvení i k menšímu poklesu  $CHSK_{Cr}$  oproti aplikaci 2 g/l 50% vodného roztoku BAC bez přídavku bentonitu. Při vyšších násadách 50% vodného roztoku BAC se ukázalo jako mnohem účinnější použití přídavku bentonitu než biocharu. Vzhledem k vysoké kationvýměnné schopnosti bentonitu lze předpokládat, že došlo ve velké míře k adsorpci BAC na bentonit, čímž došlo ke snížení  $CHSK_{Cr}$  roztoku a zároveň i ke zvýšení účinnosti odbarvení roztoku.



*U označení \* došlo k srážení až po naředění pro účely měření absorbance*

Obrázek 17 – Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Tabulka 14 – Srovnání vlivu přidavku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2102-5	2 g/l 50% BAC	99,12	88,79
2102-4	2 g/l 50% BAC+10 g/l biochar	99,79	93,24
2702-4	4 g/l 50 % BAC*	99,39	-
2102-3	4 g/l 50% BAC+20 g/l biochar	99,98	47,96
2102-1	4 g/l 50% BAC+20 g/l bentonit	98,45	88,63
1312-3	6 g/l 50% BAC	-	-
1312-4	6 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	31,56	-
0901-1	6 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	99,92	87,05
0901-4	8 g/l 50% BAC+15 g/l biochar	10,35	-
2911-2	8 g/l 50% BAC+15 g/l bentonit	99,81	65,73
1312-1	10 g/l 50% BAC	-	-
1312-2	10 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	17,98	-
0612-10	10 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	99,98	-
0111-1	12 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	4,62	-
2211-1	12 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	99,71	63,39
1810-1	23 g/l 50% BAC	0,60	-
2510-1	23 g/l 50% BAC+30 g/l biochar	30,56	-
0111-3	23 g/l 50% BAC+30 g/l bentonit	31,41	-

*U označení \* došlo k srážení až po naředění pro účely měření absorbance*

*U neuvedené účinnosti odbarvení došlo k nárůstu absorbance (viz vysvětlení v textu výše)*

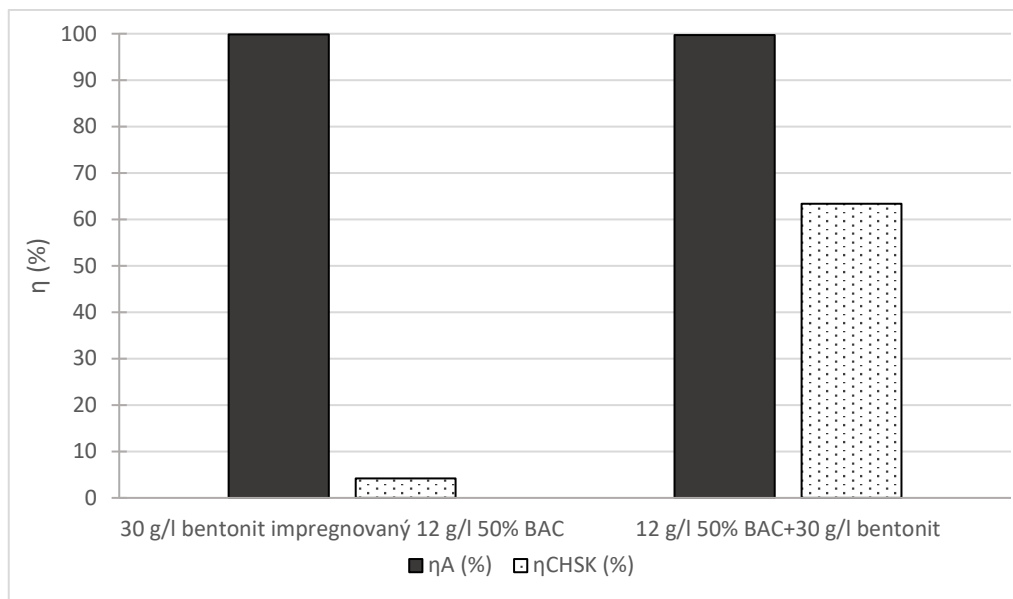
$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$

Byla vyzkoušena i impregnace bentonitu pomocí 50% vodného roztoku BAC (viz obrázek 18). Impregnace bentonitu byla provedena nakapáním 50% vodného roztoku BAC na bentonit. Poté byl přidán modelový roztok OČ a s takto získanou směsí bylo pokračováno stejným postupem jako u ostatních experimentů. Bylo zjištěno, že použití impregnovaného bentonitu poskytlo menší pokles  $CHSK_{Cr}$  než experiment provedený s použitím srovnatelných násad (viz obrázek 18), který byl proveden smísením 50% vodného roztoku BAC s modelovým roztokem OČ a následným přidavkem bentonitu. Lze předpokládat, že v případě impregnace bentonitu nejprve došlo k adsorpci BAC na bentonit a následně proběhla adsorpce barviva na modifikovaný bentonit. Jak vyplývá z obrázku 15, reakce BAC s barvivem pravděpodobně vyžaduje čtyři molekuly BAC, aby došlo ke srážení, zatímco při adsorpci na modifikovaný bentonit lze předpokládat menší spotřebu BAC, což může činit postup impregnací bentonitu cenově výhodnější. Menší pokles  $CHSK_{Cr}$  u experimentu provedeného impregnací bentonitu



tedy mohl být způsoben nižší spotřebou BAC na téměř srovnatelné odstranění barviva, jako bylo dosaženo v experimentu se srovnatelnými násadami, ale provedeného jiným postupem.

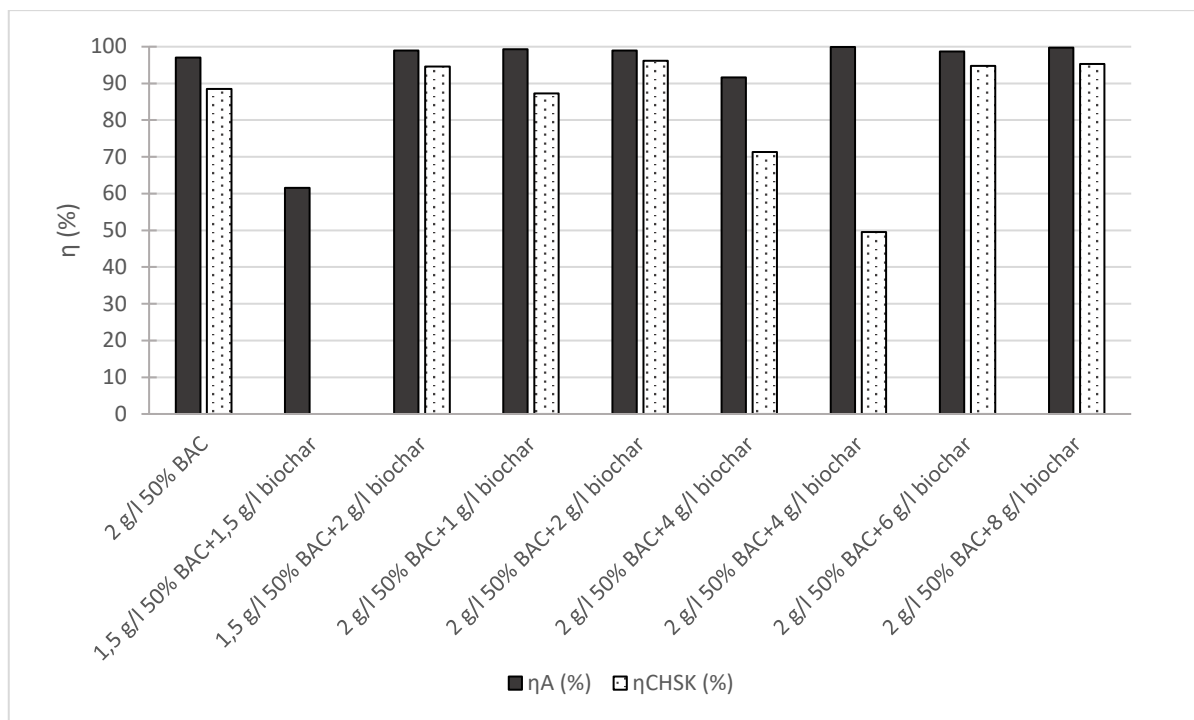


Obrázek 18 – Srovnání vlivu dvou odlišných postupů čištění modelového roztoku OČ při použití stejných násad 50% vodného roztoku BAC a bentonitu na odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Dále byly zkoumány nízké přídatky alternativních sorbentů po aplikaci násady 1,5 g/l nebo 2 g/l 50% vodného roztoku BAC.

Obrázek 19 zobrazuje vliv přídatku biocharu po aplikaci BAC do modelového roztoku OČ na účinnost odstranění barviva. S výjimkou experimentu 1303-2 (druhý sloupec zleva na obrázku 19) a 0603-3 (sedmý sloupec zleva na obrázku 19) (viz tabulka 15) došlo ve všech provedených experimentech k zvýšení účinnosti odbarvení oproti experimentu s aplikací BAC bez přídatku biocharu (první sloupec zleva na obrázku 19). K poklesu  $CHSK_{Cr}$  oproti experimentu s aplikací BAC bez přídatku biocharu došlo pouze v některých experimentech. Nejlepší účinnosti odbarvení i nevyššího poklesu  $CHSK_{Cr}$  bylo dosaženo v experimentech 1303-3 (1,5 g/l 50% BAC+2 g/l biochar), 0603-2 (2 g/l 50% BAC+2 g/l biochar), 0603-4 (2 g/l 50% BAC+6 g/l biochar) a 0603-6 (2 g/l 50% BAC+8 g/l biochar) (viz tabulka 15).

Za nejlepší výsledek lze považovat experiment 1303-3 (třetí sloupec zleva na obrázku 19), protože bylo dosaženo vysokých účinností a zároveň byly použity nízké násady 50 % vodného roztoku BAC i biocharu.



Obrázek 19 – Vliv nízkých přídávků biocharu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Obrázek 20 zobrazuje vliv přídávku bentonitu po aplikaci BAC k modelovému roztoku OČ na účinnost odstranění barviva. U nejnižšího prověřovaného přídávku bentonitu 1 g/l (experiment 0803-3, viz tabulka 15) došlo k zvýšení účinnosti odbarvení i k poklesu hodnoty  $CHSK_{Cr}$  oproti experimentu s aplikací BAC bez přídávku bentonitu (experiment 0703-1, viz tabulka 15). Tento experiment poskytl nejlepší výsledek ze všech provedených experimentů využívajících přídavek bentonitu. Zajímavostí je, že s rostoucím množstvím přidávaného bentonitu docházelo k poklesu účinnosti odbarvení roztoku oproti experimentu s aplikací BAC bez přídávku bentonitu. Stejně tak se s rostoucím přídávkem bentonitu snižoval i pokles  $CHSK_{Cr}$ , ačkoli ne tak výrazně.

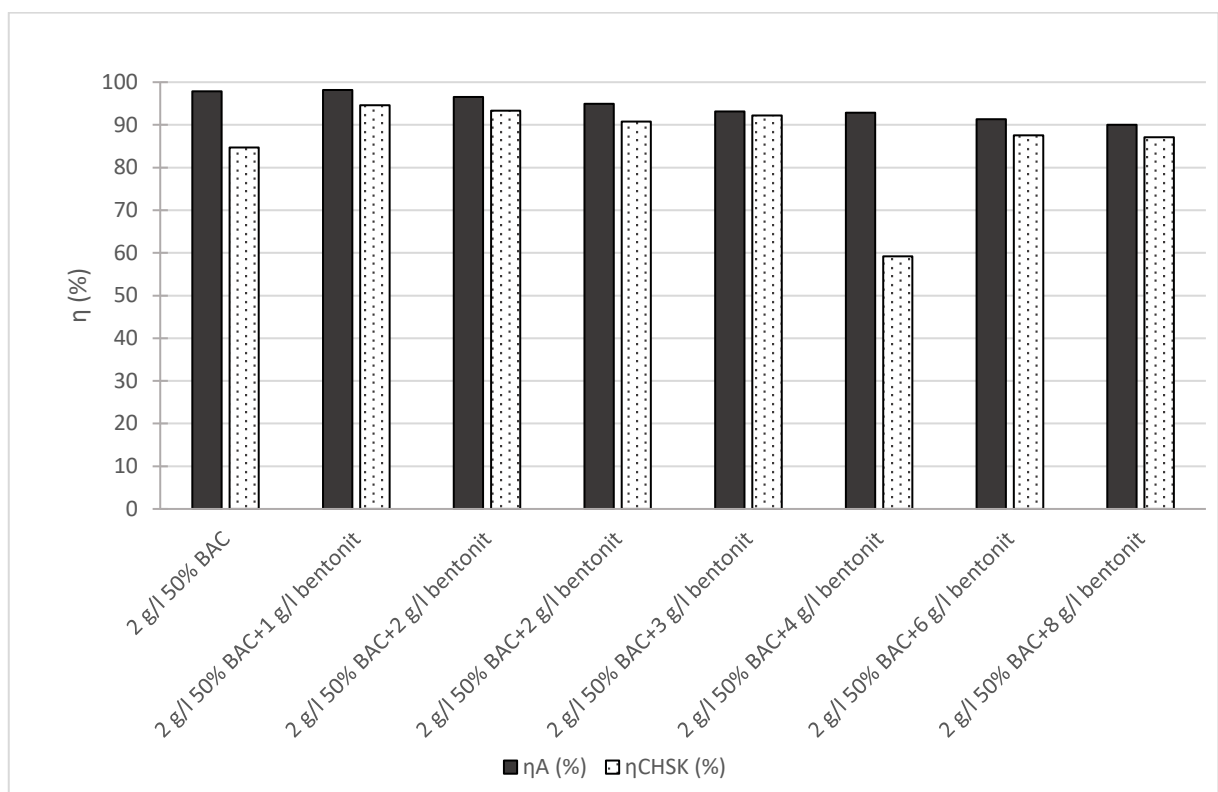
Tabulka 15 – Vliv nízkých přídávků alternativních sorbentů po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepoččet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
0603-1	2 g/l 50% BAC	97,02	88,48
1303-2	1,5 g/l 50% BAC+1,5 g/l biochar	61,60	-
1303-3	1,5 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	99,00	94,57
1303-4	2 g/l 50% BAC+1 g/l biochar	99,33	87,26
0603-2	2 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	98,97	96,14
0603-3	2 g/l 50% BAC+4 g/l biochar	91,62	71,34
0603-7	2 g/l 50% BAC+4 g/l biochar	99,90	49,52
0603-4	2 g/l 50% BAC+6 g/l biochar	98,66	94,75

Č. exp.	Přepočítání násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
0603-6	2 g/l 50% BAC+8 g/l biochar	99,76	95,26
0703-1	2 g/l 50% BAC	97,86	84,69
0803-3	2 g/l 50% BAC+1 g/l bentonit	98,17	94,63
0703-2	2 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	96,53	93,30
1303-5	2 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	94,94	90,80
0803-4	2 g/l 50% BAC+3 g/l bentonit	93,14	92,22
0703-3	2 g/l 50% BAC+4 g/l bentonit	92,85	59,17
0703-4	2 g/l 50% BAC+6 g/l bentonit	91,32	87,53
0703-5	2 g/l 50% BAC+8 g/l bentonit	90,01	87,12

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$



Obrázek 20 – Vliv nízkých přídávků bentonitu po aplikaci BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Porovnání vlivu stejných přídávků biocharu a bentonitu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku při použití stejných násad 50% vodného roztoku BAC je patrné z tabulky 16. Fotografie výsledných roztoků je uvedena v příloze B. Z výsledků vyplývá, že pomocí přídávku biocharu bylo dosaženo vyšší účinnosti odbarvení roztoku, poklesu  $CHSK_{Cr}$  i snížení AOX oproti aplikaci BAC bez následného přídávku sorbentu. Pokles  $CHSK_{Cr}$  byl však při přídávku biocharu menší než při použití přídávku bentonitu.

Tabulka 16 – Srovnání vlivu přídavku bentonitu a biocharu na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)	$\eta_{AOX}$ (%)
0503-1	2 g/l 50% BAC	98,50	62,34	94,04
0503-2	2 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	99,99	76,45	97,66
0503-3	2 g/l 50% BAC+2 g/l bentonit	96,19	79,41	84,15

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$

$\eta_{AOX}$  – účinnost poklesu AOX

### 5.1.2 Vyhodnocení aplikace Aliquatu 336

Stejně jako při použití BAC byla prověřována možnost srážení aniontového barviva OČ pomocí A336. Princip srážení by měl odpovídat principu uvedenému v kapitole 5.1.1 pro srážení pomocí BAC. Tato metoda byla opět kombinována s následným přídavkem alternativních sorbentů pro dosažení vyšší účinnosti čištění modelového roztoku OČ, a také k odstranění zbytkových koncentrací A336.

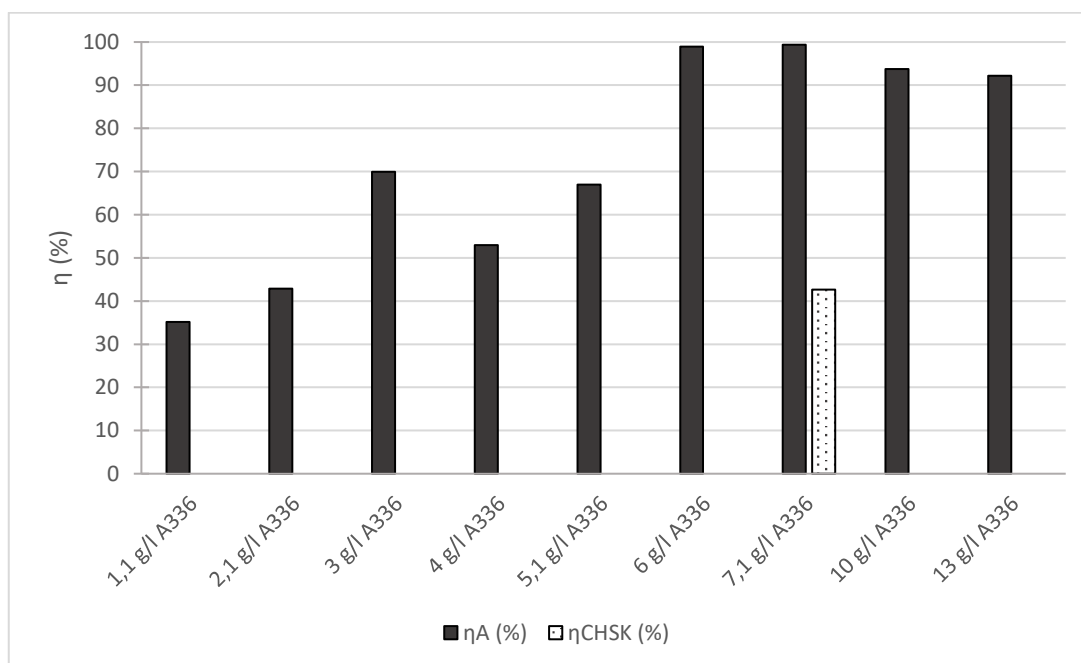
Aplikace A336 bez následného přídavku alternativního sorbentu se osvědčila k odbarvení modelového roztoku. Ve většině případů však nedocházelo ke snížení hodnoty  $CHSK_{Cr}$ , ale naopak k jejímu zvýšení v důsledku přidání organické látky (A336) do roztoku. Nebylo však pozorováno tak výrazné zvýšení hodnot  $CHSK_{Cr}$  jako v experimentech s použitím BAC. Nejlepší účinnosti odbarvení i poklesu  $CHSK_{Cr}$  při použití samotného A336 bylo dosaženo při násadě 7,1 g/l A336 (experiment 0103-4, viz tabulka 17). Vliv násady A336 bez následného přídavku alternativního sorbentu na účinnost odstranění OČ je zobrazen na obrázku 21.

Tabulka 17 – Vliv aplikace A336 bez následného přídavku sorbentu na účinnost odstranění OČ

Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
0103-1	1,1 g/l A336	35,13	-
0103-2	2,1 g/l A336	42,85	-
0612-2	3 g/l A336	69,95	-
1403-1	4 g/l A336	52,97	-
0103-3	5,1 g/l A336	66,95	-
0612-1	6 g/l A336	98,92	-
0103-4	7,1 g/l A336	99,37	42,67
0103-5	10 g/l A336	93,78	-
1810-2	13 g/l A336	92,17	-

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$



Obrázek 21 – Vliv násady A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Následně byl ověřován přídavek levných alternativních sorbentů, které měly odstranit zbytky organických látek v čištěných vodách po aplikaci A336. Konkrétně byl používán biochar a bentonit. Na obrázku 22 a v tabulce 18 je zobrazeno srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu na účinnost odstranění OČ. Přídavek adsorbentů zvyšoval účinnost odbarvení roztoku i účinnost odstranění CHSK<sub>Cr</sub>. Nejlepší účinnosti odbarvení i poklesu hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> bylo dosaženo přídavkem 10 g/l bentonitu a 10 g/l biocharu k roztoku po aplikaci násady 6 g/l A336 (experiment 2211-4, viz tabulka 18).

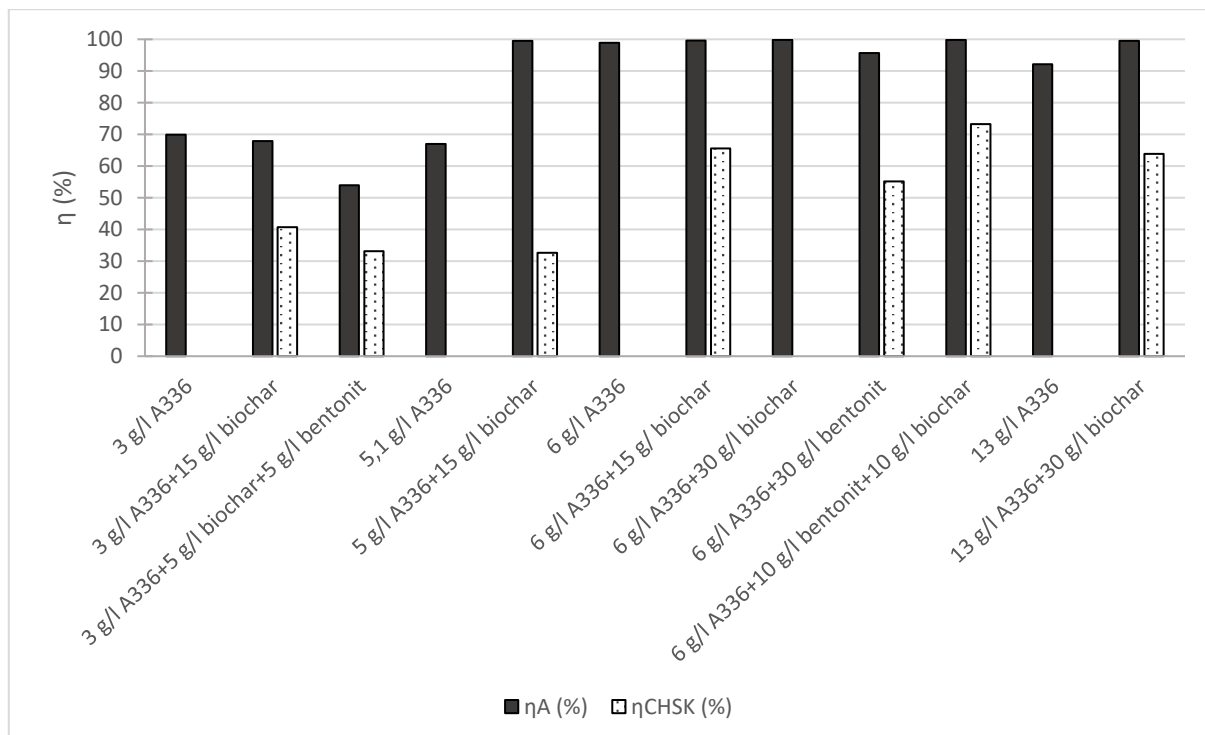
Tabulka 18 – Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	η <sub>A</sub> (%)	η <sub>CHSK</sub> (%)
0612-2	3 g/l A336	69,95	-
0612-3	3 g/l A336+15 g/l biochar	67,84	40,71
0612-4	3 g/l A336+5 g/l biochar+5 g/l bentonit	53,92	33,16
0103-3	5,1 g/l A336	66,95	-
1403-5	5 g/l A336+15 g/l biochar	99,48	32,58
0612-1	6 g/l A336	98,92	-
1403-2	6 g/l A336+15 g/ biochar	99,65	65,59
0111-2	6 g/l A336+30 g/l biochar	99,82	-
2211-3	6 g/l A336+30 g/l bentonit	95,70	55,14
2211-4	6 g/l A336+10 g/l bentonit+10 g/l biochar	99,84	73,22

Č. exp.	Přepočet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
1810-2	13 g/l A336	92,17	-
0612-6	13 g/l A336+30 g/l biochar	99,55	63,88

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$



Obrázek 22 – Srovnání vlivu přidavku biocharu a bentonitu po aplikaci A336 na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

### 5.1.3 Vyhodnocení použití kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu

Bylo ověřeno několik násad skládajících se z kombinace obou prověřovaných ILs (A336+50% BAC) a v některých případech byl přidán i alternativní sorbent bentonit.

Z tabulky 19 je patrné, že při použití kombinace 50% vodného roztoku BAC a A336 v poměru 10:3 ani v poměru 5:6 nebylo dosahováno příliš dobrých účinností. Z experimentu testujícího přidavek bentonitu po aplikaci ILs (experiment 0612-9, viz tabulka 19) je zřejmé, že přidavek bentonitu snížil účinnost odbarvení modelového roztoku OČ oproti stejným násadám ILs bez přidavku bentonitu. Dokonce došlo ke zvýšení absorbance, což je jev pozorovaný již v experimentech provedených s BAC. Není vyloučeno, že by vhodným poměrem ILs a vhodnou dávkou nemohlo být dosahováno lepších účinností. Tato práce se však kombinaci ILs dále nevěnovala.

Tabulka 19 – Vliv kombinace Aliquatu 336 a 50% vodného roztoku BAC na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepoččet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
0612-7	10 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	12,78	-
2911-3	10 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	8,31	-
0612-8	2,5 g/l 50% BAC+3 g/l A336	42,42	-
0612-9	2,5 g/l 50% BAC+3 g/l A336+15 g/l bentonit	-	-

*U neuvedené účinnosti odbarvení došlo k nárůstu absorbance (viz vysvětlení v kapitole 5.1.1)*

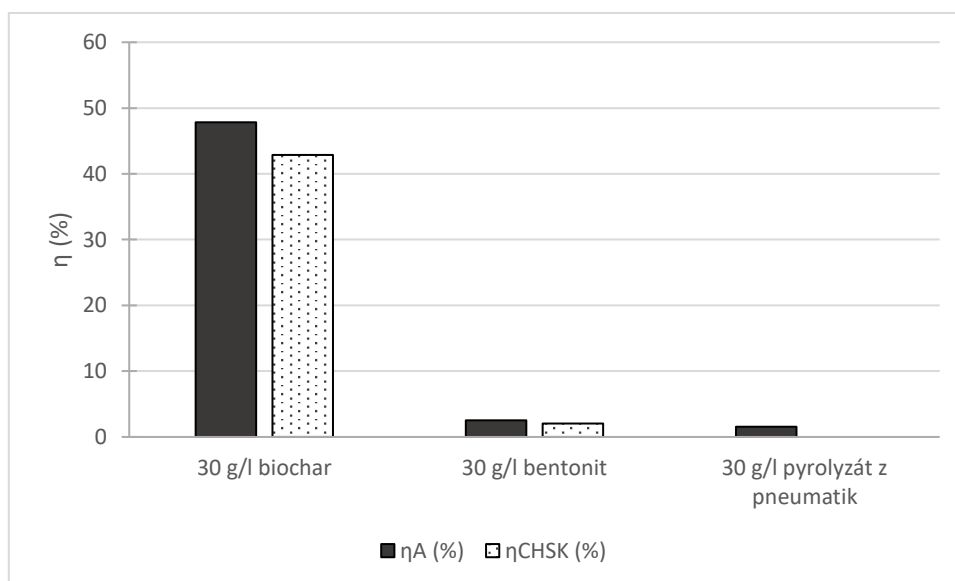
$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$

#### 5.1.4 Vyhodnocení sorpční účinnosti alternativních sorbentů pro odstranění

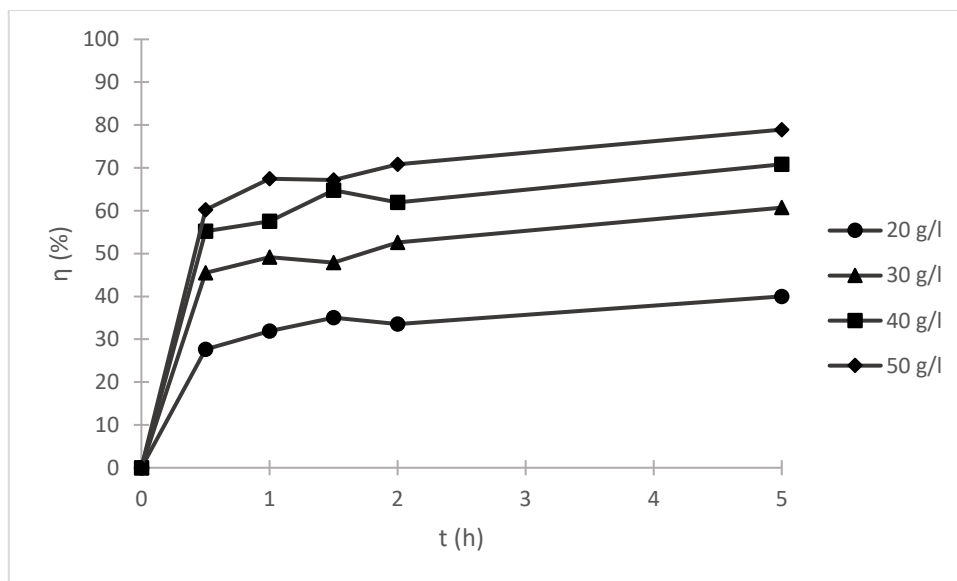
##### Ostazinové černi HN-Cr

Z obrázku 23 je patrné, že při použití samotného alternativního adsorbentu k odstraňování OČ z modelového roztoku, byl nejúčinnější biochar. Naopak použití samotného bentonitu k odstraňování OČ z roztoku se příliš neosvědčilo. Vzhledem k zápornému náboji povrchu bentonitu (viz kapitola 3.2.3.1) však nebylo očekáváno, že by jeho samotné použití poskytovalo vysokou účinnost odstranění aniontového barviva OČ. V orientačních experimentech se bentonit osvědčil při použití v kombinaci s ILs, a proto byl zkoumán i v kapitole věnující se optimalizaci procesu. Pyrolyzát z pneumatik byl prověřen pouze v několika orientačních experimentech, protože se neukázal být účinný pro odstraňování OČ při jeho samotném použití ani při použití v kombinaci s BAC.



Obrázek 23 – Srovnání účinnosti odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l pomocí alternativních sorbentů

Jelikož biochar byl nejúčinnějším z prověřovaných alternativních sorbentů, byla vytvořena závislost účinnosti odbarvení modelového roztoku OČ na době kontaktu s biocharem a na jeho dávce. Jak lze vidět na obrázku 24, tak účinnost odstranění barviva roste se zvyšující se dávkou sorbentu. Největší nárůst účinnosti byl znatelný mezi násadou 20 g/l a 30 g/l. Při všech prověřovaných násadách biocharu bylo dosaženo nejvyššího nárůstu odstranění barviva během prvních 30 min kontaktu, a poté došlo k výraznému zpomalení adsorpce. Vzhledem k rychlosti adsorpce v prvních 30 minutách, lze tuto dobu kontaktu považovat za ideální.



Obrázek 24 – Vliv dávky biocharu a doby kontaktu na účinnost odbarvení modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l

### 5.1.5 Srovnání testovaných postupů čištění vod

V tabulce 20 a na obrázku 25 je uvedeno srovnání vybraných experimentů, které byly provedeny s modelovým roztokem OČ a s různými násadami činidel.

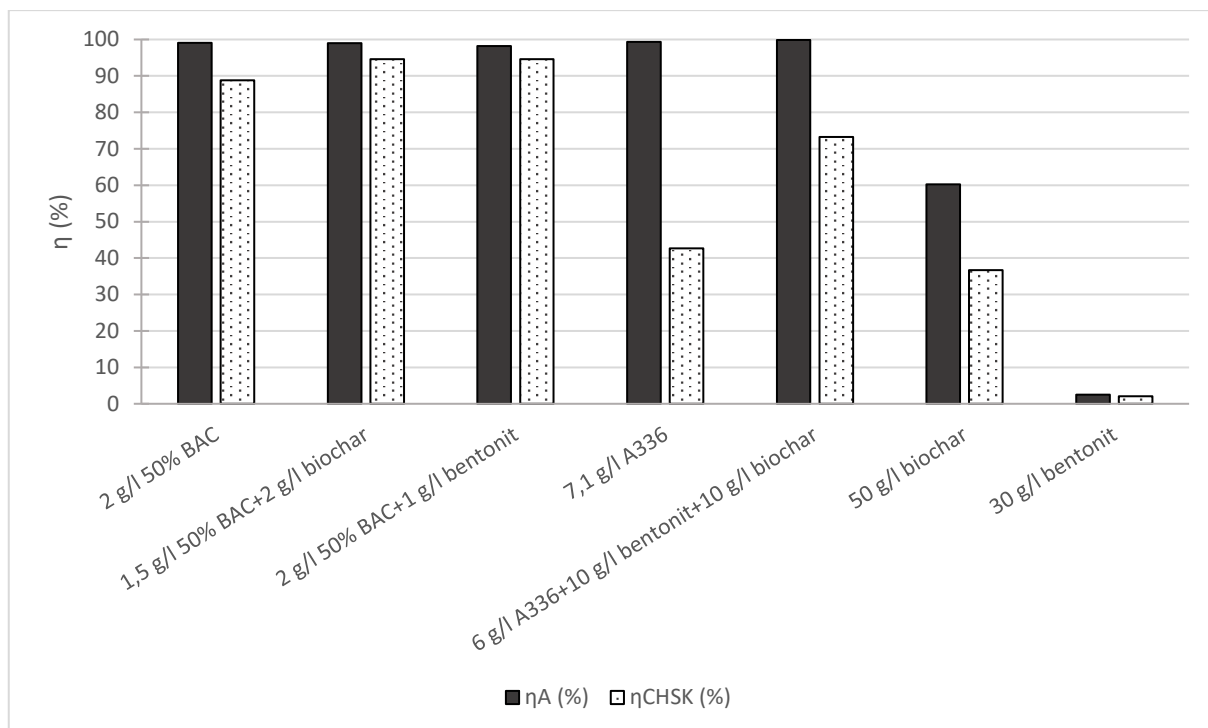
Tabulka 20 – Srovnání vlivu dávky činidel na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku

Č. exp.	Přepoččet násad na 1 l modelového roztoku OČ o koncentraci 1 g/l	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)
2102-5	2 g/l 50% BAC	99,12	88,79
1303-3	1,5 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	99,00	94,57
0803-3	2 g/l 50% BAC+1 g/l bentonit	98,17	94,63
0103-4	7,1 g/l A336	99,37	42,67
2211-4	6 g/l A336+10 g/l bentonit+10 g/l biochar	99,84	73,22
1110-4	50 g/l biochar	60,24	36,66
0111-4	30 g/l bentonit	2,54	2,05

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$





Obrázek 25 – Srovnání vlivu dávky činidel na účinnost odstranění O<sub>2</sub> z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Z obrázku 25 je patrné, že použití obou prověřovaných iontových kapalin, bez přídavku adsorbentů i s jejich přídavkem, je při správném dávkování velmi účinné z hlediska odbarvení roztoku. Z hlediska poklesu  $CHSK_{Cr}$  bylo lepších výsledků dosaženo s použitím BAC. Jako optimalizovaný experiment byl vybrán experiment 1303-3 (viz tabulka 20), ve kterém byla použita násada 1,5 g/l 50% vodného roztoku BAC a přídavek 2 g/l biocharu. Účinnost tohoto experimentu byla v podstatě srovnatelná s účinností experimentu 0803-3 (viz tabulka 20), ve kterém byla použita násada 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a přídavek 1 g/l bentonitu. V experimentu 1303-3 však bylo použito menší množství 50% vodného roztoku BAC, což činí proces méně nákladným.

Experimenty s použitím A336 nebyly více optimalizovány, protože ze získaných dat se dalo usoudit, že proces s použitím A336 bude nákladnější než použití BAC. Bylo zjištěno, že optimální množství A336 k čištění modelového roztoku o koncentraci 1 g/l se pohybuje kolem 7 g/l, zatímco optimální množství 50% vodného roztoku BAC k čištění téhož roztoku se pohybuje kolem 2 g/l (v případě vhodného přídavku biocharu kolem 1,5 g/l). Tabulka 21 ukazuje rozdílné náklady potřebné na optimální násadu při použití 50% vodného roztoku BAC a A336.

Tabulka 21 – Srovnání nákladů potřebných na optimální dekontaminaci studovaných vod o koncentraci OČ 1 g/l pomocí 50% vodného roztoku BAC a A336 (ceny použity z [88, 89])

IL	Cena za 1 l	Hustota (g/ml)	Hmotnost 1 l	Cena za 1 g	Optimální násada	Náklady na optimální násadu
50% BAC	3 276 Kč	0,980	980 g	3,34 Kč	2 g/l	6,69 Kč
A336	3 847 Kč	0,884	884 g	4,35 Kč	7 g/l	30,46 Kč

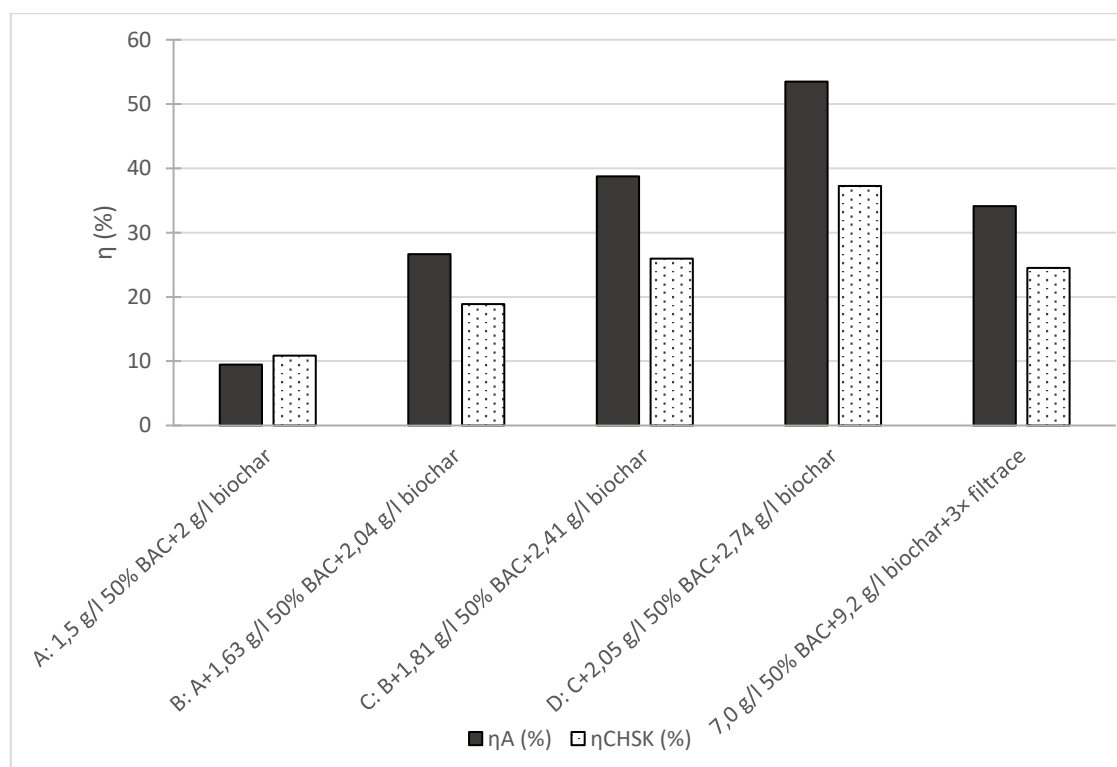
## 5.2 Vyhodnocení experimentů s reálnými vodami z výroby Ostazinové černi HN-Cr

Po optimalizaci podmínek efektivního odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l byly metody separace barviva pomocí iontové kapaliny testovány i na reálných vodách z výroby OČ, která probíhá ve firmě Synthesia a.s. Jednalo se o filtráty získané po separaci OČ z roztoku. V experimentech provedených s RV nebylo dosaženo tak dobrých výsledků jako s modelovým roztokem OČ. Odlišné výsledky se daly očekávat z důvodu odlišných vlastností RV a jejich odlišného složení oproti modelovému roztoku. I přesto však bylo prokázáno, že lze použít 50% vodný roztok BAC k odstranění OČ z RV.

Po proměření absorbance RV byla pomocí rovnice kalibrační přímky vypočtena koncentrace OČ v RV 7 g/l. Optimální násady 50% vodného roztoku BAC a biocharu, které byly zjištěny v kapitole 4.4.2 pro modelový roztok OČ o koncentraci 1 g/l, byly přepočteny na koncentraci barviva v RV. Po aplikaci přepočtené násady 50% vodného roztoku BAC a biocharu do RV (experiment 1503-1) bylo dosaženo účinnosti odbarvení 38,45 % a poklesu hodnoty  $CHSK_{Cr}$  22,36 %.

Dávkováním nízkých násad 50% vodného BAC a biocharu bylo v devíti opakovaných experimentech dosaženo účinnosti odbarvení RV 92,63 % (experimenty z řady 2003, 2103-1, 2103-2 a 2103-3) a poklesu  $CHSK_{Cr}$  67,87 %. V příloze C je fotografie filtrátů tří posledních experimentů z popsané série. I přes vysokou účinnost odbarvení by pokles  $CHSK_{Cr}$  nedostačoval ke splnění emisního limitu pro odpadní vody z výroby barviv. Emisní limit pro odpadní vody z výroby barviv je stanoven Nařízením vlády 401/2015 Sb. [18] jako 80% pokles hodnoty  $CHSK_{Cr}$  oproti odpadním vodám před čištěním. Je však nutné dodat, že je možné, že hodnota  $CHSK_{Cr}$  byla ovlivněna vysokou přítomností chloridů v RV, ačkoli byly provedeny opatření, jako je ředění a zvolení kyvetového CHSK testu s vyšším obsahem síranu rtuťnatého, k jejich maskování.

Jelikož v sérii devíti po sobě následujících experimentů je možné značné ovlivnění úbytku OČ v roztoku adsorpcí na filtrační papír, byl tento vliv ověřen v experimentech, jejichž výsledek je uveden v tabulce 22. Bylo prokázáno, že opakovaná filtrace ovlivňuje účinnost odstranění OČ z roztoku. I přes ovlivnění účinnosti odstranění OČ opakovanou filtrací přes filtrační papír však bylo prokázáno, že jednorázová aplikace větší násady činidel je méně účinná než několikanásobné čištění nižšími násadami. Tato srovnání jsou uvedena v tabulce 22. Na obrázku 26 je zobrazeno srovnání vlivu opakovaného dávkování nízkých násad činidel a jedné větší násady činidel na účinnost odstranění OČ.



Obrázek 26 – Srovnání vlivu opakovaného dávkování nízkých násad činidel a jednorázové aplikace stejného množství činidel na účinnost odstranění OČ z modelového roztoku o koncentraci 1 g/l

Tabulka 22 – Vliv vícenásobné filtrace na proces odstraňování OČ a porovnání účinností při opakovaném dávkování nízkých násad činidel a při jednorázové aplikaci stejného množství činidel

Č. exp.	Vzorek	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
2803-0	Reálné vody z výroby OČ	146,1	/	9900	/	215	/
2803-1	100 ml RV 8× zfiltrováno	127,4	12,82	8900	10,10	/	/
2103-3	filtráty po devítinásobném čištění	11,1	92,63	3410	65,56	31,8	85,21
2803-2.1	násada odpovídající součtu násad při devítinásobném čištění	77,8	46,74	6200	37,37	/	/
2803-2.2	filtráty 2803-2.1+8× filtrace	63,4	56,64	6050	38,89	111	48,37

Č. exp.	Vzorek	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
2003-4	filtráty po čtyřnásobném čištění	70,1	53,47	6650	37,26	/	/
2803-3.1	násada odpovídající součtu násad při čtyřnásobném čištění	109,9	27,00	8350	21,23	/	/
2803-3.2	filtráty 2803-3.1+3× filtrace	99,2	34,13	8000	24,53	/	/

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

$\eta_{AOX}$  – účinnost poklesu AOX

Byly prověřovány i další násady 50% vodného roztoku BAC a biocharu, ale ve většině případů došlo k nežádoucímu nárůstu hodnot CHSK<sub>Cr</sub>. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při násadě 3 g 50% vodného roztoku BAC a přídavku 4,1 g biocharu na 100 ml RV. Účinnost odbarvení byla 74,02 %, pokles hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> byl 5,56 % a pokles parametru AOX byl 56,09 %.

Byl prověřován také vliv hydrolyzy barviva na průběh odstranění OČ z RV. Samotnou hydrolyzou bylo dosaženo 97% poklesu AOX. V přítomnosti polyvinylalkoholu nebylo dosaženo lepšího výsledku poklesu AOX než při hydrolyze bez něj. Po následné aplikaci 50% vodného roztoku BAC a přídavku biocharu k hydrolyzovaným roztokům, bylo prokázáno, že hydrolyzovaný roztok bez polyvinylalkoholu poskytoval vyšší účinnosti odbarvení i poklesu CHSK<sub>Cr</sub> než při jeho použití. Po přidání biocharu k roztoku hydrolyzovanému s polyvinylalkoholem nebylo dosaženo příliš vysoké účinnosti odbarvení ani poklesu CHSK<sub>Cr</sub>, ale bylo dosaženo 99% účinnosti poklesu AOX.

Tabulka 23 – Vliv kombinované techniky hydrolyzy a následné aplikace IL a/nebo biocharu na účinnost odstranění OČ a AOX z RV

Č. exp.	Vzorek (násada)	$A_{587}$	$\eta_A$ (%)	CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	$\eta_{CHSK}$ (%)	AOX (mg/l)	$\eta_{AOX}$ (%)
1503-0	Reálné vody z výroby OČ	150,6	/	10600	/	215	/
2103-4	100 ml RV+2 g NaOH+var	173	/	/	/	6,21	97,11
2103-5	100 ml RV+2 g NaOH+1 g polyvinylalkohol+var	162	/	/	/	30,8	85,67
2203-1	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-4 +0,7 g biochar	83,8	51,66	5750	45,75	/	/
2203-2	0,5 g 50% BAC+50 ml filtrátů z 2103-5 +0,7 g biochar	81,9	49,61	7350	30,66	/	/
2203-3	100 ml RV+2 g NaOH+1 g polyvinylalkohol+var+1,4 g biochar	154	5,42	9300	12,26	2,14	99,00

$A_{587}$  – absorbance při vlnové délce 587 nm po zohlednění ředění

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu CHSK<sub>Cr</sub>

$\eta_{AOX}$  – účinnost poklesu AOX

### 5.3 Porovnání výsledků s dalšími pracemi

V této kapitole budou srovnány různé metody odstranění barviva Reactive black 8, které byly prověřeny jinými autory, s metodou odstranění téhož barviva v této práci. V tabulce 24 jsou shrnuty účinnosti experimentů, které se zabývaly čištěním modelových roztoků barviva. Experimenty prováděné jinými autory již byly stručně popsány v kapitole 3.

Jak lze vyčíst z tabulky 24, tak ve všech popsáných experimentech bylo dosahováno vysokých účinností odstranění barviva. Je však důležité zmínit, že koncentrace barviva v modelových roztocích byly různé a u mnoha experimentů velmi nízké. Koncentrace modelových roztoků použitých v jednotlivých studiích jsou uvedeny v tabulce 24.

Biologickým čištěním pomocí *Physalis minima L* bylo dosaženo nejmenšího množství odstraněného barviva z uvedených experimentů, a to 22,71 mg/l za 5 dní [26]. Proto lze tento experiment označit za nejméně účinný. Největší výhodou biologického čištění je jeho nízká cena. Naopak hlavním negativem je dlouhá doba čištění [49].

Fotokatalytickou reakcí s použitím 2 g/l fotokatalyzátoru  $\text{CoMoO}_4$  bylo dosaženo odstranění 45,75 mg/l barviva za 100 min [32]. Hlavní výhodou fotokatalytické reakce je degradace sloučenin za nulové produkce kalu. Nevýhodou je možnost vzniku škodlivých produktů degradace a vysoké náklady metody [49].

Při elektrochemické oxidaci v kombinaci se sonifikací bylo odstraněno 62,9 mg/l barviva za 90 min [33]. Výhodou elektrochemické oxidace je nulová potřeba dodávání chemikálií, nevýhodou je vysoká cena elektrické energie.

Při adsorpci na nanočástice ZnO bylo odstraněno 70 mg/l barviva za 60 min pomocí 8 g/l adsorbentu [29]. Při adsorpci na práškové železo bylo odstraněno 86 mg/l barviva za 20 min pomocí 2 g/l adsorbentu. Kombinací adsorpce na práškové železo za stejných podmínek se sonifikací byla separace zvýšena na 88 mg/l, z čehož lze usoudit, že kombinace se sonifikací sice zvyšuje účinnost adsorpce barviva na práškové železo, ale nepříliš významně [30]. Při adsorpci na biochar (ověřené v této práci) bylo odstraněno 602 mg/l barviva za 30 min pomocí 50 g/l adsorbentu. Lze odhadnout, že ze zmíněných adsorbentů má nejlepší schopnost adsorpce pro zkoumané barvivo práškové železo, druhou nejlepší biochar a nejhorší nanočástice ZnO. Výhodou adsorpce je jednoduchost a flexibilita procesu. Nevýhodou je vysoká cena regenerace adsorbentu nebo jeho případná likvidace [16].

Fentonovou oxidací bylo odstraněno 324 mg/l barviva za 50 minut. Za použití stejných násad chemikálií a doby reakce bylo v kombinaci se sonifikací dosaženo odstranění 340 mg/l. Použitím kombinace Fentonovy reakce a sonifikace nebylo dosaženo příliš vysokého zvýšení odstranění barviva oproti samotné Fentonově oxidaci, ale pokles  $CHSK_{Cr}$  se v kombinaci se sonifikací zvýšil o 22 % [31]. Výhodou Fentonovy oxidace je vysoká účinnost odstranění kontaminantů a nevýhodou je vysoká produkce kalu a nutnost reakce v kyselém prostředí [49].

Ve srovnání s výše popsanou literaturou [29-33] experimenty provedené v rámci této práce dosahovaly množství odstraněného barviva popsaného v tomto odstavci. Při srážení iontovou výměnou pomocí 7 g/l A336 během 30minutové reakce bylo odstraněno 994 mg/l barviva. Při srážení iontovou výměnou pomocí 2 g/l 50% vodného roztoku BAC bylo odstraněno 979 mg/l barviva. Při použití 6 g/l A336 a následném dočištění biocharem a bentonitem o koncentracích 10 g/l bylo odstraněno 998 mg/l barviva. Při použití 1,5 g/l 50% vodného roztoku BAC a dočištění roztoku 2 g/l biocharu bylo odstraněno 990 mg/l barviva. Při použití 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a dočištění roztoku 1 g/l bentonitu bylo odstraněno 980 mg/l barviva. Výhodou použití iontových kapalin ke srážení je vysoká účinnost odstranění barviva, ale nevýhodou je možnost kontaminace čištěné vody iontovou kapalinou a také nutná recyklace iontové kapaliny nebo likvidace získané sraženiny.

Z předchozích odstavců vyplývá, že použití iontových kapalin k vysrážení barviva z roztoku se zdá jako nejúčinnější z uvedených metod zabývajících se odstraněním barviva Reactive black 8 z modelového roztoku. V případě reakce s BAC bylo dosahováno také velmi vysokého poklesu  $CHSK_{Cr}$ , jehož hodnota je dostačující pro splnění emisního limitu pro průmyslové vody z výroby barviv. Pokles  $CHSK_{Cr}$  nebyl stanoven pro všechny metody. Ale z dostupných hodnot by byl splněn emisní limit pro průmyslové vody z výroby barviv pouze při použití Fentonovy oxidace v kombinaci se sonifikací.

Tabulka 24 – Srovnání účinností odstranění barviva Reactive black 8 publikovanými postupy a nově vyvinutou technikou využívající aplikaci iontové kapaliny

Metoda	Násady v přepočtu na objem modelového roztoku nebo podrobnosti k metodě	Koncentrace barviva v modelovém roztoku (mg/l)	Doba reakce	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)	Zdroj
Adsorpce na nanočástice ZnO	8 g/l nanočástic ZnO	75	60 min	94,0	/	[29]
Adsorpce na práškové železo	2 g/l práškového železa	100	20 min	86,0	/	[30]

Metoda	Násady v přepočtu na objem modelového roztoku nebo podrobnosti k metodě	Koncentrace barviva v modelovém roztoku (mg/l)	Doba reakce	$\eta_A$ (%)	$\eta_{CHSK}$ (%)	Zdroj
Adsorpce na práškové železo v kombinaci se sonifikací	2 g/l práškového železa	100	20 min	88,0	/	[30]
Fotokatalytická reakce	2 g/l fotokatalyzátoru $\text{CoMoO}_4$	50	100 min	91,5	/	[32]
Elektrochemická oxidace v kombinaci se sonifikací	anoda $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ + katoda nerezové oceli	100	90 min	62,9	32,4	[33]
Fentonova oxidace	5,88 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ +0,45 mM $\text{Fe}^{2+}$	400	50 min	81,0	62,0	[31]
Fentonova oxidace v kombinaci se sonifikací	5,88 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ +0,45 mM $\text{Fe}^{2+}$	400	50 min	85,0	84,0	[31]
Biologické čištění	<i>Physalis minima L</i>	30	5 dní	75,7	/	[26]
Srážení pomocí iontové kapaliny	2 g/l 50% BAC	1000	30 min	97,9	84,7	tato práce
Srážení pomocí iontové kapaliny	7,1 g/l A336	1000	30 min	99,4	42,7	tato práce
Srážení pomocí iontové kapaliny a přídavek adsorbentu	1,5 g/l 50% BAC+2 g/l biochar	1000	30 min	99,0	94,6	tato práce
Srážení pomocí iontové kapaliny a přídavek adsorbentu	2 g/l 50% BAC+1 g/l bentonit	1000	30 min	98,2	94,6	tato práce
Srážení pomocí iontové kapaliny a přídavek adsorbentů	6 g/l A336+10 g/l biochar +10 g/l bentonit	1000	30 min	99,8	73,2	tato práce
Adsorpce na biochar	50 g/l biochar	1000	30 min	60,2	36,7	tato práce
Adsorpce na biochar	50 g/l biochar	1000	5 h	78,9	67,2	tato práce

$\eta_A$  – účinnost odbarvení roztoku

$\eta_{CHSK}$  – účinnost poklesu  $CHSK_{Cr}$

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na použití iontových kapalin (50% vodného roztoku benzalkonium chloridu a Aliquatu 336) k odstraňování aniontového azobarviva Ostazinové černi HN-Cr (resp. Reactive black 8, OČ) z kontaminovaných vod (modelového roztoku barviva a reálných vodných filtrátů z výroby tohoto barviva). Hlavním cílem práce bylo dosažení maximálního odstranění organického znečištění způsobeného tímto barvivem a dále optimalizace násady iontové kapaliny a případného alternativního sorbentu, který byl k roztoku přidáván za účelem jeho dočištění po aplikaci iontové kapaliny.

Optimalizovaná násada přepočtená na koncentraci čištěného roztoku byla aplikována na reálné odpadní vody pocházející z výroby OČ. Účinnost odstranění barviva byla pouze 38,45 % a pokles  $CHSK_{Cr}$  byl 22,36 %. Nízká účinnost byla pravděpodobně způsobena přítomností dalších kontaminantů v reálných vodách. Pokles  $CHSK_{Cr}$  reálné vody po čištění by nebyla z legislativního hlediska dostačující pro vypouštění do povrchových vod, protože dle Nařízení vlády č. 401/2014 Sb. [18] je nutné snížit  $CHSK_{Cr}$  alespoň o 80 %. S reálnými vodami bylo provedeno více experimentů, z nichž mnohé měly dobrou účinnost odstranění barviva a vykazovaly i pokles parametru AOX, ale v žádném z experimentů nebylo dosaženo poklesu  $CHSK_{Cr}$ , který by vyhovoval výše zmíněnému emisnímu limitu. Vysoké hodnoty  $CHSK_{Cr}$  mohly být ovlivněny vysokou koncentrací chloridů, která byla potlačena (maskována) ředěním vzorku a kyvetovými CHSK testy určenými pro měření vzorků s vysokým obsahem chloridů, ale i přesto není ovlivnění přítomností chloridů vyloučeno. Velmi vysoké účinnosti odstranění AOX z reálných vod bylo dosaženo pomocí hydrolyzy barviva. Po následném přidavku biocharu bylo dosaženo dokonce 99% odstranění AOX

Nejlepšího výsledku experimentu provedeného s reálnými vodami bylo dosaženo po devítinásobném čištění pomocí nízkých násad 50% vodného roztoku BAC a biocharu. Bylo dosaženo účinnosti odbarvení 92,63 %, poklesu  $CHSK_{Cr}$  65,56 % a poklesu parametru AOX 85,21 %. Nejlepšího výsledku pomocí jednorázového čištění RV bylo dosaženo při násadě 3 g 50% vodného roztoku BAC a přidavku 4,1 g biocharu na 100 ml RV. Účinnost odbarvení roztoku byla 74,02 %, pokles hodnoty  $CHSK_{Cr}$  byl 5,56 % a pokles parametru AOX byl 56,09 %.

Na modelovém roztoku OČ o koncentraci 1 g/l byly zkoumány tři alternativní sorbenty, konkrétně biochar, bentonit a pyrolyzát z pneumatik. Pyrolyzát z pneumatik se k odstraňování



barviva vůbec neosvědčil, ať už při jeho samotné aplikaci nebo při jeho přidavku k roztoku po aplikaci 50% vodného roztoku BAC. Bentonit se neosvědčil k odstraňování barviva při jeho samotné aplikaci, ale osvědčilo se jeho použití jako přidavku k roztoku po aplikaci iontových kapalin, protože velmi účinně snižoval parametr  $CHSK_{Cr}$  v případech, kdy byl v roztoku přebytek BAC. Biochar se osvědčil již při jeho samotné aplikaci a ukázal se být účinným i k dočištění roztoku po aplikaci iontových kapalin. Násada 50 g/l biocharu k modelovému roztoku poskytla po 30minutovém kontaktu 60,02% účinnost odstranění barviva a 36,7% pokles  $CHSK_{Cr}$ .

Optimalizace násady iontových kapalin a alternativních sorbentů byla prováděna také na modelovém roztoku OČ o koncentraci 1 g/l. Při aplikaci Aliquatu 336 (A336) bylo dosahováno dobrých účinností, ale jeho použití se ukázalo být mnohem nákladnější než použití 50% vodného roztoku BAC, a proto nebylo použití A336 zcela optimalizováno. Nejlepším výsledkem dosaženým při aplikaci A336 bez dalšího přidavku sorbentu bylo použití násady 7,1 g/l A336, které poskytlo účinnost odstranění barviva 99,37 % a pokles  $CHSK_{Cr}$  42,67 %. Nejlepším výsledkem při aplikaci A336 s následným přidavkem sorbentu byla násada 6 g/l A336, přidavek 10 g/l biocharu a 10 g/l bentonitu. Tyto násady poskytly účinnost odstranění barviva 99,84 % a pokles  $CHSK_{Cr}$  73,22 %.

Při aplikaci 50% vodného roztoku BAC bylo prokázáno, že odstranění OČ velmi záleží na dávkovaném množství. Toto tvrzení vyplývá již z experimentů provedených na modelovém roztoku OČ s použitím 50% vodného roztoku BAC bez následného přidavku sorbentu. Bylo pozorováno, že při vysokých násadách 50% vodného roztoku BAC vůbec neproběhlo srážení. Se snižující se násadou (pozorováno od násady 6 g/l) začalo docházet ke srážení až po 25násobném naředění filtrátů získaných z tohoto experimentu k účelům měření absorbance a po zfiltrování vzniklé směsi došlo k odbarvení roztoku, což ovlivnilo naměřenou absorbanci, a tedy i účinnost odstranění barviva. Podobné chování vykazovaly i filtráty po čištění násadami 5 g/l, 4 g/l a 3 g/l 50% vodného roztoku BAC. Aplikace 2 g/l 50% vodného roztoku BAC vykazovala vysokou účinnost odstranění barviva 99,12 % a pokles  $CHSK_{Cr}$  88,79 %, což byl nejlepší dosažený výsledek s BAC bez přidavku dalšího adsorbentu. Aplikace nižší násady 1 g/l 50% vodného roztoku BAC způsobila snížení účinnosti odstranění barviva a zároveň došlo i ke zvýšení hodnoty  $CHSK_{Cr}$ , z čehož lze usoudit, že k iontové výměně nebyl spotřebován všechen BAC přítomný v roztoku. S přidavkem sorbentů po aplikaci 50% vodného roztoku BAC bylo dosaženo nejlepších výsledků s násadami 1,5 g/l 50% vodného roztoku BAC s přidavkem 2 g/l biocharu a 2 g/l 50% vodného roztoku BAC s přidavkem 1 g/l bentonitu. Zmíněné násady

poskytly téměř 100% účinnost odstranění barviva a také vysokou účinnost odstranění  $CHSK_{Cr}$ . U vybraných dekontaminačních experimentů provedených s 50% vodným roztokem BAC byl stanoven parametr AOX, který se podařilo výrazně snížit. Při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC bylo dosaženo 94,04% poklesu AOX, při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a přídavku 2 g/l biocharu bylo dosaženo 97,66% poklesu AOX a při násadě 2 g/l 50% vodného roztoku BAC a přídavku 2 g/l bentonitu bylo dosaženo 84,15% účinnosti odstranění kontaminace organickými halogenderiváty.

Závěrem této diplomové práce je, že optimální dávka činidel pro odstranění 1 g testovaného barviva z 1 litru kontaminované vody je 1,5 g/l 50% vodného roztoku BAC a následný přídavek 2 g/l biocharu. Účinnost odstranění barviva při uvedené násadě činidel byla 99,00 % a účinnost poklesu hodnoty souhrnného parametru  $CHSK_{Cr}$  byla 94,57 %.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SUDHA, M., A. SARANYA, G. SELVAKUMAR a N. SIVAKUMAR. Microbial degradation of azo dyes: a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2014, **3.2**: 670-690.
- [2] KOGAN, J. M. *Chemie barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960.
- [3] BORODKIN, Vasilij Fedorovič. *Chemie organických barviv*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.
- [4] CROCE, Roberta, Filippo CINÀ, Anna LOMBARDO et al. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **144**: 79-87. ISSN 01476513.
- [5] KRYŠTŮFEK, Jiří a Jakub WIENER. *Barvení textilií I*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2008.
- [6] BENKHAYA, Said, Souad M'RABET and Ahmed EL HARFI. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 2020, **6.1**. ISSN 24058440.
- [7] CHUNG, King-Thom. Azo dyes and human health: a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2016, **34.4**: 233-261.
- [8] BAFANA, Amit, Sivanesan Saravana DEVI and Tapan CHAKRABARTI. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 2011, **19**: 350-371.
- [9] DRUMOND CHEQUER, Farah Maria, Gisele Augusto Rodrigues DE OLIVEIRA, Elisa Raquel, Juliano CARVALHO et al. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. In: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, InTech, 2013.
- [10] HUNGER, Klaus. *Industrial Dyes*, Wiley, 2002. ISBN 9783527304264.
- [11] 김상용, 조재훈, 조진구 et al. *Reactive black 8 and salting-out crystallization method for producing the same*. 2011. Jižní Korea. KR101010290B1. Uděleno 17.1.2011. Zapsáno 25.1.2011.
- [12] OSTAZINOVÁ ČERNĚ H-N. *Synthesia: Chemistry for the future* [online]. Pardubice: Synthesia, 2011.
- [13] KHAN, Mohammad Danish, Ankit SINGH, Mohammad Zain KHAN et al. Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, **53**.
- [14] KUMAR, Vijay, Chandrakant THAKUR and Parmesh Kumar CHAUDHARI. Anaerobic biological treatment of dye bearing water in anaerobic sequencing batch reactor:

- performance and kinetics studies. In: *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, **99**.10. ISSN 00194522.
- [15] VELUSAMY, Sasireka, Anurag ROY, Senthilarasu SUNDARAM et al. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. *The Chemical Record*, 2021, **21**.7: 1570-1610.
- [16] KHAN, Waseem Ullah, Sirajuddin AHMED, Yogesh DHOBLE et al. A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2023, **100**.1.
- [17] YANG, Zhaohang, Taka-Aki ASOH and Hiroshi UYAMA. Removal of cationic or anionic dyes from water using ion exchange cellulose monoliths as adsorbents. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, **92**.9: 1453-1461.
- [18] ČESKO. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: *Zákony pro lidi.cz*. AION CS 2010-2023.
- [19] HUSSAIN, Bilal, Muhammad SAJAD, Hassan USMAN, et al. Assessment of hepatotoxicity and nephrotoxicity in *Cirrhinus mrigala* induced by trypan blue - an azo dye. *Environmental Research*, 2022, **215**.
- [20] BAROT, J. and A. BAHADUR. Behavioural and histopathological effects of azodye on kidney and gills of *Labeo rohita* fingerlings. *Journal of environmental biology*, 2013, **34**.2: 147-152.
- [21] ARAVIND, Priyadharshini, Hosimin SELVARAJ, Sergio, et al. An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **318**: 203-215.
- [22] SRIVASTAVA, Ankita, Lalit Kumar DANGI, Sushil KUMAR, et al. Microbial decolorization of Reactive black 5 dye by *Bacillus albus* DD1 isolated from textile water effluent. *Heliyon*, 2022, **8**.2.
- [23] VINAYAK, Ankita and Gajendra B. SINGH. Biodecolorization of Reactive black 5 using magnetite nanoparticles coated *Bacillus* sp. RA5. *Materials Today: Proceedings*, 2022, **48**: 1523-1526.
- [24] LIU, Wenbo, Chuanbin FAN, Ziao ZONG, et al. Two Co(II)-based metal organic frameworks for highly efficient removal of azo dyes from aqueous environment: synthesis,

- selective adsorption and adsorption mechanism. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020.
- [25] REID, Thomas M., Kenneth C. MORTON, Ching Y. WANG, et al. Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems. *Environmental Mutagenesis*, 1984, **6.5**: 705-717.
- [26] JHA, Pamela, Nikita MODI, Renitta JOBBY, et al. Differential expression of antioxidant enzymes during degradation of azo dye Reactive black 8 in hairy roots of *Physalis minima* L. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, **17.4**: 305-312.
- [27] SHARMA, Aditya, Zainab SYED, Urmila BRIGHU, et al. Adsorption of textile wastewater on alkali-activated sand. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **220**: 23-32.
- [28] SARAVANAN, Praveen, Jegan JOSEPHRAJ and Bhagavathi PUSHPA THILLAINAYAGAM. A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, **16**.
- [29] MONSEF KHOSHHEB, Zahra, Katayon GONBADI and Gholamreza REZAEI BEHBEHANI. Removal of Reactive black 8 dye from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles: investigation of adsorption parameters. *Desalination and Water Treatment*. 2014, **56.6**: 1558-1565.
- [30] ZHANG, Hui, Ming JIANG, Zhengqi WANG, et al. Decolorisation of CI Reactive black 8 by zero-valent iron powder with/without ultrasonic irradiation. *Coloration Technology*, 2007, **123.3**: 203-208.
- [31] ZHANG, Hui, Yi ZHANG and Daobin ZHANG. Decolorisation and mineralisation of CI. Reactive black 8 by the Fenton and ultrasound/Fenton methods. *Coloration Technology*, 2007, **123.2**: 101-105.
- [32] EDRISSI, Mohammad, Samaneh SAMADANIAN-ISFAHANI and Meysam SOLEYMANI. Preparation of cobalt molybdate nanoparticles; taguchi optimization and photocatalytic oxidation of Reactive black 8 dye. *Powder Technology*, 2013, **249**: 378-385.
- [33] WU, Jie, Fang LIU, Hui ZHANG, et al. Decolorization of CI Reactive black 8 by electrochemical process with/without ultrasonic irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **44.1-3**: 36-43.
- [34] TULASHIE, Samuel Kofi, Francis KOTOKA, Bennett Nana BOTCHWAY, et al. Removal of Reactive violet 5 azodye (V5R) using bamboo, and calabash biochar. *Heliyon*, 2022, **8.10**.

- [35] WORCH, Eckhard. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin: DE GRUYTER, 2012.
- [36] GOSWAMI, Lalit, Anamika KUSHWAHA, Saroj Raj KAFLE, et al. Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. *Catalysts*, 2022, **12.8**.
- [37] SINGH, Mayank, Mohd. AHSAN, Versha PANDEY, et al. Comparative assessment for removal of anionic dye from water by different waste-derived biochar vis a vis reusability of generated sludge. *Biochar*, 2022, **4.1**.
- [38] ŠOLC, Zdeněk a Vratislav VELICH. *Aplikovaná reakční kinetika*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1989.
- [39] HUDEC, Pavol. *Textúra tuhých látok*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2012.
- [40] SUTAR, Shubham, Prasanna PATIL and Jyoti JADHAV. Recent advances in biochar technology for textile dyes wastewater remediation: a review. *Environmental Research*, 2022, **209**.
- [41] ZENG, Huiping, Wei QI, Longxue ZHAI, Fanshuo WANG, et al. Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9.5**.
- [42] WANG, Qian, Bing WANG, Xinqing LEE, et al. Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH. *Science of The Total Environment*, 2018, **634**: 188-194.
- [43] GU, Lin, Guangxia DONG, Haixiang YU, et al. Preparation of porous biochar by urine assisted pyrolysis of sewage sludge and their application for Eriochrome black T adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, **153**.
- [44] NIGAM, Nidhi, Puja KHARE, Vineet YADAV, et al. Biochar-mediated sequestration of Pb and Cd leads to enhanced productivity in *Mentha arvensis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **172**: 411-422.
- [45] GUO, Dabin, Yuexin LI, Baihui CUI, et al. Natural adsorption of Methylene blue by waste fallen leaves of Magnoliaceae and its repeated thermal regeneration for reuse. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **267**.
- [46] DORFNER, Konrad. *Ion Exchangers*. DE GRUYTER, 1991.
- [47] HASSAN, Mohammad M. and Christopher M. CARR. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 2018, **209**: 201-219.
- [48] DHAR, Avik Kumar, Humayra Akhter HIMU, Maitry BHATTACHARJEE, et al. Insights on applications of bentonite clays for the removal of dyes and heavy metals from

- wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, **30.3**: 5440-5474.
- [49] VALLI NACHIYAR, C., A.D. RAKSHI, S. SANDHYA, et al. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: a review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, **7**.
- [50] BENSALAH, Jaouad, Fouad BENHIBA, Amar HABSAOUI, et al. The adsorption mechanism of the anionic and cationic dyes of the cationic resin A®IRC-50, kinetic study and theoretical investigation using DFT. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, **99.7**.
- [51] WAWRZKIEWICZ, Monika. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2012, **30.5**: 507-523.
- [52] STARÝ, Jaromír, Jakub JIRÁSEK, František PTICEN, et al. Review of production, reserves, and processing of clays (including bentonite) in the Czech Republic. *Applied Clay Science*, 2021, **205**.
- [53] MORADI, Omid and Gaurav SHARMA. Emerging novel polymeric adsorbents for removing dyes from wastewater: a comprehensive review and comparison with other adsorbents. *Environmental Research*, 2021, **201**.
- [54] ELABBOUDI, Maryem, Jaouad BENSALAH, Abdelhay El AMRI, et al. Adsorption performance and mechanism of anionic MO dye by the adsorbent polymeric Amberlite®IRA-410 resin from environment wastewater: equilibrium kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*, 2023, **1277**.
- [55] BENSALAH, Jaouad, Abdennacer IDRISSE, Mohamed El FAYDY, et al. Investigation of the cationic resin as a potential adsorbent to remove MR and CV dyes: kinetic, equilibrium isotherms studies and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 2023, **1278**.
- [56] SHABIR, Maira, Muhammad YASIN, Murid HUSSAIN, et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, **112**.1-19.
- [57] SOLAYMAN, H.M., Md. Arif HOSSEN, Azrina ABD AZIZ, et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11.3**.
- [58] BANANEZHAD, Behjat, Mohammad Reza ISLAMI, Ehsan GHONCHEPOUR, et al. Bentonite clay as an efficient substrate for the synthesis of the super stable and recoverable

- magnetic nanocomposite of palladium (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite-Pd). *Polyhedron*, 2019, **162**: 192-200.
- [59] ZHU, Yunyan, Yuming CUI, Yiming PENG, et al. Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, **658**.
- [60] LEODOPOULOS, Charalampos, Danae DOULIA and Konstantinos GIMOHOPOULOS. Adsorption of cationic dyes onto bentonite. *Separation & Purification Reviews*, 2014, **44.1**: 74-107.
- [61] KAR, Mega, Karolina MATUSZEK and Douglas R. MACFARLANE. Ionic Liquids. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-29. ISBN 9780471238966.
- [62] ROY, Saptarshi and Md. AHMARUZZAMAN. Ionic liquid based composites: a versatile materials for remediation of aqueous environmental contaminants. *Journal of Environmental Management*, 2022, **315**.
- [63] LIM, Jin Ru, Lee Suan CHUA and Azizul Azri MUSTAFFA. Ionic liquids as green solvent and their applications in bioactive compounds extraction from plants. *Process Biochemistry*, 2022, **122**: 292-306.
- [64] GOUTHAM, Rangarajan, Pal ROHIT, Sivakumar Shri VIGNESHWAR, et al. Ionic liquids in wastewater treatment: a review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **349**.
- [65] ISOSAARI, Pirjo, Varsha SRIVASTAVA and Mika SILLANPÄÄ. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. *Science of The Total Environment*, 2019, **690**: 604-619.
- [66] MEKSI, Nizar and Ali MOUSSA. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **161**: 105-126.
- [67] LLAYER, Mauricio, Emiliano F. FIORENTINI, Pamela Y. QUINTAS, et al. Task-specific ionic liquids: applications in sample preparation and the chemistry behind their selectivity. *Advances in Sample Preparation*, 2022, **1**.
- [68] KHRAISHEH, Majeda, Fares ALMOMANI, Mehreen INAMDAR, et al. Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: a mini review. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **337**.
- [69] MIKKOLA, Jyri-Pekka, Pasi VIRTANEN and Rainer SJÖHOLM. Aliquat 336®—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids. *Green Chemistry*, 2006, **8.3**.



- [70] RAVAL, Akash R., Himanshu P. KOHLI and Omprakash K. MAHADWAD. Application of emulsion liquid membrane for removal of malachite green dye from aqueous solution: extraction and stability studies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, **12**.
- [71] LI, Changping, Baoping XIN, Wenguo XU et al. Study on the extraction of dyes into a room-temperature ionic liquid and their mechanisms. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, **82.2**: 196-204.
- [72] LI, Changping and Baoping XIN. Extraction and mechanisms of acid dyes into a room temperature ionic liquid. In: *2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, IEEE, 2008, 3519-3522.
- [73] ALI, Maroof, Abhra SARKAR, Mrituanjay D. PANDEY et al. Efficient precipitation of dyes from dilute aqueous solutions of ionic liquids. *Analytical Sciences*, 2006, **22,8**: 1051-1053.
- [74] ALI, Maroof, Gary A. BAKER and Siddharth PANDEY. Dye redissolution after precipitation with a water-miscible ionic liquid. *Chemistry Letters*, 2008, **37.3**: 260-261.
- [75] WEIDLICH, Tomáš, Tereza FULÍNOVÁ, Dagmar KOVÁŘOVÁ et al. Treatment of model wastewater contaminated with reactive acid dyes using ionic liquids. *Waste forum. CEMC*, 2018, **2**: 108-115.
- [76] AHN, Jihye and Moon Sung CHOI. Binding affinity of benzalkonium chloride on contact lens surfaces and the effects on their physical properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2021, **203**.
- [77] LIANG, Dingcheng, Wenhao LIANG, Ruicong ZHANG, et al. Preparation of solid disinfectant for water treatment and mechanism of benzalkonium chloride immobilization on activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10.5**.
- [78] IVAKHNITSKAIA, Evguenia, Vladislav SOUBOCH, Valentina DALLACASAGRANDE, et al. Benzalkonium chloride, a common ophthalmic preservative, compromises rat corneal cold sensitive nerve activity. *The Ocular Surface*, 2022, **26**: 88-96.
- [79] EUROPEAN MEDICINES AGENCY, Benzalkonium chloride used as an excipient. In: *Committee for Human Medicinal Products*. London: European Medicines Agency, 2017.
- [80] ASTUTI, D. W., N. H. APRILITA and M. MUDASIR. Adsorption of the anionic dye of Congo red from aqueous solution using a modified natural zeolite with benzalkonium chloride. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2020, **13.2**: 845-853.

- [81] MAHMOODI, Niyaz Mohammad, Ali TAGHIZADEH, Mohsen, et al. Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7.4.
- [82] GALAN, Berta, Ane M. URTIAGA, Ana I. ALONSO, et al. Extraction of anions with Aliquat 336: chemical equilibrium modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, **33**.7: 1765-1770.
- [83] RAHMAN, Hilmi Abdul, Norela JUSOH, Norasikin OTHMAN, et al. Green formulation for synthetic dye extraction using synergistic mixture of acid-base extractant. *Separation and Purification Technology*, 2019, **209**: 293-300.
- [84] BENABELA, Imene, Abdelkader BENDERRAG, Boumediene HADDOU, et al. Dye removal with emulsion liquid membrane: experimental design and response surface methodology. *Environmental Technology*, 1-17.
- [85] RANJBARI, Sara, Bahareh TANHAEI, Ali AYATI, et al. Novel Aliquat-336 impregnated chitosan beads for the adsorptive removal of anionic azo dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **125**: 989-998.
- [86] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTÍNKOVÁ. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. 2013. CZ303942B6. Uděleno 22.5.2013. Zapsáno 3.7.2013.
- [87] *LCK 1014 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)*. Düsseldorf: HACH, 2019.
- [88] Benzalkonium chloride, alkyl distribution C8-C16, 50 wt% aqueous solution, Thermo Scientific Chemicals. *Fisher Scientific* [online]. Wien: Thermo Fisher Scientific, 2023.
- [89] Aliquat(R) 336TG, Thermo Scientific Chemicals. *Fisher Scientific* [online]. Wien: Thermo Fisher Scientific, 2023.

## PŘÍLOHY

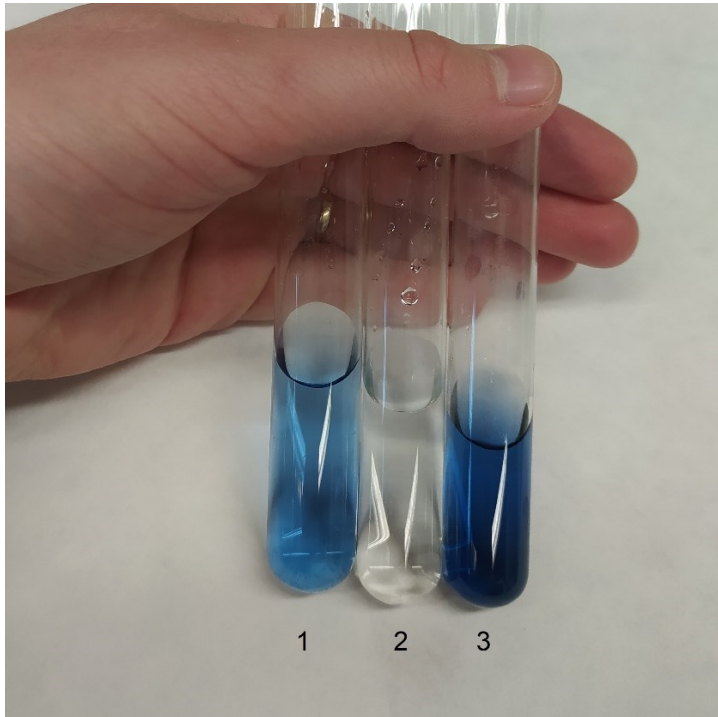
<b>Příloha A:</b> Specifikace biocharu ÚCHP (Ústav chemických procesů AV ČR) .....	92
<b>Příloha B:</b> Srovnání vlivu přídavku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na odbarvení modelového roztoku .....	93
<b>Příloha C:</b> Filtráty po opakovaném čištění reálných vod .....	94

**Příloha A:** Specifikace biocharu ÚCHP (Ústav chemických procesů AV ČR)

<b>Vlastnost, veličina – biochar</b>	<b>Hodnota</b>
Hustota (g/ml)	166
Specifický povrch, $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	444
Specifický celkový objem pórů, $V_{\text{tot}}$ ( $\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ )	293
Specifický objem mikropórů, $V_{\text{micro}}$ ( $\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ )	157
Specifický objem mezopórů, $V_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	142
pH	11,4
Elektrická vodivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1450
Popeloviny (wt. %)	9,63
Obsah uhlíku, C (wt. %)	86,8
Obsah organického uhlíku, C (wt. %)	83,8
Poměr H/C <sub>org</sub>	0,089
Poměr O/C	0,0205
Obsah síry, S (wt. %)	Méně než 0,1
Obsah hořlavé síry (mg/kg)	401
Obsah chloru, Cl (mg/kg)	867
Obsah fluoru, F (mg/kg)	11,4
Obsah P (g/kg)	0,65
Obsah (g/kg)	3,1
Obsah Ca (g/kg)	15,7
Obsah Mg (g/kg)	2,5
Suma PAH16 (mg/kg)	Méně než 0,5
Obsah vody (wt. %)	1,18

**Příloha B:** Srovnání vlivu přidavku biocharu a bentonitu po aplikaci BAC na odbarvení modelového roztoku

1 – 0504-1 (2 g/l 50% vodného roztoku BAC), 2 – 0504-2 (2 g/l 50% vodného roztoku BAC+2 g/l biochar), 3 – 0504-3 (2 g/l 50% vodného roztoku BAC+2 g/l bentonit)



**Příloha C: Filtráty po opakovaném čištění reálných vod**

1 – výchozí RV (100× zředěno), 2 – 2103-1 (50× zředěno), 3 – 2103-2 (50× zředěno), 4 – 2103-3 (50× zředěno)

