

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. Pavel Matějček

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Využití spolupůsobení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin pro odstraňování biologicky obtížně odbouratelné kyseliny Flufenamové z kontaminovaných vod

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Matějček**  
Osobní číslo: **C19607**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**  
Téma práce: **Využití spolupůsobení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin pro odstraňování biologicky obtížně odbouratelné kyseliny flufenamové z kontaminovaných vod**  
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast ekologických aspektů použití protizánětlivých léčiv na bázi organických kyselin. Pozornost zaměřte především na kontaminaci vodních toků těmito léčivy a možnosti jejich odstranění sorpcí a iontovou výměnou.
2. Vyberte vhodné uhlíkaté sorbenty a iontové kapaliny potenciálně použitelné pro separaci flufenamové kyseliny z vodných roztoků.  
S použitím vybraného sorbentu a iontových kapalin experimentálně prostudujte účinnost separace flufenamové kyseliny.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a pokuste se navrhnout další možnosti využití tohoto separačního postupu pro separaci kyselých kontaminantů.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směnicí 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**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**  
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití spolupůsobení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin pro odstraňování biologicky obtížně odbouratelné kyseliny Flufenamové z kontaminovaných vod jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000Sb., 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 7.5.2021

Bc. Pavel Matějček v. r.

## **Poděkování**

Tímto bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. za odborné vedení, nesmírnou ochotu, pomoc a trpělivost při vedení mé práce. Dál bych rád poděkoval Ing. Barboře Kamenické za vedení, konzultace a výpomoc při analýzách experimentů. Dále bych rád poděkoval doc. Ing. Anně Krejčové Ph.D. a Dagmar Kopicové za zajištění ICP-OES analýzy. Taktéž bych rád v této práci poděkoval panu doc. Ing. Michalu Pohořelému Ph.D. poskytnutí charakterizovaných uhlíkatých sorbentů k testování. A v neposlední řadě děkuji své rodině za podporu a trpělivost.

## ANOTACE

Práce je zaměřena na problematiku separace protizánětlivých léčiv, do kterých se řadí i Flufenamová kyselina, adsorpcí na vybraných uhlíkatých sorbentech. V rámci této práce byla studována možnost impregnace (vyčerpaných) uhlíkatých sorbentů pomocí komerčně dostupných iontových kapalin. Pro vyhodnocení koncentrací Flufenamové kyseliny ve vodném roztoku bylo využito voltametrické stanovení pomocí uhlíkové pastové elektrody. Dále bylo k ověření přítomnosti organického znečištění ve vodných roztocích použito stanovení souhrnného parametru  $CHSK_{Cr}$ . Bylo prokázáno, že při impregnaci vyčerpaného aktivního uhlí lze prodloužit jeho životnost v procesu odstraňování kyseliny Flufenamové v kolonovém uspořádání. Dále bylo ověřeno, že *in situ* impregnace levnějších alternativních sorbentů jako je např. biochar iontovými kapalinami umožňuje navýšení jejich sorpční kapacity.

## KLÍČOVÁ SLOVA

kyselina Flufenamová, protizánětlivá léčiva, adsorpce, uhlíkaté sorbenty, biochar, aktivní uhlí, iontové kapaliny

## **TITLE**

Utilization of the coaction of carbonaceous sorbents and ionic liquids for the removal of non-biodegradable Flufenamic acid from contaminated aqueous solutions

## **ANNOTATION**

This thesis is focused on the area of separation of anti-inflammatory drug Flufenamic acid from aqueous solutions, using adsorption on selected carbonaceous sorbents. The effect of impregnation of (depleted) carbonaceous sorbents on its lifetime using commercially available ionic liquids was studied. The voltammetric determination using a carbon paste electrode was used to quantify the concentrations of Flufenamic acid in the treated aqueous solutions. Furthermore, the presence of oxidizable organic pollution in aqueous solutions was proved by determining the summary parameter chemical oxygen demand determined using dichromate method ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ). It has been shown that the impregnation of spent activated carbon can extend its lifetime in the process of removing Flufenamic acid in a column experiments. It was further verified that in-situ impregnation of cheaper alternative sorbents(biochar) with ionic liquids allows to increase its sorption capacity for flufenamic acid removal.

## **KEYWORDS**

flufenamic acid, anti-inflammatory drugs, adsorption, carbonaceous sorbents, biochar, active carbon, charcoal, ionic liquids



## Obsah

Seznam tabulek .....	12
Seznam obrázků .....	14
Seznam zkratk a značek .....	16
Úvod.....	17
1 Teoretická část .....	18
1.1 Protizánětlivá léčiva a problematiku jejich přítomnosti ve vodách .....	18
1.2 Kyselina Flufenamová .....	20
1.3 Metody odstraňování léčiv z kontaminovaných vod .....	23
1.3.1 Adsorpce na uhlíkaté sorbenty .....	23
1.3.1.1 Aktivní uhlí .....	24
1.3.1.2 Biochar .....	26
1.3.1.3 Čistírenský kal .....	28
1.3.1.4 Sludgechar .....	29
1.3.2 Iontová výměna.....	32
2 Experimentální část.....	34
2.1 Použité pomůcky a zařízení .....	34
2.2 Seznam použitých chemikálií .....	34
2.3 Příprava zásobního roztoku 2mM FFA v 3mM NaOH .....	35
2.4 Analýza obsahu experimentů.....	35
2.4.1 Stanovení hodnoty $CHSK_{Cr}$ .....	35
2.4.2 Stanovení koncentrace kationaktivních tenzidů .....	36
2.4.3 Voltametrické stanovení koncentrace Flufenamové kyseliny .....	36
2.4.3 Vyhodnocení adsorpčních kinetik .....	37
2.5 Příprava modifikovaných uhlíkatých sorbentů .....	38
2.5.1 Modifikovaný sorbent biochar-BKC .....	38
2.5.1.1 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC).....	38
2.5.1.2 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC).....	39

2.5.2 Modifikovaný sorbent biochar-CTAB.....	40
2.5.2.1 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB).....	40
2.5.2.2 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (20022020PMCTAB).....	41
2.5.3 Modifikovaný sorbent křemelina-BKC (10122019PMBKC).....	43
2.6 Odstraňování sodné soli kyseliny Flufenamové s vybranými uhlíkatými sorbenty a možnost <i>in situ</i> impregnace iontovými kapalinami .....	44
2.6.1 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí .....	45
2.6.2 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami .....	46
2.6.3 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí <i>in situ</i> impregnovaného pomocí CTAB .....	47
2.6.4 Sorpce FFA na biochar UCHP.....	48
2.6.5 Sorpce FFA na biochar UCHP <i>in situ</i> impregnovaného iontovými kapalinami.....	49
2.6.6 Sorpce FFA na biochar UCHP v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami .....	51
2.6.7 Sorpce FFA na modifikovanou křemelinu pomocí BKC .....	52
2.6.8 Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC.....	52
2.6.9 Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC s <i>in situ</i> přidavkem iontových kapalin.....	53
2.6.10 Ionťová výměna FFA s R <sub>4</sub> NX.....	54
2.6.11 Sorpce FFA na kal z ČOV .....	55
2.6.12 Sorpce FFA na kal z ČOV <i>in situ</i> impregnovaný iontovými kapalinami.....	55
2.6.13 Sorpce FFA na sludgechar .....	56
2.6.14 Sorpce FFA na sludgechar <i>in situ</i> impregnovaný iontovými kapalinami.....	56
2.7 Porovnání odstranění molybdenanu a Flufenamové kyseliny vybranými uhlíkatými sorbenty modifikovanými pomocí iontových kapalin .....	57
2.8 Kinetika sorpce FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech .....	58
2.9 Opakované použití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho <i>in situ</i> impregnace s Benzalkonium chloridem.....	60

2.10 Sorpce kyselina Flufenamové na granulované aktivní uhlí .....	63
2.10.1 Sycení GAC s kyselinou Flufenamovou.....	63
2.10.2 Sycení GAC s FFA v adsorpční koloně a impregnace GAC BKC.....	68
2.11 Sycení biocharu UCHP kyselinou Flufenamovou .....	76
3 Výsledky a diskuse .....	77
3.1 Odstraňování FFA vybranými uhlíkatými sorbenty .....	77
3.2 Vliv společného působení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin.....	79
3.3 Diskuse účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové ve vztahu k získaným hodnotám CHSK <sub>Cr</sub> při společném použití uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin .....	84
3.3 Kinetika sorpce na vybrané uhlíkaté sorbenty .....	88
3.4 Opakované použití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho <i>in situ</i> impregnace s Benzalkonium chloridem.....	91
3.5 Sycení GAC s FFA v adsorpční koloně a impregnace GAC pomocí BKC.....	93
4 Závěr .....	96
Seznam literatury .....	97
Příloha.....	104

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1</b> - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC).....	38
<b>Tabulka 2</b> - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC).....	39
<b>Tabulka 3</b> - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s CTAB použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB).....	40
<b>Tabulka 4</b> - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s CTAB použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (20022020PMCTAB).....	42
<b>Tabulka 5</b> - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu křemelina-BKC (10122019PMBKC).....	43
<b>Tabulka 6</b> - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20.....	45
<b>Tabulka 7</b> - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20 v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami.....	46
<b>Tabulka 8</b> - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20 <i>in situ</i> impregnovaného pomocí CTAB.....	47
<b>Tabulka 9</b> - Sorpce FFA na biochar UCHP.....	48
<b>Tabulka 10</b> - Sorpce FFA na biochar UCHP <i>in situ</i> impregnovaného iontovými kapalinami.....	49
<b>Tabulka 11</b> - Sorpce FFA na biochar UCHP v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami.....	51
<b>Tabulka 12</b> - Sorpce FFA na modifikovanou křemelinu pomocí BKC.....	52
<b>Tabulka 13</b> - Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC.....	52
<b>Tabulka 14</b> - Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC s <i>in situ</i> přídatkem iontových kapalin.....	53
<b>Tabulka 15</b> - Iontová výměna FFA s R <sub>4</sub> NX.....	54
<b>Tabulka 16</b> - Sorpce FFA na kal z ČOV.....	55
<b>Tabulka 17</b> - Sorpce FFA na kal z ČOV <i>in situ</i> impregnovaný iontovými kapalinami.....	55
<b>Tabulka 18</b> - Sorpce FFA na sludgechar.....	56
<b>Tabulka 19</b> - Sorpce FFA na sludgechar <i>in situ</i> impregnovaný iontovými kapalinami.....	56
<b>Tabulka 20</b> - Odstraňování sodné soli molybdenanu pomocí biocharu a modifikovaného biocharu iontovými kapalinami.....	57
<b>Tabulka 21</b> - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na sušený kal.....	58
<b>Tabulka 22</b> - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na sludgechar.....	59

<b>Tabulka 23</b> - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na biochar .....	59
<b>Tabulka 24</b> - Opakované využití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho <i>in situ</i> impregnace s Benzalkonium Chloridem.....	61
<b>Tabulka 25</b> - Rychlost průtoku FFA kolonou.....	63
<b>Tabulka 26</b> – Sycení GAC s FFA.....	66
<b>Tabulka 27</b> - Rychlost průtoku kyseliny Flufenamové kolonou .....	68
<b>Tabulka 28</b> - Rychlost průtoku roztoku kyseliny Flufenamové po 1. impregnaci BKC.....	68
<b>Tabulka 29</b> - Sycení GAC v adsorpční koloně s kyseliny Flufenamové a impregnace vyčerpaného GAC pomocí BKC .....	71
<b>Tabulka 30</b> - Sycení 50 g biocharu UCHP kyselinou Flufenamovou .....	76
<b>Tabulka 31</b> - Parametry kinetik pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu sorpce FFA na uhlíkaté sorbenty.....	89

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1</b> - Schéma možných zdrojů a úniků léčiv do vodních zdrojů [7] .....	19
<b>Obrázek 2</b> - Strukturní vzorec kyseliny Flufenamové [9] .....	20
<b>Obrázek 3</b> - Syntéza FFA z 2-chlorbenzoové kyseliny a 3-trifluoromethylanilinu .....	20
<b>Obrázek 4</b> - Obecné schéma Buchwald-Hartwig a Ullman-Goldbergovy syntézy .....	21
<b>Obrázek 5</b> - Obecné schéma Chan-Evans-Lamovy syntézy .....	21
<b>Obrázek 6</b> - Schéma reakce přípravy 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzoni-trilu .....	21
<b>Obrázek 7</b> - Schéma syntézy FFA z 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzoni-trilu .....	22
<b>Obrázek 8</b> - Schéma procesu výroby uhlí aktivovaného pomocí vodní páry [18] .....	24
<b>Obrázek 9</b> - Schéma technologie výroby Sludgecharu společností NovoCarbo [40] .....	30
<b>Obrázek 10</b> – Chemické struktury iontových kapalin – zleva CTAB, BKC, Aliquat 336 .....	33
<b>Obrázek 11</b> - Účinnost odstranění FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech .....	78
<b>Obrázek 12</b> - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s Aliquatem 336 .....	79
<b>Obrázek 13</b> - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s BKC .....	79
<b>Obrázek 14</b> - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s CTAB .....	79
<b>Obrázek 15</b> - Účinnost odstranění FFA na biocharu a <i>ex situ</i> modifikovaných sorbentech v porovnání s využitím iontových kapalin .....	81
<b>Obrázek 16</b> - Účinnost odstranění 1 mM FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech .....	82
<b>Obrázek 17</b> - Účinnost odstranění 1 mM FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech .....	82
<b>Obrázek 18</b> - Souhrnné grafické srovnání odstraňování 1mM FFA s použitím diskutovaných sorbentů .....	83
<b>Obrázek 20</b> - Vzájemné srovnání poklesu koncentrace FFA a hodnotě CHSK <sub>Cr</sub> po sorpci na vybrané uhlíkaté sorbenty .....	86
<b>Obrázek 21</b> - Vzájemné srovnání poklesu koncentrace FFA a hodnotě CHSK <sub>Cr</sub> po sorpci na vybrané uhlíkaté sorbenty .....	87
<b>Obrázek 22</b> - Pokles koncentrace FFA (300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH) v čase způsobený sorpcí na vybrané uhlíkaté sorbenty (násada 3 g) .....	88
<b>Obrázek 23</b> - Nárůst naadsorbovaného množství FFA (300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH) na uhlíkaté sorbenty (násada 3 g) v čase .....	89
<b>Obrázek 24</b> - Kinetika pseudoprvního řádu adsorpce FFA na vybrané uhlíkaté sorbenty .....	90
<b>Obrázek 25</b> - Kinetika pseudodruhého řádu adsorpce FFA na vybrané uhlíkaté sorbenty .....	90

<b>Obrázek 26</b> - Sorpční aktivita GAC a navýšení adsorpční kapacity GAC pomocí 20-krát opakovanému přidavku (celkově 3,78 g) 50% vodného roztoku BKC (jednotlivé účinnosti odstranění – viz Obrázek 24) .....	91
<b>Obrázek 27</b> - Závislost účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové z alkalického vodného roztoku (násady vždy 200 ml 2mM FFA) na počtu opakování přidavku 50% vodného roztoku BKC k dekantovanému GAC (násada 1 g) .....	92
<b>Obrázek 28</b> - Sycení GAC v koloně s FFA a impregnace GAC pomocí 50% aq. BKC (znázorněno od 1. impregnace nasyceného GAC s BKC) .....	95

## Seznam zkratek a značek

⊖ – roztok

aq. – vodný roztok

AliQ336 – Aliquat 336

BKC – Benzalkonium chlorid

CTAB – Cetyltrimethylamonium bromid

COX - cyklooxygenáza

ČOV – čistírna odpadních vod

FFA – Flufenamová kyselina

FFA-BKC – iontový pár kyselina Flufenamová a Benzalkonium Chlorid

GAC – granulované aktivní uhlí

CHSK<sub>Cr</sub> – chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda), [mg/l]

ICP-OES – Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

NSAID – nesteroidní protizánětlivá léčiva

$\eta$  – účinnost odstranění [%]

q – adsorpční kapacita [mg/g]

TSK<sub>CHSK</sub> – teoretická chemická spotřeba kyslíku, [mg/l]

t – čas [min]

ŽP – životní prostředí



## Úvod

Od doby, kdy byly poprvé syntetizovány, staly se léčiva problémem a hrozbou pro životní prostředí. Vzhledem k tomu, že konvenční čistírny odpadních vod nedisponují technologií, která by mohla odstraňovala tyto kontaminanty z natékajících vod, dostávají se léčiva a jejich metabolity do životního prostředí (ŽP). Stopy těchto látek lze pak nalézt téměř ve všech složkách ŽP v široké škále koncentrací. Léčiva, mezi která se řadí i tzv. nesteroidní antiflogistika (NSAID) jsou persistentní, bioakumulativní a vykazují vysokou biologickou aktivitu a nízký stupeň biologické odbouratelnosti. Mohou být také relativně dobře rozpustné ve vodě, a proto kontaminují životní prostředí a přírodní vody. V důsledku výše uvedených vlastností a možné kontaminaci životního prostředí a podzemních vod představují potenciální zdravotní riziko.

Vzhledem k popsáným skutečnostem je v posledních letech více než nutné hledat nové efektivní metody separace léčiv (i NSAID) z odpadních vod. Nejčastěji aplikovanou metodou je adsorpce na aktivní uhlí. Ovšem komerčně dodávané uhlí je drahé, navíc je nutné po jeho úplném nasycení tento sorbent regenerovat desorpcí např. v německé firmě Donau Carbon. Ekonomické náklady na aplikaci a regeneraci aktivního uhlí jsou tedy relativně vysoké, a proto je namíste hledat nové způsoby navýšení sorpční kapacity a prodloužení životnosti aktivního uhlí. V posledních deseti letech navíc stoupá trend aplikace levnějších alternativních sorbentů (např. biochar, sludgechar) získaných z odpadní biomasy.

Cílem této práce je ověřit možnost odstranění Flufenamové kyseliny, jako modelového NSAID kontaminantu, z vodných roztoků pomocí ad/sorpce. Jak již bylo uvedeno, adsorpce na aktivní uhlí může být velice ekonomicky nákladná, proto je v práci testována možnost navýšení sorpční kapacity aktivního uhlí pomocí komerčně dodávaných iontových kapaliny (tzv. kvartérních amoniových solí). Dále tato práce řeší možnost využití alternativních uhlíkatých sorbentů jako je např. biochar, sludgechar, ale i sušený čistírenský kal v kombinaci s *in situ* impregnací pomocí zmíněných iontových kapalin. Tyto metody mohou potenciálně zvýšit efektivitu odstraňování NSAID léčiv, jako je i Flufenamová kyselina, při nižších ekonomických nákladech.

## 1 Teoretická část

### 1.1 Protizánětlivá léčiva a problematiku jejich přítomnosti ve vodách

Denně se na celém světě spotřebují miliony kusů různých léčivých přípravků, které obsahují široké spektrum účinných látek. Mezi nejběžněji používaná patří například antibiotika, antidepresiva, antihistaminika, antikoncepce, analgetika/antiflogistika, antipyretika, cytostatika a mnoho dalších. Jedněmi z nejvíce užívaných farmaceutik jsou tzv. nesteroidní protizánětlivá léčiva (NSAID). Spotřeba NSAID v České republice celoročně přesahuje desítky tun a stále narůstá. Jenom za rok 2019 bylo v ČR spotřebováno 255,9 milionů balení léčivých přípravků, z toho bylo 34,3 milionů balení analgetik a NSAID [1-3].

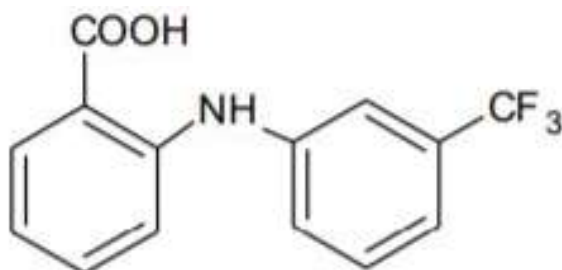
NSAID jsou léky s analgetickým, protizánětlivým a horečku snižujícím účinkem. Jsou to inhibitory enzymu cyklooxygenázy, který při porušení buněčné membrány, přeměňuje kyselinu arachidonovou na prostaglandiny, tromboxán a prostacyklín. Největší význam pro vznik zánětu mají prostaglandiny E<sub>2</sub>, kteří zvyšují vaskulární permeabilitu a citlivost periferních nociceptorů na bradykinin a histamin a tímto způsobem vzniká zánět a bolest. Reakcí na podráždění periferních nociceptorů je i zvýšená tvorba prostaglandinů E<sub>2</sub> v centrální nervové soustavě. Velkou výhodou protizánětlivých léčiv je, že nejsou narkotické. Tato léčiva mají většinou kyselý charakter, protože obsahují karboxylovou skupinu. Kompletně se vstřebávají v gastrointestinálním traktu, i když potrava může toto vstřebávání zpomalit. NSAID se váží na plazmatické bílkoviny, hlavně na albumin, ale vlivem onemocnění ledvin nebo jater dochází ke snižování této vazby [3,4].

Po podání jsou tyto léky v těle zčásti metabolizovány, jejich metabolity a nezmetabolizovaná léčiva jsou pak vylučována v aktivní formě prostřednictvím moči, potu či exkrementů do kanalizace. Společně se splaškovými vodami pak NSAID a jejich metabolity putují kanalizací na čistírny odpadních vod (viz. Obrázek 1). Ovšem vzhledem k tomu, že nesteroidní antiflogistika jsou látky perzistentní, často halogenované a velmi špatně biodegradovatelné, je obtížné jejich odstranění na biologických čistírnách odpadních vod. Proto se tato léčiva dostávají přes ČOV do recipientů a kontaminují tak povrchové, podzemní, ale i pitné vody. Farmaceutika se mohou také nacházet v odpadním kalu ČOV, který lze při splnění podmínek (neobsahuje těžké kovy) aplikovat na zemědělskou půdu jako hnojivo, čímž se kontaminuje zemědělská půda. Všechny možné vstupy léčiv do životního prostředí zobrazuje obrázek 1. Ačkoliv probíhají výzkumy a zdokonaluje se technologie v čistírnách odpadních vod, stále nemá většina ČOV odpovídající zařízení, která by odstraňovala léčiva a jejich metabolity z odpadních vod [5,6].



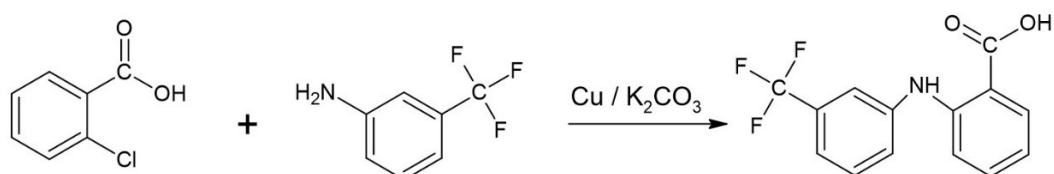
## 1.2 Kyselina Flufenamová

Kyselina Flufenamová (chemická struktura viz. Obrázek 2, zkráceně FFA) je pevná krystalická bílá látka s molekulovou hmotností 281,23 g/mol a bodem tání při 133,5 °C. Je omezeně rozpustná ve vodě, dobře rozpustná v ethanolu, chloroformu a diethyletheru. Jak již bylo uvedeno v kapitole výše, jedná se o nesteroidní protizánětlivé léčivo, patřící do skupiny derivátů kyseliny N-fenyl-anthranilové, označovaných jako fenamáty. FFA je inhibitor cyklooxygenázy (COX) široce používaná jako analgetická, protizánětlivá a antipyretická látka používaná při léčbě revmatoidní artritidy, osteoartritidy a dalších bolestivých zánětlivých stavů. Její farmakologický účinek spočívá ve snížení biosyntézy prostaglandinů z kyseliny arachidonové inhibicí cyklooxygenázy. U lidí se příliš nepoužívá, protože disponuje vysokou mírou (30-60 %) gastrointestinálních vedlejších účinků [8,9].

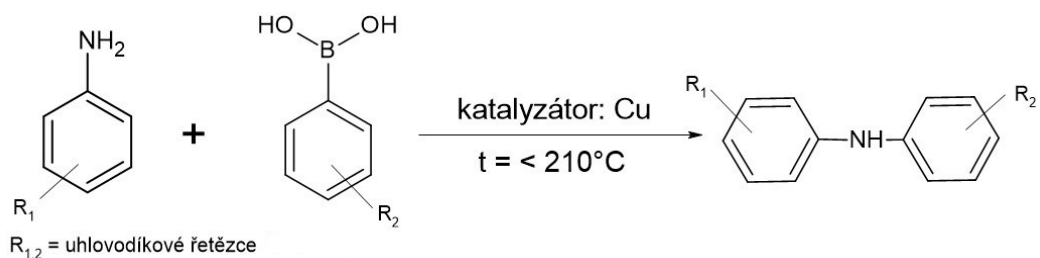


**Obrázek 2** - Strukturní vzorec kyseliny Flufenamové [9]

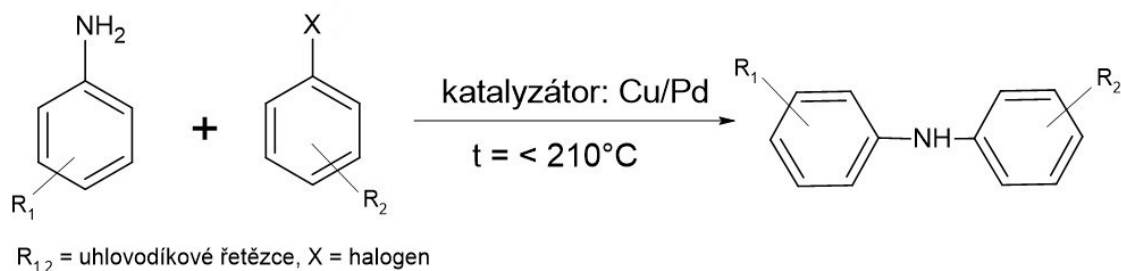
Kyselina Flufenamová byla syntetizována, společně s ostatními fenamáty v roce 1963 vědcem Claudem Winderem [8]. Syntéza kyseliny Flufenamové probíhá dle reakce viz obrázek 3. Dochází k reakci kyseliny 2-chlorbenzoové s 3-trifluormethylanilinem v přítomnosti Cu jako katalyzátoru a  $K_2CO_3$  kvůli úpravě pH na do alkalické oblasti [10]. Byly testovány i další možnosti syntézy FFA (např. Buchwald-Hartwig-Ullman-Goldbergova syntéza či Chan-Evans-Lamovi reakce), ovšem problémem těchto reakcí je dlouhá reakční doba, nízké výtěžky a využití drahých katalyzátorů (např. Cu a/nebo Pd), reakce syntéz viz obrázek 4 a 5 [11].



**Obrázek 3** - Syntéza FFA z 2-chlorbenzoové kyseliny a 3-trifluoromethylanilinu



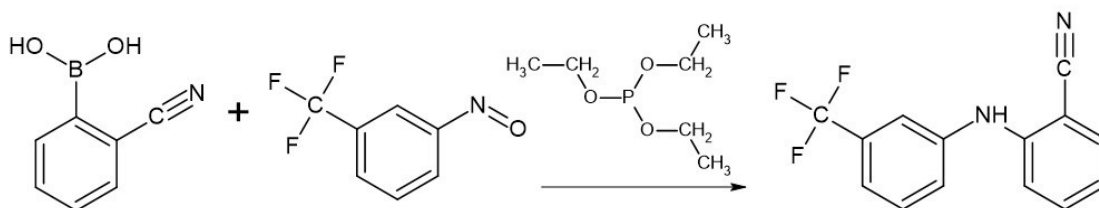
**Obrázek 4** - Obecné schéma Buchwald-Hartwig a Ullman-Goldbergovy syntézy



**Obrázek 5** - Obecné schéma Chan-Evans-Lamovy syntézy

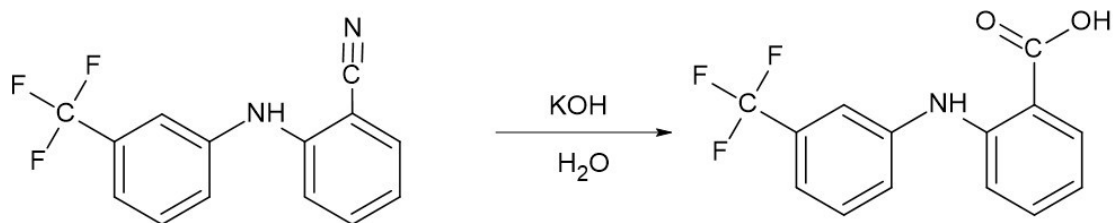
Dále byly testovány pod vedením Roscalesa a Csákýho nové postupy syntézy kyseliny Flufenamové s využitím nitrosobenzenů s fenyl-boronovými kyselinami. Místo přechodového kovu zvolili jako katalyzátor triethylfosfid. Tento katalyzátor není toxický, a jedná se o často využívaný ligand v koordinační chemii [11].

V prvním kroku probíhá reakce 3-(trifluoromethyl)-fenyl-boronové kyseliny s 2-nitrosobenzonitrilem za vzniku 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzonitrilu. Schéma reakce je k vidění na obrázku 6 [11].



**Obrázek 6** - Schéma reakce přípravy 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzonitrilu

Následně se 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzonitril hydrolyzuje působením hydroxidu draselného ve vodném roztoku za vzniku draselné soli kyseliny Flufenamové, která se izoluje vykyselením. Schéma reakce je k vidění na obrázku 7 [10].



**Obrázek 7** - Schéma syntézy FFA z 2-[3-(trifluoromethyl)-anilin]benzonitrilu

## 1.3 Metody odstraňování léčiv z kontaminovaných vod

### 1.3.1 Adsorpce na uhlíkaté sorbenty

Procesy adsorpce jsou velmi efektivní a perspektivní možností odstraňování polutantů z odpadních vod. Principem tohoto procesu je zachytávání kontaminantů v aktivních místech adsorbentu, kde jsou zadržovány na základě nevazebných interakcí, tzv. fyzikální adsorpce, anebo tvorbě chemické vazby, tzv. chemisorpce. Účinnost adsorpce závisí na experimentálních podmínkách (pH, kontaktním čase, koncentrace polutantu) a na fyzikálně-chemických vlastnostech adsorbentu. Některé sorbenty mohou být navíc regenerovány a opakovaně použity [12, 13].

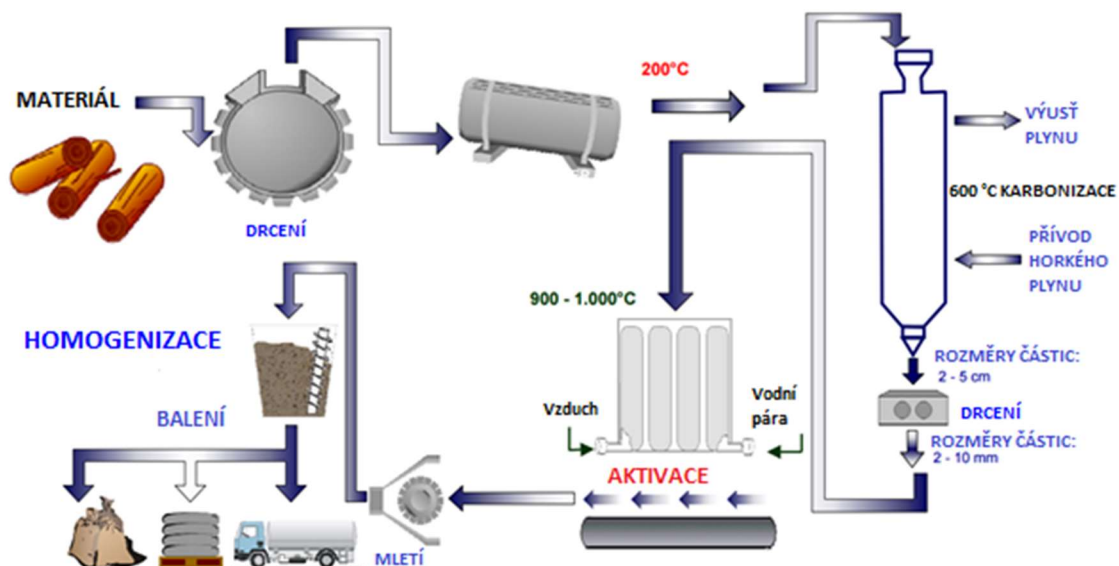
Na účinnosti adsorpčních procesů závisí adsorpční kapacita adsorbentu. Ta je ovlivněna počtem aktivních míst, která mohou být zaplněna kontaminantem. Když dojde k vyčerpání adsorpční kapacity, je potřeba adsorbent vyměnit nebo regenerovat. Zde se bere v úvahu ekonomické hledisko – zda se využije procesu regenerace, nebo se sorbent vymění a následně zlikviduje. Sorbenty na bázi polymerů, či aktivní uhlí se regenerují. Volba vhodného regeneračního procesu je závislá na typu adsorbentu, koncentraci a povaze kontaminantu a také na povaze prostředí, ve kterém bude adsorbent opětovně použit. Dalším hlediskem, které je potřeba zohlednit je separace cenných látek. Při desorpci dochází k obrácení rovnováhy reakce a naadsorbovaná látka se z pevného adsorbentu uvolňuje [14].

Pro adsorpční procesy na ČOV se nejčastěji využívají komerční průmyslové adsorbenty, zejména aktivní uhlí, syntetické zeolity či polymery. Ovšem vzhledem k vysokým ekonomickým nákladům na tyto sorbenty a jejich regeneraci či likvidaci, je v posledních letech kladen důraz na hledání nových alternativních sorbentů, které jsou levnější než aktivní uhlí [14]. Příklady konvenčních a alternativních uhlíkatých sorbentů, které lze použít k čištění odpadních vod s obsahem NSAID jsou dále charakterizovány v dalších podkapitolách.

### 1.3.1.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí (AC) je produkt, který se řadí do skupiny uhlíkatých adsorbentů s velmi vysokou pórovitostí. Vyrábí se z odpadních materiálů rostlinného původu (dřevo, piliny, skořápky ořechů, bambus a v neposlední řadě i uhlí) ve třech modifikacích, které se odlišují svou zrnitostí – práškové (PAC), zrnité a granulované (GAC) [15].

Výroba aktivního uhlí má dvě fáze. Předem pedsušený a nadrcený materiál vstupuje do první fáze výroby tzv. karbonizace. Ta probíhá při teplotách 600 °C, aby došlo k odstranění těkavých složek a zbývající vlhkosti. Ve druhé fázi dochází k aktivaci zuhelnatělého nadrceného materiálu pomocí oxidačního činidla – např. vodní páry. Na obrázku 8 je znázorněno schéma celého procesu výroby aktivního uhlí [16, 17].



**Obrázek 8** - Schéma procesu výroby uhlí aktivovaného pomocí vodní páry [18]

Využití aktivního uhlí je široké. Používá se na čištění spalin z výrobních procesů, na čištění odpadních vod či v lékařství pod názvem živočišné uhlí. Nalezlo uplatnění i ve výrobních procesech, např. při výrobě pitné vody, nebo jako náplň do filtrů a digestoří [19].

Po úplném nasycení specifického povrchu aktivního uhlí (nad 1300 m<sup>2</sup>/g) je vzhledem k jeho vysoké pořizovací ceně (2000 euro za tunu AC) na místě využít proces desorpce, nebo-li reaktivace. V ČR není podobná technologie k dispozici, ovšem v Německu ji nabízí například firma Donau Carbon. Transportem do Rakouska však ještě narůstají ekonomické náklady na tak už drahou reaktivaci AC [16, 17, 20].



Nebyla dosud publikována žádná práce zabývající se adsorpcí Flufenamové kyseliny na aktivním uhlí. Byl ovšem zveřejněn nespočet publikací zabývajících se adsorpcí různých léčiv NSAID, jako je např. Flufenamové kyselině strukturně podobný Diklofenak nebo dalšími zástupci skupiny fenamátů, na aktivní uhlí. Například Mustafa a kol. se zabývaly výzkumem týkající se odstraňování Mefenamové kyseliny adsorpcí na aktivní uhlí. Bylo zjištěno, že při násadě sorbentu 0,5 g AC na 100 ml 42 mg/l, 40 mg/l a 39,5 mg/l zásobního roztoku kyseliny Mefenamové lze dosáhnout až k 98-99,7% účinnosti odstranění kyseliny Mefenamové [21].

I studie Baccar a kol. studovala účinnost odstranění některých NSAID (Naproxen, Ketoprofen, Ibuprofen) s využitím aktivovaného/impregnovaného uhlí připraveného z odpadu vznikajícího při lisování oliv. Vylisované a nadrcené olivy se za teploty 104 °C po dobu 2 hodin mísily s 60% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v míchaném reaktoru (Pyrex) vybaveném zpětným chladičem. Následná pyrolýza impregnovaného materiálu probíhala po dobu 2 hodin při 450 °C. Takto připravený sorbent v dávce 0,9 g/l dosahuje při počátečních koncentracích NSAID 10,04 mg/l 90% účinnost odstranění Naproxenu, 88% Ketoprofenu a 70% Ibuprofenu [22, 23].

Podobná publikace byla zveřejněna i týmem Mansourim a kol. V této studii taktéž aplikovali aktivovaný/impregnovaný sorbent připravený z odpadu vznikajícího lisováním oliv pro sorpci Ibuprofenu. Nadrcené olivové pecky rozdrtili a smísili s 60% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Aktivaci pomocí kyseliny fosforečné porovnávali s aktivací pomocí CO<sub>2</sub>. Obě aktivace probíhaly v pyrolýzním reaktoru při teplotách 400-850 °C. Při sorpčních experimentech nadávkovali 0,3 g/l impregnovaného/aktivovaného sorbentu do vodného roztoku ibuprofenu o počátečních o koncentracích 5-100 mg/l. Bylo zjištěno, že aktivováním/impregnováním uhlí kyselinou fosforečnou byla adsorpční kapacita uhlí pro Ibuprofen 160,9 mg/g, ovšem při využití sorbentu aktivovaného CO<sub>2</sub> byla dokonce až 282,6 mg/g. Aktivní uhlí aktivované CO<sub>2</sub> tedy vykazovalo vyšší adsorpční kapacity pro Ibuprofen než sorbent aktivovaný H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [23, 24].

Také Önal a kol. ověřovali adsorpci sodné soli Naproxenu na aktivního uhlí, které ovšem bylo připraveno z meruňkových pecek a aktivováno/impregnováno roztokem ZnCl<sub>2</sub>. K sorpci pak použili 2 g/l výše zmíněného aktivního uhlí a vodný roztok Naproxenu o počátečních koncentracích 100-500 mg/l. Bylo zjištěno, že po 1 hodině sorpce, při pH 5,82 a teplotě 25 °C dochází až k 99,38% účinnosti odstranění. Zvýšení teploty při sorpci na 50 °C pak zvýší účinnost sorpce o pouhých 0,14 % [25].

Bylo publikováno mnoho dalších prací zabývajících se adsorpcí NSAID léčiv (např. Diklofenak, Ketoprofen, Ibuprofen, Naproxen atd...) na různé modifikace aktivního uhlí

(např. aktivní uhlí vyrobené z různých bioodpadů, přírodních materiálů, dřevních odpadů, odpadní biomasy, různě aktivované či impregnované) [21-25]. Shrnutí všech těchto publikací není v rámci této diplomové práce kapacitně možné a ani to není jejím předmětem.

### 1.3.1.2 Biochar

Biochar, taktéž biouhel, je uhlíkový zbytek, který vznikl procesem karbonizace (i během zplyňování) dřevní a odpadní biomasy. Samotný proces zplyňování je termochemický proces přeměňující zmíněnou biomasu na generátorový plyn a popel, nebo uhlíkaté zbytky (tzv. char). Kvalita vzniklého biocharu a generátorového plynu závisí na zvolené technologii zplyňování, zvláště na konstrukci a provozních parametrech zplyňovače [26-29].

Existuje mnoho modifikací výroby biocharu, avšak všechny mají společný krok sušení vstupního materiálu a následnou pyrolýzou. Biochar (UCHP) připravovaný vědci z VŠCHT Praha (Ústav energetiky), který byl mimo jiné použit i pro výzkum v rámci této diplomové práce, je vyráběn čtyřfázovým zplyňovacím procesem. V první fázi probíhá sušení odpadní biomasy, aby se biomasa zbavila vody a vlhkosti. Teplota sušení nepřesáhne 150 °C. Druhá fáze – pyrolýza probíhá v anaerobních podmínkách, tedy za nepřístupu kyslíku, při teplotách nad 250 °C. Dochází k přeměně odpadní dřevní biomasy na těkavé látky a uhlíkaté zbytky. Třetí fází je exotermní parciální oxidace vzniklého popela a těkavých látek s využitím oxidačního činidla – vzduchu. V tomto procesu vzniká vysoké množství tepla, které se dále zužitkovává ve čtvrté fázi. V poslední fázi dochází ke zplyňování zuhelnatělého uhlíku na CO<sub>2</sub> a/nebo H<sub>2</sub>O za vzniku H<sub>2</sub> a CO. Ke zplyňování používají dvoustupňový zplyňovač, který se skládá ze dvou autotermních stupňů, z nichž každý má samostatný přívod vzduchu. První přívod slouží k parciálnímu spalování odpadní biomasy a je směřován do horního stupně zplyňovače, kde produkuje teplo potřebné pro autotermní pyrolýzu. Teplota plamene ve spodním zplyňovači dosahuje hodnot 950 °C, kdežto teplota horního plamene přesahuje 1200 °C [26-29].

Nejčastěji se biochar využívá v zemědělství, protože dokáže zvyšovat úrodnost půd a tím zvýšit produkci zemědělství. Biochar je bohatý na uhlík a v půdě zůstává nezměněn stovky let. [26-29].

Potenciálně by mohl také nalézt uplatnění i při **odstraňování kontaminantů z odpadních vod**. Specifický povrch biocharu se pohybuje okolo 400 m<sup>2</sup>/g, proto ve srovnání s aktivním uhlím (pórovitost až 1300 m<sup>2</sup>/g) není nejefektivnějším sorbentem organických

kontaminantů. Předností biocharu je však jeho cena (cca. 1000 eur/t) – je téměř o polovinu levnější než aktivní uhlí (cca. 2000 eur/t) [29].

Ve studii Essandoha a kol., testovali aplikaci biocharu pro odstraňování Ibuprofenu a kyseliny salicylové. Biochar byl připraven zplyňováním štěpek borového dřeva ve šnekovém reaktoru při teplotě 425 °C s rychlostí dávkování 1-2,5 kg/hodinu. Doba zdržení štěpek ve zplyňovací zóně byla 20-30 vteřin. Bylo zjištěno, že výše popsaným biocharem dochází při vhodných podmínkách (násada 0,05 g/l biocharu, pH 2, teplota 35 °C), k 76% sorpci kyseliny salicylové (50 mg/l) a 72 % sorpci Ibuprofenu (50 mg/l). Dále v práci testovali i desorpci kontaminantů methanolem, přičemž bylo desorbováno 93 % kyseliny salicylové a 88 % Ibuprofenu [30].

Papa a kol. aplikovali pro odstranění směsi NSAID (Diklofenak, Naproxen a Ibuprofen) biochar impregnovaný/aktivovaný 50% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> až při 500 °C. Tento uhlíkatý sorbent byl připraven tak, že jádra třešní byly promyty, namlety a posléze impregnovány 50% kyselinou fosforečnou. Sorpce na tento biochar byla prováděna ze směsného vodného roztoku Diklofenaku, Naproxenu a Ibuprofenu o koncentracích 10, 100 a 1000 µg/l. Bylo zjištěno, že za vhodných podmínek (teplota 22 °C, pH 3-4) lze při dávce adsorbentu 0,2 g/l a době sorpce 60 min, z vodných roztoků kontaminantů o koncentracích 10 a 100 µg/l odstranit více jak 90 % NSAID. U vodného roztoku kontaminantů o koncentraci 1000 µg/l došlo pouze k 60% odstranění Naproxenu a Diklofenaku, avšak u Ibuprofenu bylo sorbováno jen necelých 8 % [31].

V práci pod vedením Junga byla zjišťována schopnost odstranění vybraných druhů nesteroidních protizánětlivých léčiv na aktivovaném biocharu. Biochar byl vyroben pyrolýzou štěpek borovice kadidlové (*Pinus taeda*) a následně aktivován pomocí 1M NaOH. Bylo zjištěno, že s využitím tohoto aktivovaného biocharu lze dosáhnout účinnosti odstranění až 65 % Naproxenu, ale jen 8 % Ibuprofenu [32].

L. Lonappan a kol. publikovali rozsáhlou studii adsorpce Flufenamové kyseliny strukturně a funkčně podobného NSAID léčiva – Diklofenaku na biocharu. K adsorpci využívali biochar připravený ze hnoje prasat (BC-PM) a biochar z borového dřeva (BC-PW). Zjistili, že využitím BC-PW (10 g/l) lze odstranit Diklofenak (koncentrace 500 µg/l) při teplotě 50 °C pouze ze 30,13 %. Zato při využití BC-PM (10 g/l) při teplotě 50 °C odstranili Diklofenak s účinností až 98,8%. V dalším rozšiřujícím výzkumu pak tito vědci ověřili, že s rostoucí dávkou výše popsaných sorbentů (dávka 2-20 g/l) roste i účinnost

odstranění Diklofenaku. Ovšem opět vykazuje lepší výsledky sorpce biochar vyrobený z hnoje. Dále pak uvádějí, že na adsorpci Diklofenaku má také vliv velikost částic biocharu – mikročástice biocharu sorbují studované léčivo efektivněji [33].

I v případě adsorpce NSAID léčiv na biochar bylo publikováno mnoho studií. Publikace se zaměřovaly na ad/sorpci léčiv jako je např. Diklofenak, Ibuprofen, Naproxen, Carbamazepine, atd. Jako sorbent byl aplikován biochar vyrobený z biomasy (např. dřevní odpad, jádra a pecky, kejda, mrva, hnůj, ale i čistírenský kal) pyrolýzou při různých teplotách [30-34]. Podobně jako v případě adsorpce léčiv na AC není možné v této práci shrnout všechny tyto publikace.

### *1.3.1.3 Čistírenský kal*

Roční produkce kalu v roce 2019 v České republice byla 196 967 tun sušiny. Z tohoto množství je 46 % kalu zpracováno přímou aplikací v zemědělství, 32 % je využito kompostováním, 9 % je spáleno a 8 % je uloženo na skládky. Zbýlých 5 % je využito jinak [35].

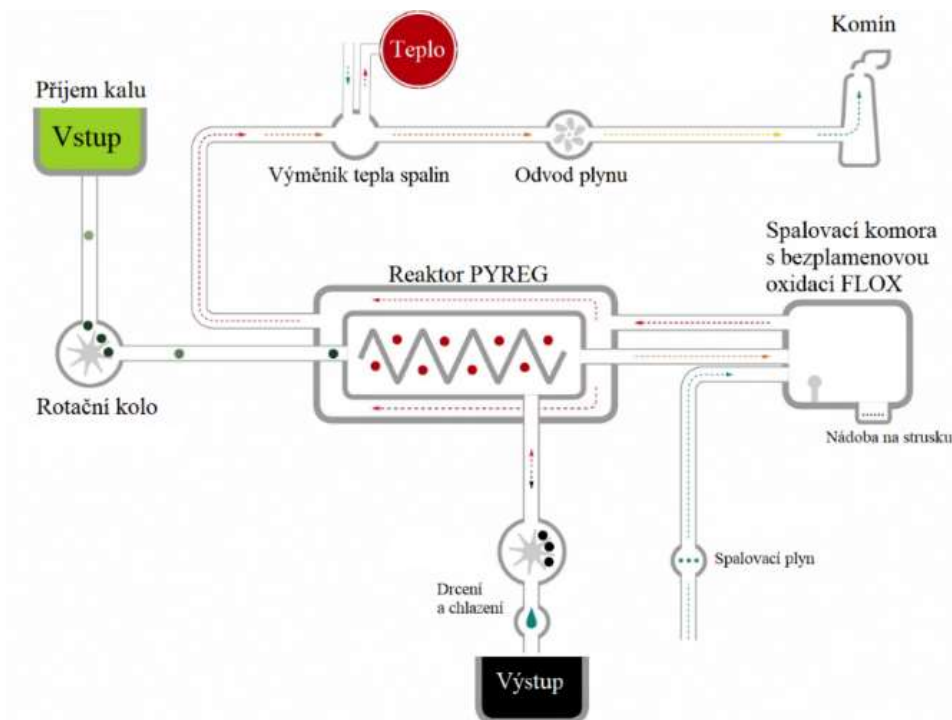
V Evropské unii se řada států rozhodla podílet se na termickém využití čistírenských kalů, v ČR je tento trend zatím pomalý. Legislativní zajištění kalů v Evropské unii je předmětem směrnice Rady Evropy z roku 1986 (86/278/EHS) o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Tato směrnice doposud nebyla novelizována. Ovšem na druhou stranu je zde tlak evropské komise na země EU, podněcený akčním plánem tzv. Circular Economy Action Plan, který nařizuje k maximální míře recyklovat materiály a suroviny pro zemědělství. Důležitý je obsah živin, zejména fosforu a dusíku, které jsou vázány v kalech z čistíren odpadních vod. Bohužel, vlivem znečištění vodních toků, kontaminanty organického původu (léčiva, polycyklické aromatické uhlovodíky, perfluorované a polyfluorované látky, mikroplasty, ...) znehodnocují kaly a ty pak představují riziko ohrožení zdraví, životního prostředí a obyvatel. Proto se dbá na jejich pravidelné testování. V České republice jsou požadavky směrnice EU zařazeny do zákona o odpadech č. 541/2020 Sb., který stanovil konečné způsoby využití či odstranění kalů. V roce 2017 byly významným způsobem zpřísněny požadavky na mikrobiologické parametry kalů, které se využívají přímo v zemědělství. Ovšem zavedení přísnějších požadavků na kaly pro přímou aplikaci v zemědělství bylo posunuto v roce 2019 až na 1. ledna 2023 [36, 37].

V některých vědeckých publikacích testovali využití kalů z ČOV jako sorbenty pro některé NSAID. Například Yana a kol. ověřovali schopnost sorpce tří vzorků usušených čistírenských kalů pro Diklofenak. Kalý byly odstředěny při 3500 otáčkách/min po dobu 5 minut. Poté proběhlo promytí vodou a filtrace. Vzorky kalů byly usušeny volně na vzduchu, poté byly nadrceny a prosety sítem o velikosti 150  $\mu\text{m}$ . Byla testována sorpce Diklofenaku (koncentrace vodného roztoku 5 mg/l) pomocí předem upravených vzorků kalů v dávce 40 g/l. Sorpce byla prováděna při pH 7 po dobu až 24 hodin. Bylo zjištěno, že účinnost odstranění Diklofenaku se zvyšovalo až do cca osmé hodiny sorpce. Poté došlo k nasycení kalů a nastolení rovnovážného stavu. Bylo ovšem zjištěno, že účinnost odstranění Diklofenaku pomocí zmíněných sušených kalů byla pouze 2,4 % [38].

Také ve studii Quitelasy a kol. zkoumali účinnost odstranění Ibuprofenu a Paracetamolu (počáteční koncentrace 0,4 - 1 mg/l) na aktivovaný kal z domácí ČOV (dávka 3 g/l). Ověřili, že využití aktivovaného kalu při pH 7 při sorpci bylo velmi efektivní, protože Paracetamol byl odstraněn s účinností v rozmezí 93,3-98,8 % za 73-77 hodin a Ibuprofen až 99,1-99,5 % za 50 hodin. Nižší hodnota koncentrace NSAID (0,4 mg/l) byla odstraněna až pod mez detekce za 10 hodin u Ibuprofenu a 29 hodin u Paracetamolu [39].

#### 1.3.1.4 Sludgechar

Sludgechar je uhlovodíkový zbytek, který se vyrábí procesem pyrolýzy odpadního kalu z čistíren odpadních vod. Samotný proces pyrolytického štěpení se provádí v rozmezí teplot 300-700  $^{\circ}\text{C}$ . Sludgechar využitý pro výzkum v rámci této diplomové práce byl vyroben s využitím technologie společnosti NovoCarbo [40]. Výroba tohoto sludgecharu probíhá v reaktoru PYREG a následně se procesní plyn oxiduje ve spalovací komoře s bezplamennou oxidací FLOX (*flamelessoxidation*). Kal je nejdříve zplyněn (za vzniku procesního plynu) při teplotě 550-600  $^{\circ}\text{C}$  a poté je procesní plyn veden do spalovací komory s bezplamennou oxidací, kde je spalován při teplotě 1250  $^{\circ}\text{C}$ . Výhodou je, že hořák je umístěn mimo reaktor a díky tomu je potlačena tvorba kondenzátu a dehtu. Horké spaliny jsou poté vedeny do výměníku tepla. Pevný produkt vystupující z PYREG reaktoru (Sludgechar) je chlazen a drcen [41]. Schéma tohoto procesu viz obrázek 9.



**Obrázek 9** - Schéma technologie výroby Sludgecharu společností NovoCarbo [40]

Stejně jako biochar lze i Sludgechar využít jako alternativní sorbent v procesu odstraňování vybraných léčiv či jiných organických kontaminantů z vod. Studie Zhenguyua a kol. ověřovala vliv teploty pyrolýzy na obsah těkavých látek obsažených v odpadním kalu. Bylo zjištěno, že při teplotě 700 °C dochází k odstranění veškerých těkavých složek, ovšem na úkor výtěžku sludgecharu (až o 50 % nižší výtěžek). Naopak snížením teploty na 500 °C lze dosáhnout vyšších výtěžků sludgecharu, ale produkt obsahuje příměsi těkavých organických složek. Taktéž bylo zjištěno, že těžké kovy obsažené v odpadním kalu byly zkoncentrovány a imobilizovány v matrici kalu. To vše ukazuje na jeho potenciální použití při čištění odpadních vod. Bylo zjištěno, že sludgechar získaný v procesu pyrolýzy při 400 °C vykazuje jodové číslo (adsorpční kapacitu) až 317 mgI<sub>2</sub>/g. Zajímavostí je, že adsorpční kapacita při teplotách pyrolýzy nad 450 °C dramaticky poklesla, kdy při teplotě pyrolýzy 650 °C odpovídala pouze 75 mgI<sub>2</sub>/g. Pro adsorpci byla použita kyselina octová, u které byl vyhodnocován její adsorpční výkon na hydrofilních mikromolekulách, které lze snadno použít jako zdroj uhlíku pro mikrobi pro denitrifikaci. V roztocích kyseliny octové (počáteční koncentrace 10 mg/l) pak sludgechar připravený při 450 °C (dávka 10 g/l) dosahuje 30% účinnosti odstranění kyseliny octové [42].

I vědecký tým Streita a kol. se pokoušel využít pyrolýzou získaného sludgecharu aktivovaného kyselinou chlorovodíkovou pro odstraňování Ibuprofenu, Ketoprofenu a Paracetamolu z kontaminovaných vod [43]. Tento sludgecharu byl připraven z biologického

kalu sušením v sušárně při 150 °C po dobu 48 hodin, posléze rozemletím a prosetím (získání částic o průměru menším než 355 μm). Posléze byla připravena speciální pasta smícháním 250 g nadrceného kalu a vodného roztoku ZnCl<sub>2</sub> a CaO. Reakcí ZnCl<sub>2</sub> a CaO vznikne ZnO a CaCl<sub>2</sub>, který pastu dokonale vysušil. Vzniklá pasta byla pyrolyzována v křemenném reaktoru, kde se teplota zvyšovala rychlostí 10 °C/min až na hodnotu 800 °C po dobu 60 minut. Posléze byl aktivován pomocí HCl, kdy došlo k reakci s ZnO za vzniku ZnCl<sub>2</sub>, který měl potenciálně zvýšit počet míst k adsorpci a tím zvýšit adsorpční kapacitu sorbentu. Po kyselém loužení byl sorbent promyt vodou a usušen. Specifický povrch vzniklého ad/sorbentu byl 642 m<sup>2</sup>/g. [44]. Adsorpce Ibuprofenu, Ketoprofenu nebo Paracetamolu (počáteční koncentrace 100 mg/l) byla provedena na 0,2 – 1 g/l sludgecharu. Bylo zjištěno, za těchto podmínek lze odstranit Paracetamol a Ketoprofen s účinností 75 %, kdežto Ibuprofen pouze ze 40 % [43].

### 1.3.2 Iontová výměna

**Konvenční iontová výměna** je proces, při kterém probíhá výměna iontů mezi roztokem iontů a iontoměničem (ionexem). Jedná se o vysokomolekulární látky s vysokou pórovitostí na jejichž skelet na povrchu je ukotvena funkční skupina schopná ve vodném prostředí disociace na ionty. Zmíněná skupina nese náboj, který je kompenzován protiontem. Podle druhu protiiontu rozlišujeme dva pracovní cykly: anexy (protiiontem je OH<sup>-</sup> nebo Cl<sup>-</sup>) nebo katexy (protiiontem je H<sup>+</sup> nebo Na<sup>+</sup>). Pracovní cyklus iontoměniče má 3 fáze: sorpce, desorpce a vytěsnění regeneračního činidla [45]. V praxi se nejčastěji používají polymerní organické látky na bázi styrenu, polyakrylátu či fenolformaldehydových pryskyřic, nebo se používají anorganické materiály. Uplatnění iontoměničů je široké např. při deionizaci vod, při zachycení a nakoncentrování iontů z velkého objemu zředěného vzorku, nebo při iontové výměnné chromatografii [46].

Inovativní metodou iontové výměny je **aplikace iontových kapalin (kvartérních amoniových solí – R<sub>4</sub>NX) jako kapalných iontoměničů**. Je to alternativní řešení odstraňování kyselých organických kontaminantů (léčiv, barviv, atd...) z vod. V rámci patentu Weidlich a Martínková byla studována metoda založená přidáním iontové kapaliny s objemným lipofilním kationtem a malým anorganických aniontem (Cl<sup>-</sup> a Br<sup>-</sup>) do vodného roztoku barviva se substituovanými sulfoskupinami. Tento proces je výměnou iontů a dochází k tvorbě iontových párů barviva s danou iontovou kapalinou (R<sub>4</sub>NX). Schéma této reakce – viz rovnice (1) [47]. Tato metoda byla ověřena i na chlorovaném azobarvivu Mordant Blue 9, kdy k odstranění tohoto kontaminantu byly použity iontové kapaliny jako je Benzalkonium chlorid a/nebo Aliquat 336 [48].



Další studie, kterou se zabýval tým pod vedením Weidlich testovala využití některých iontových kapalin (kvartérních dialkyldimethylamoniových solí) k odstraňování dalších disociovaných organických kyselin, mimo jiné i Diklofenaku (NSAID). Bylo ověřeno, že lze z aktivního uhlí nasyceného Diklofenakem toto léčivo extrahovat například s využitím Luviquatu Mono LS (R<sub>4</sub>NX). V této studii byla také ověřena možnost regenerace a recyklace iontových kapalin pomocí reduktivní dehalogenace s Raneyovou Al-Ni slitinou. Tvorba iontového páru nesteroidních antiflogistik s iontovými kapalinami zobrazuje rovnice (2) [49].



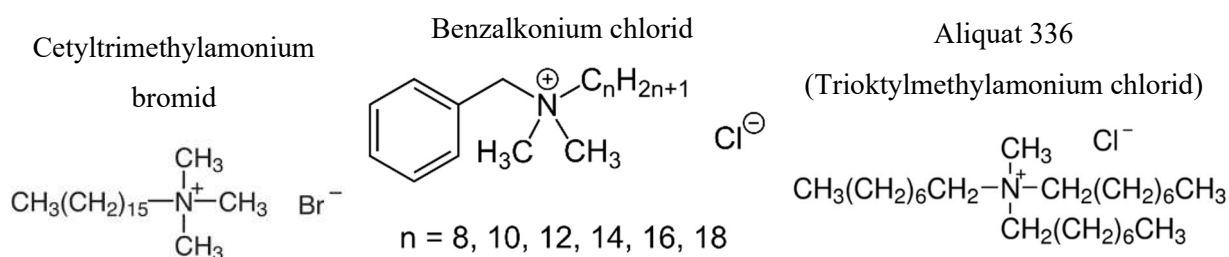


Popsaná iontová výměna organických kyselin s  $R_4NX$  pak lze využít i v procesech adsorpce na uhlíkaté sorbenty. Průmyslově se adsorpce provádí v adsorpčních kolonách, které jsou naplněny aktivním uhlím. Při jeho nasycení musí být provedena výměna adsorbentu, který je následně regenerován nebo spálen a nahrazen novým, což je velmi ekonomicky nákladné. Proto je kladen důraz na prodloužení životnosti aktivního uhlí, nebo na navýšení adsorpční kapacity alternativních uhlíkatých sorbentů jako je biochar [50].

Jednou z možností prodloužení životnosti aktivního uhlí v adsorpčních kolonách je možnost jeho impregnace zmíněnými iontovými kapalinami. Po aplikaci  $R_4NX$  do kolony dochází na povrchu již nasyceného aktivního uhlí k tvorbě iontových párů. Následně je kolona opět schopna sorbovat kyselé organické kontaminanty a je oddálena nutnost desorpce/likvidace AC [51].

Další možností využití iontových kapalin je navýšení sorpční kapacity alternativního sorbentu biocharu, který samotný nedosahuje vysokých sorpčních kapacit např. pro některé NSAID. Neopomenutelnou výhodou biocharu je totiž dobrá afinita s povrchově aktivními látkami, iontové kapaliny lze použít pro *in situ* impregnaci biocharu, přičemž tento proces pak vykazuje mnohem lepší výsledky sorpce organických kyselin [52].

Výše popsané metody iontové výměny a *in situ* impregnace uhlíkatých sorbentů byly ověřovány i v rámci této diplomové práce na kyselině Flufenamové. Jako impregnační činidla byly zvoleny komerčně dostupné iontové kapaliny s 1-3 dlouhými alkylovými řetězci vázanými na kvartérním amoniové dusíku, chemická struktura viz obrázek 10.



**Obrázek 10** – Chemické struktury iontových kapalin – zleva CTAB, BKC, Aliquat 336

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité pomůcky a zařízení

K experimentální části byly použity tyto laboratorní pomůcky: Baňky s kulatým dnem, Erlenmeyerovy baňky, odměrné válce, kádinky, odměrné baňky, pipety (0,5 ml, 2 ml, 10 ml, 50 ml), chlorkalciová trubice plněná granulovaným aktivním uhlím, pipetovací balónek, nálevky, násypka, skleněné zábrusové zátky, filtrační baňka, hodinové sklo, lžice, Büchnerova nálevka, filtrační papír, nůžky, vzorkovnice, prachovnice, stojan, držák na klemu, klema, adsorpční kolona s fritou (19 x 4,5 cm), tyčinková a oválná míchadla, Starfish nástavec na elektromagnetické míchadlo na 5 ks 250ml baněk, polarografická nádobka.

Použitá přístrojová technika: elektromagnetické míchadlo - Heidolph MR-Hei Standard D-91126, analytické váhy, mineralizační termostat – Hach Lange LT200, spektrofotometr – Hach Lange DR3900, horkovzdušná sušárna – VENTI LINE 53, membránová vývěva, polarografický analyzátor – Autolab, model PGSTAT128N, elektrody: uhlíková pastová elektroda (CPE, pracovní elektroda), platinová pomocná elektroda, argentchloridová referenční elektroda.

### 2.2 Seznam použitých chemikálií

- Kyselina Flufenamová, p.a.,  $C_{14}H_{10}F_3NO_2$ , Sigma-Aldrich Co., Praha
- Aliquat 336,  $CH_3N(C_{8-10n-alkyl})_3Cl$ , Merck Schuchardt OHG, Německo
- Benzalkonium chlorid, 50% vodný roztok,  $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$  ( $R=C_8H_{17}$  až  $C_{18}H_{37}$ ), Sigma-Aldrich Co., Praha
- Cetyltrimethylammonium bromid,  $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ , Sigma-Aldrich Co., Praha
- Práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20
- Granulované aktivní uhlí Hydrarffin CC8X36
- Biochar UCHP, prášek
- Sušený kal (KALTR07102020), pevný, granulovaný, ČOV Trutnov
- Sludgechar (SLGCHTR07102020), pevný, granulovaný, ČOV Trutnov
- Křemelina Celita+AK4-209, Sigma-Aldrich Co., Praha
- Hydroxid sodný, NaOH, pevný, čistý, Penta s.r.o. Praha
- $CHSK_{Cr}$  test LCI 400 (0-1000 mg/l  $O_2$ ), Hach Lange, Praha
- $CHSK_{Cr}$  test LCK 514 (100-2000 mg/l  $O_2$ ), Hach Lange, Praha
- $CHSK_{Cr}$  test LCK 014 (1000-10 000 mg/l  $O_2$ ), Hach Lange, Praha
- Kyvetový test – kationaktivní tenzidy LCK 331 (0,2-2 mg/l), Hach Lange, Praha

## 2.3 Příprava zásobního roztoku 2mM FFA v 3mM NaOH

Do zásobní lahve o objemu 2 500 ml bylo naváženo 1,46 g kyseliny Flufenamové (FFA), 3 g pevného NaOH a 2 500 ml demi vody. Do lahve bylo vhozeno míchadlo a následně byla umístěna na elektromagnetické míchadlo. K urychlení rozpouštění FFA byla suspenze zahřívána na teplotu 60 °C. Druhý den rozpouštění a ochlazení vzniklého roztoku z něj bylo odebráno malé množství vzorku na voltametrickou analýzu ke zjištění přesné koncentrace zásobního roztoku. Ostatní použité zásobní roztoky se vytvářely obdobným způsobem.

## 2.4 Analýza obsahu experimentů

### 2.4.1 Stanovení hodnoty $CHSK_{Cr}$

Stanovení hodnoty chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou bylo provedeno s využitím kyvetových testů LCK společnosti Hach Lange. V závislosti na předpokladu hodnoty  $CHSK_{Cr}$  ve vzorku byl zvolen kyvetový test s vhodnou mezí stanovitelnosti  $CHSK_{Cr}$ . Využívaly se testy LCI 400 (0-1000 mg/l  $O_2$ ), LCK 514 (100-2000 mg/l  $O_2$ ) a LCK 014 (1000-10 000 mg/l  $O_2$ ).

Kyveta, s aktivní složkou kyselinou chromovou, byla protřepána a s využitím pipety bylo do ní nadávkováno v návodu přesně definované množství zkoumaného vzorku. Nejčastěji 2 ml či 0,5 ml. Následně byla kyveta se vzorkem protřepána a po dobu dvou hodin při 148 °C nechána temperovat v mineralizačním termostatu značky Hach Lange LT200.

Po ukončení temperování byla kyveta nechána vychladnout a poté byl stanoven obsah  $CHSK_{Cr}$  spektrofotometricky pomocí Spektrofotometru značky Hach Lange DR3900.

Pro zjištění hodnoty účinnosti odstranění  $CHSK_{Cr}$  byl využit tento vztah (3):

$$\eta_{CHSK_{Cr}} = 100 - \left( \frac{CHSK_{Cr}}{CHSK_{CrZO}} * 100 \right) \dots\dots (3)$$

$\eta_{CHSK_{Cr}}$  = účinnost odstranění  $CHSK_{Cr}$  [%]

$CHSK_{Cr}$  = hodnota  $CHSK_{Cr}$  vzorku z experimentů [mg  $O_2$ /l]

$CHSK_{CrZO}$  = hodnota  $CHSK_{Cr}$  zásobního roztoku FFA [mg  $O_2$ /l]

Při výpočtu účinnosti odstranění  $CHSK_{Cr}$  bylo zahrnuto ředění roztoku kyseliny Flufenamové.

## 2.4.2 Stanovení koncentrace kationaktivních tenzidů

Tyto testy byly prováděny u experimentů, které se týkaly přípravy modifikovaných sorbentů. Jednalo se o experimenty: biochar/BKC (15102019PMBKC, 20022020PMBKC), biochar/CTAB (19112019PMCTAB, 20022020PMCTAB) a křemelina/BKC (10122019PMBKC). Ve filtrátech po modifikaci sorbentů pomocí CTAB či BKC byla stanovena koncentrace kationaktivních tenzidů. Některé vzorky bylo nutné zředit z důvodu koncentračního rozsahu těchto testů, což bylo zaznamenáno v postupu experimentů. Využívaly se testy LCK 331 (0,2-2 mg/l).

Do kyvety bylo napipetováno 4,5 ml vzorku určeného k analýze, 0,4 ml pufovacího roztoku (LCK 331 A) a 0,2 ml reagentu B (LCK 331 B). Následně probíhalo třepání po dobu dvě a půl minuty. Hodnota obsahu (mg/l) kationaktivních tenzidů byla stanovena spektrofotometricky s využitím Spektrofotometru značky Hach Lange DR3900.

## 2.4.3 Voltametrické stanovení koncentrace Flufenamové kyseliny

Voltametrické stanovení koncentrace Flufenamové kyseliny bylo prováděno na přístroji Autolab-PGSTAT128N, ke kterému byla připojena měřící cela s tříelektrodovým zapojením. To se skládalo z uhlíkové pastové elektrody (CPE), z referenční argentochloridové elektrody (Ag/AgCl/KCl) a pomocné platinové elektrody (Pt-plíšek). CPE byla vytvořena z uhlíkového prášku CR-5 a parafínového oleje, poté homogenizována v třecí misce a převedena do teflonového pouzdra. Takto byla vytvořena 20%-ní CPE. Ke zlepšení stanovitelnosti byla *in situ* modifikována pomocí CTAB. Vlastní stanovení bylo provedeno diferenčně pulzní voltametrií (DPV) v prostředí 0,1M fosfátového pufru o pH 7 [53].

Pro zjištění hodnoty účinnosti odstranění FFA byl využit tento vztah (4):

$$\eta_{FFA} = 100 - \left( \frac{c_{FFA-voltame}}{c_{Směsi FFA}} * 100 \right) \dots\dots (4)$$

$\eta_{FFA}$  = účinnost odstranění kyseliny Flufenamové [%]

$c_{FFA-voltametrie}$  = voltametricky stanovená koncentrace Flufenamové kyseliny ve vzorku [mmol/l]

$c_{směsi FFA}$  = koncentrace počátečního roztoku Flufenamové kyseliny [mmol/l]

### 2.4.3 Vyhodnocení adsorpčních kinetik

Vztah pro výpočet naadsorbovaného množství FFA na daný sorbent dle vztahu (5):

$$q = \frac{(c_{FFA}-c) \cdot V_{FFA}}{m} \dots\dots (5)$$

$q$  = naadsorbované množství FFA na 1 g sorbentu (adsorpční kapacita) [mg/g]

$c_{FFA}$  = počáteční koncentrace Flufenamové kyseliny [mg/l]

$c$  = rovnovážná koncentrace Flufenamové kyseliny [mg/l]

$V_{FFA}$  = objem roztoku Flufenamové kyseliny [l]

$m$  = množství ad/sorbentu [g]

Pro vyhodnocení kinetických experimentů byl využit model pseudoprvního a pseudodruhého kinetického řádu, viz rovnice (6) a (7). Fyzikální vícevrstvou adsorpci popisuje model pseudoprvního řádu, jež je vratná, naproti tomu kinetický model pseudodruhého řádu předpokládá chemickou adsorpci ve více vrstvách, která je nevratná.

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t \dots\dots (6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \dots\dots (7)$$

$q_e$  = rovnovážné naadsorbované množství FFA na 1 g sorbentu [mg/g]

$q_t$  = naadsorbované množství FFA v čase  $t$  na 1 g sorbentu [mg/g]

$k_{1,2}$  = rychlostní konstanty [ $\text{min}^{-1}$ ]

$t$  = čas [min]

## 2.5 Příprava modifikovaných uhlíkatých sorbentů

### 2.5.1 Modifikovaný sorbent biochar-BKC

#### 2.5.1.1 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC)

Byl připraven 5% roztok BKC z 10,06 g 50% Benzalkonium chloridu (BKC) doplněný 90 ml demi vody na hmotnost 100,36 g. Z toho roztoku byl odebrán vzorek pro stanovení obsahu kationaktivních tenzidů pomocí kyvetového testu LCK 331. Ředění bylo provedeno následovně: Byl odebrán 1 ml vzorku do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo odebráno z tohoto zředěného vzorku 0,5 ml do 100 ml odměrné baňky. Vzorek tedy bylo nutné zředit 200 000-krát. Koncentrace kationaktivních tenzidů byla stanovena spektrofotometricky a činila 53 g/l (15102019PMBKC<sub>Z</sub>, viz tabulka 1).

K 5% roztoku BKC bylo přidáno 21,25 g biocharu a vzniklá suspenze byla míchána 24 hodin. Následovalo zfiltrování suspenze přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem za sníženého tlaku a filtrační koláč byl promyt 2-krát 200 ml demi vody. Vodná fáze (V = 495,6 ml) byla podrobena analýze obsahu kationaktivních tenzidů. Provedení proběhlo následovně: 1 ml vzorku z vodné fáze byl převeden do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo z tohoto roztoku odebráno 3,3 ml vzorku a převedeno do 1000 ml odměrné baňky a doplněno po rysku. Vzorek byl celkově naředěn 150 000-krát (bráno v potaz promytí i ředění). Hodnota kat.aktiv. tenzidů činila 41,2 g/l (16102019PMBKC<sub>K</sub>).

Pevný podíl – modifikovaný sorbent biochar-BKC (15102019PMBKC) byl poté převeden do nádoby, zakryt papírem a nechán schnout na vzduchu. Z důvodu nestability kvartérních amoniových solí se produkt nesušil v sušárně. Množství získaného sorbentu činilo 22,05 g. Sorbent byl následně použit jako násada při dalších experimentech.

Výpočet naadsorbovaného množství iontové kapaliny na ad/sorbent, dle rovnice (8):

$$m_{naadsorbováno} = m_{sorbent} - m_{biochar} = 22,05 - 21,25 = 0,8 \text{ g BKC} \quad (8)$$

Množství naadsorbovaného BKC na 1 g biocharu činilo 37,6 mg/g.

**Tabulka 1** - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC)

Exp. číslo	Násada	C BKC [g/l]	C kationaktivních tenzidů [g/l]
15102019PMBKC <sub>Z</sub>	10 ml 50% roztoku BKC + 90 ml demi vody	50,3	53
16102019PMBKC <sub>K</sub>	100 ml 5% roztok BKC + 21,25 g biocharu		41,2

### 2.5.1.2 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC)

Byl připraven 5% roztok BKC ze 100,11 g 50% Benzalkonium chloridu (BKC) a 900 ml demi vody, o celkové hmotnosti připraveného roztoku 1000 g. Z toho roztoku byl odebrán vzorek na stanovení obsahu kationaktivních tenzidů pomocí kyvetového testu LCK 331. Ředění bylo provedeno následovně: Byl odebrán 1 ml vzorku do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo odebráno z tohoto zředěného vzorku 0,5 ml do 100 ml odměrné baňky. Vzorek tedy bylo nutné zředit 200 000-krát. Koncentrace kationaktivních tenzidů byla 56,3 g/l (20022020PMBKC<sub>Z</sub>, viz tabulka 2).

K 5% roztoku BKC bylo za stálého míchání, přidáno 200 g biocharu postupně tak, aby se suspenze rozmíchávala. Vzniklá suspenze byla míchána 1 hodinu a 20 minut. Následně byla suspenze zfiltrována přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem za sníženého tlaku a filtrační koláč byl promyt 2-krát 500 ml demi vody. Oddělená vodná fáze ( $V = 2075$  ml,  $m = 2071$  g) byla podrobena analýze na hodnotu obsahu kationaktivních tenzidů. Provedení proběhlo následovně: 1 ml vzorku z vodné fáze bylo převedeno do 1000 ml odměrné baňky a doplněno po rysku vodou. Z tohoto roztoku bylo odebráno 1 ml a převedeno do 100 ml odměrné baňky a doplněno po rysku vodou. Vzorek byl celkově naředěn 200 000-krát (bráno v potaz promytí i ředění). Spektrofotometricky stanovená koncentrace vzorku činila 46,4 g/l ((20022020PMBKC<sub>K</sub>, viz tabulka 2).

Pevný podíl – modifikovaný sorbent biochar-BKC (20022020PMBKC) byl poté převeden do nádoby, zakryt papírem a nechán schnout na vzduchu. Z důvodu nestability kvartérních amoniových solí se produkt nesusil v sušárně. Množství získaného sorbentu činilo 212,83 g. Sorbent byl následně použit jako násada při dalších experimentech.

Výpočet naadsorbovaného množství iontové kapaliny na ad/sorbent, dle rovnice (9):

$$m_{naadsorbováno} = m_{sorbent} - m_{biochar} = 212,83 - 200 = 12,83 \text{ g BKC} \quad (9)$$

Množství naadsorbovaného BKC na 1 g biocharu činilo 64,2 mg/g.

**Tabulka 2** - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC)

Exp. číslo	Násada	c BKC [g/l]	c kationaktivních tenzidů [g/l]
20022020PMBKC <sub>Z</sub>	100 ml 50% roztok BKC + 900 ml demi vody	50,01	53,6
20022020PMBKC <sub>K</sub>	5% roztok BKC + 200 g biocharu		46,4

## 2.5.2 Modifikovaný sorbent biochar-CTAB

### 2.5.2.1 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB)

Byl připraven 20mM roztok Cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB). Do 500 ml odměrné baňky bylo naváženo 3,65 g (tj.  $1 \cdot 10^{-2}$  mol) CTAB a 500 ml ohřáté demi vody na 60 °C (z důvodu nízké rozpustnosti CTAB). Z takto připraveného 20mM zásobního roztoku CTAB bylo odebráno malé množství vzorku na stanovení obsahu kationaktivních tenzidů s využitím kyvetového testu LCK 331. Ředění bylo provedeno následovně: Byl odebrán 1 ml vzorku do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo odebráno z tohoto zředěného vzorku 2 ml do 100 ml odměrné baňky. Tento vzorek tedy bylo nutné 50 000-krát zředit. Hodnota obsahu kationaktiv. tenzidů činila 5,6 g/l (19112019PMCTAB<sub>Z</sub>, viz tabulka 3).

Do 500 ml kádinky bylo naváženo 20,02 g biocharu a 250 ml 20mM roztoku CTAB. Tato suspenze byla poté míchána 24 h. Následovalo zfiltrování suspenze přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem za sníženého tlaku a filtrační koláč byl promyt 2-krát 500 ml demi vody. Vodná fáze (V = 1246 ml) byla následně podrobena analýze na hodnotu obsahu kationaktivních tenzidů. Provedení proběhlo následovně: 1 ml vzorku z vodné fáze bylo převedeno do 1000 ml odměrné baňky a doplněno po rysku vodou. Z tohoto roztoku byly odebráno 10 ml a převedeno do 100 ml odměrné baňky a roztok byl doplněn po rysku vodou. Vzorek byl celkově naředěn 50 000-krát (bráno v potaz promytí i ředění). Koncentrace kationaktivních tenzidů činila 5,15 g/l (20112019PMCTAB<sub>K</sub>, viz Tabulka 3).

Pevný podíl – modifikovaný sorbent biochar-CTAB (19112019PMCTAB) byl poté převeden do nádoby, zakryt papírem a nechán schnout na vzduchu. Z důvodu nestability kvartérních amoniových solí se produkt nesušil v sušárně. Množství získaného sorbentu činilo 20,34 g. Sorbent byl následně použit jako násada při dalších pokusech.

Výpočet naadsorbovaného množství iontové kapaliny na ad/sorbent, dle rovnice (10):

$$m_{naadsorbováno} = m_{sorbent} - m_{biochar} = 20,34 - 20,02 = 0,32 \text{ g CTAB} \quad (10)$$

Množství naadsorbovaného CTAB na 1 g biocharu činilo 15,9 mg/g.

**Tabulka 3** - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s CTAB použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB)

Exp. číslo	Násada	C CTAB [g/l]	C kationaktivních tenzidů [g/l]
19112019PMCTAB <sub>Z</sub>	500 ml 20mM CTAB	7,3	5,6
20112019PMCTAB <sub>K</sub>	250 ml 20mM CTAB + 20,02 g biocharu		5,15



### 2.5.2.2 Příprava modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (20022020PMCTAB)

Byl připraven 50mM roztok Cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB). Do 1000 ml odměrné baňky bylo naváženo 18,2 g (tj.  $5 \cdot 10^{-2}$  mol) CTAB a 1000 ml ohřáté demi vody na 60 °C (z důvodu nízké rozpustnosti). Poté byla odměrná baňka uzavřena zátkou a několikrát protřepána, po rozpuštění a následném ochlazení vzniklého roztoku byl celkový objem doplněn na 1000 ml demi vodou. Z takto připraveného 50 mM zásobního roztoku CTAB bylo odebráno malé množství vzorku na stanovení obsahu kationaktivních tenzidů pomocí kyvetového testu LCK 331. Ředění bylo provedeno následovně: Byl odebrán 1 ml vzorku do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo odebráno z tohoto zředěného vzorku 6,6 ml do 1000 ml odměrné baňky. Vzorek tedy bylo nutné zředit Tento vzorek bylo nutné 150 000-krát zředit z důvodu omezeného rozsahu stanovitelnosti toho testu. Hodnota obsahu kationaktivních tenzidů byla stanovena spektrofotometricky a činila 17,3 g/l (20022020PMCTAB<sub>Z</sub>, viz tabulka 4).

Do 2000 ml kádinky bylo předloženo 1000 ml 50mM roztoku CTAB a za stálého míchání k němu bylo postupně přidáváno, po částech tak, aby se stačilo rozmíchat, celkově 160 g biocharu. Tato suspenze byla poté míchána 1 hodinu a 20 minut. Dalším krokem bylo zfiltrování suspenze přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem za sníženého tlaku a promytí 2-krát 250 ml demi vody. Vodná fáze ( $V = 1550$  ml,  $m = 1554$  g) byla podrobena analýze na hodnotu obsahu kationakt. tenzidů. Provedení proběhlo následovně: 1 ml vzorku z vodné fáze bylo převedeno do 1000 ml odměrné baňky a doplněno po rysku vodou. Z tohoto roztoku byly odebrány 1 ml a převedeny do 100 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Vzorek byl celkově naředěn 150 000-krát (bráno v potaz promytí i ředění). Spektrofotometricky stanovená koncentrace vzorku činila 11,9 g/l (20022020PMCTAB<sub>K</sub>, viz tabulka 4).

Pevný podíl – modifikovaný sorbent biochar-CTAB (20022020PMCTAB) byl poté převeden do nádobky, zakryt papírem a nechán schnout na vzduchu. Z důvodu obav skrze nestabilitu kvartérních amoniových solí se produkt nesušil v sušárně. Množství získaného sorbentu činilo 4,62 g. Sorbent byl následně použit jako násada při dalších pokusech.

Výpočet naadsorbovaného množství iontové kapaliny na ad/sorbent, dle rovnice (11):

$$m_{naadsorbováno} = m_{sorbent} - m_{biochar} = 164,62 - 160 = 4,62 \text{ g CTAB} \quad (11)$$

Množství naadsorbovaného CTAB na 1 g biocharu činilo 28,9 mg/g.

**Tabulka 4** - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s CTAB použitých na přípravu modifikovaného sorbentu biochar-CTAB (20022020PMCTAB)

Exp. číslo	Násada	c <sub>CTAB</sub> [g/l]	c <sub>kationaktivních tenzidů</sub> [g/l]
20022020PMCTAB <sub>Z</sub>	1000 ml 50mM CTAB	18,2	17,3
20022020PMCTAB <sub>K</sub>	1000 ml 50 mM CTAB + 160 g biocharu		11,9

### 2.5.3 Modifikovaný sorbent křemelina-BKC (10122019PMBKC)

Byl připraven 5% roztok BKC z 10,02 g 50% bezvodého Benzalkonium chloridu (BKC) doplněný 90 ml demi vody na hmotnost 100,2 g. Z toho roztoku byl odebrán vzorek na stanovení obsahu kationaktivních tenzidů pomocí kyvetového testu. Byl odebrán 1 ml vzorku do 1000 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Posléze bylo odebráno z tohoto zředěného vzorku 0,5 ml do 100 ml odměrné baňky. Vzorek tedy bylo nutné zředit 200 000-krát. Koncentrace kationaktivních tenzidů byla stanovena spektrofotometricky a činila 47,2 g/l (10122019PMBKC<sub>Z</sub>, viz tabulka 5).

Do 500 ml kádinky bylo naváženo 20,03 g křemeliny Celite+AK4-209 (Sigma-Aldrich) a 100 ml připraveného 5%  $\Theta$  BKC. Vzniklá suspenze byla míchána 24 hodin. Následovalo zfiltrování suspenze přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem za sníženého tlaku a promytí 2-krát 200 ml demi vodou. Vodná fáze (495 ml, 502 g) byla podrobena analýze na hodnotu obsahu kationaktivních tenzidů. Provedení proběhlo následovně: 1 ml vzorku z vodné fáze bylo převedeno do 1000 ml odměrné baňky a doplněno po rysku vodou. Z tohoto roztoku byly odebrány 2 ml a převedeny do 100 ml odměrné baňky a doplněn po rysku vodou. Vzorek byl celkově naředěn 250 000-krát (bráno v potaz promytí i ředění). Spektrofotometricky stanovená hodnota koncentrace činila 44,5 g/l (10122019PMBKCK, viz tabulka 5).

Pevný podíl – modifikovaný sorbent křemelina-BKC (10122019PMBKC) byl poté převeden do nádoby, zakryt papírem a nechán schnout na vzduchu. Z důvodu obav skrze nestabilitu kvartérních amoniových solí se produkt nesusil v sušárně. Množství získaného sorbentu činilo 20,34 g. Sorbent byl následně použit jako násada při dalších pokusech.

Výpočet naadsorbovaného množství iontové kapaliny na ad/sorbent, dle rovnice (12)

$$m_{naadsorbováno} = m_{sorbent} - m_{křemelina} = 21,04 - 20,03 = 1,01 \text{ g BKC (12)}$$

Množství naadsorbovaného BKC na 1 g křemeliny činilo 50,4 mg/g.

**Tabulka 5** - Naměřené koncentrace kationaktivních tenzidů u vzorků s BKC použitých na přípravu modifikovaného sorbentu křemelina-BKC (10122019PMBKC)

Exp. číslo	Násada	c BKC [g/l]	c kationaktivních tenzidů [g/l]
10122019PMBKC <sub>Z</sub>	10 ml 50% roztok BKC + 90 ml demi vody	50,3	47,2
10122019PMBKCK	100 ml 5% BKC + 20,03 g křemeliny		44,5

## 2.6 Odstraňování sodné soli kyseliny Flufenamové s vybranými uhlíkatými sorbenty a možnost *in situ* impregnace iontovými kapalinami

Byly prováděny experimenty sorpce kyseliny Flufenamové na uhlíkaté sorbenty a dále byla testována možnost navýšení sorpční kapacity těchto sorbentů pomocí vybraných iontových kapalin.

### **Pro všechny experimenty byl použit vždy stejný postup:**

Na StarFish nástavec umístěný na elektromagnetickém míchadle bylo připraveno 5 ks baněk s kulatým dnem o objemu 250 ml, opatřených vejcovitými míchadly. Následně do nich byly předloženy násady sorbentů/iontových kapalin uvedené v tabulkách 6-19 a přesně odměřené množství 2mM FFA v 3mM NaOH. Poté bylo zapnuto míchání (400 otáček/min), které probíhalo po dobu 1 hodiny. Následně byla provedena filtrace do předem připravených předloh. U filtrátů bylo provedeno stanovení  $CHSK_{Cr}$  pomocí kyvetových testů a poté byly předány na voltametrickou analýzu.

Následující tabulky 6-19 shrnují provedení experimentů a jejich výsledky.

## 2.6.1 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí

**Tabulka 6 - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20**

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2mM kyseliny Flufenamové v 3mM NaOH			901		2	
0710PM1	0,58 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 50 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 200 ml demi H <sub>2</sub> O	2,32 g/l aktivního uhlí 0,4 mmol FFA	60	18,3	89,8	0,004	99
1510PM1	0,58 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l aktivního uhlí 1 mmol FFA	60	32,6	92,8	0,011	98,9
1610PM1	0,5 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 75 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 125 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l aktivního uhlí 0,75 mmol FFA	60	25,1	90,7	0,007	98,13
2910PM1	0,5 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l aktivního uhlí 1 mmol FFA	60	<14	>96,9	0,005	99
2611PM2	0,3 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2mM FFA v 2,9mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1,5 g/l aktivního uhlí 1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,181	81,9
1012PM4	0,3 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1,5 g/l aktivního uhlí 1,1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,167	83,3
1712PM4	0,2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1 g/l aktivního uhlí 1,1 mmol FFA	60	125	72,3	0,219	78,1
2503PM5	0,5 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 200 ml 2,615mM FFA v 2,5mM NaOH	2,5 g/l aktivního uhlí 2,615 mmol FFA	30	416	53,8	1,014	61,2
0104PM5	0,5 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	5 g/l aktivního uhlí 2,2 mmol FFA	30	46,7	94,8	1,090	50,5

## 2.6.2 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami

**Tabulka 7** - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20 v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2mM kyseliny Flufenamové v 3mM NaOH			901		2	
2611PM1	0,3 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,5 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 100 ml 2mM FFA v 2,9mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1,5 g/l aktivního uhlí 2,5 g/l biochar-BKC 1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,016	98,2
2611PM3	0,2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,5 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 100 ml 2mM FFA v 2,9mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1 g/l aktivního uhlí 2,5 g/l biochar-BKC 1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,076	92,4
1012PM2	0,3 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,5 g sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB) 100 ml 2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1,5 g/l aktivního uhlí 2,5 g/l biochar-CTAB 1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,044	95,6
1012PM3	0,3 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,3 g sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1,5 g/l aktivního uhlí 1,5 g/l biochar-CTAB 1,1 mmol FFA	60	<49	>89,1	0,16	84
1712PM1	0,2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,3 g sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi vody	1 g/l aktivního uhlí 1,5 g/l biochar-CTAB 1,1 mmol FFA	60	59,8	86,7	0,224	77,6
1712PM2	0,2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,3 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1 g/l aktivního uhlí 1,5 g/l biochar-BKC 1,1 mmol FFA	60	56,7	87,4	0,276	72,4
1712PM3	0,2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 0,3 g sorbentu křemelina-BKC (10122019PMBKC) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	1 g/l aktivního uhlí 1,5 g/l křemelina-BKC 1,1 mmol FFA	60	74,8	83,4	0,363	63,7

### 2.6.3 Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí *in situ* impregnovaného pomocí CTAB

**Tabulka 8** - Sorpce FFA na práškové aktivní uhlí Silcarbon CW 20 *in situ* impregnovaného pomocí CTAB

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2910PM1	0,5 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 100 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l aktivního uhlí 1 mmol FFA	60	<14	>96,9	0,005	99
1911PM3	1 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 12,4 ml 20mM CTAB 137,6 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l aktivního uhlí 0,45 g/l 20mM CTAB 0,55 mmol FFA	60	730	0	0,001	99,8
1911PM4	2 g aktivního uhlí Silcarbon CW 20 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 12,4 ml 20mM CTAB 137,6 ml demi H <sub>2</sub> O	10 g/l aktivního uhlí 0,45 g/l 20mM CTAB 0,55 mmol FFA	60	249	0	<0,001	>99,8

## 2.6.4 Sorpce FFA na biochar UCHP

Tabulka 9 - Sorpce FFA na biochar UCHP

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
0710PM2	0,52 g biocharu (UCHP) 50 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 200 ml demi H <sub>2</sub> O	2,08 g/l biocharu 0,4 mmol FFA	60	59,8	66,8	0,134	66,5
1510PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 1 mmol FFA	60	59,8	86,7	0,334	66,6
1610PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 75 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 125 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 0,75 mmol FFA	60	195	42,3	0,330	56,8
2910PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 50 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 0,5 mmol FFA	60	123	45,4	0,252	49,6
2910PM3	1 g biocharu (UCHP) 50 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biocharu 0,5 mmol FFA	60	<14	>93,8	0,107	78,6
1211PM1	1 g biocharu (UCHP) 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biocharu 0,55 mmol FFA	60	16,3	92,8	0,098	80,4
2611PM4	1 g biocharu (UCHP) 100 ml 2mM FFA v 2,9mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	5g/l biocharu 1 mmol FFA	60	234	48,1	0,381	61,9
2503PM1	0,5 g biocharu (UCHP) 200 ml 2,615mM FFA v 2,5mM NaOH	2,5 g/l biocharu 2,615 mmol FFA	30	542	39,8	1,611	38,39
0104PM1	0,5 g biocharu (UCHP) 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	5 g/l biocharu 2,2 mmol FFA	30	558	38,1	1,602	27,3



### 2.6.5 Sorpce FFA na biochar UCHP *in situ* impregnovaného iontovými kapalinami

**Tabulka 10** - Sorpce FFA na biochar UCHP *in situ* impregnovaného iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
1510PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 1 mmol FFA	60	59,8	86,7	0,334	66,6
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4
0710PM3	0,52 g biocharu (UCHP) 0,16 g Aliquatu 336 50 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 200 ml demi H <sub>2</sub> O	2,08 g/l biocharu 0,64 g/l Aliquatu 336 0,4 mmol FFA	60	484	0	0,059	85,3
0710PM4	0,52 g biocharu (UCHP) 0,14 g 50% aq. BKC 50 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 200 ml demi H <sub>2</sub> O	2,08 g/l biocharu 0,56 g/l 50% aq. BKC 0,4 mmol FFA	60	454	0	0,029	92,8
0710PM5	0,52 g biocharu (UCHP) 0,14 g směsného 50% aq. BKC a Aliquatu 336 50 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 200 ml demi H <sub>2</sub> O	2,08 g/l biocharu 0,56 g/l BKC-AliQ336 0,4 mmol FFA	60	1100	0	0,012	97
1510PM3	0,54 g biocharu (UCHP) 0,12 g Aliquatu 336 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,7 g/l biocharu 0,6 g/l Aliquatu 336 1 mmol FFA	60	1005	0	0,601	39,9

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
1510PM4	0,54 g biocharu (UCHP) 0,09 g 50% aq. BKC 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,7 g/l biocharu 0,45 g/l 50% aq. BKC 1 mmol FFA	60	1238	0	0,104	89,6
1510PM5	0,52 g biocharu (UCHP) 0,12 g směsného 50% aq. BKC a Aliquatu 336 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,6 g/l biocharu 0,6 g/l BKC-AliQ336 1 mmol FFA	60	698	0	0,025	97,5
1610PM3	0,5 g biocharu (UCHP) 0,14 g Aliquatu 336 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 0,7 g/l Aliquatu 336 1 mmol FFA	60	1014	0	0,096	74,4
1610PM4	0,5 g biocharu (UCHP) 0,12 g 50% aq. BKC 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 0,6 g/l 50% aq. BKC 1 mmol FFA	60	1468	0	0,039	89,6
1610PM5	0,5 g biocharu (UCHP) 0,12 g směsného 50% aq. BKC a Aliquatu 336 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 0,6 g/l BKC-AliQ336 1 mmol FFA	60	596	0	0,029	92,3
2910PM4	1 g biocharu (UCHP) 0,12 g 50% aq. BKC 50 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biocharu 0,6 g/l 50% aq. BKC 0,5 mmol FFA	60	889	0	0,045	91
1211PM3	1 g biocharu (UCHP) 0,11 g Aliquatu 336 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biocharu 0,55 g/l Aliquatu 336 0,55 mmol FFA	60	190	15,6	0,027	94,6
1911PM1	1 g biocharu (UCHP) 12,4 ml 20 mM CTAB aq. 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 137,6 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biocharu 0,45 g 20mM CTAB 0,55 mmol FFA	60	136,7	39,3	0,036	92,8
1911PM2	2 g biocharu (UCHP) 12,4 ml 20 mM CTAB aq. 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 137,6 ml demi H <sub>2</sub> O	10 g/l biocharu 0,45 g 20mM CTAB 0,55 mmol FFA	60	114	49,4	0,005	99

### 2.6.6 Sorpce FFA na biochar UCHP v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami

**Tabulka 11** - Sorpce FFA na biochar UCHP v kombinaci s modifikovaným biocharem iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
1510PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 1 mmol FFA	60	59,8	86,7	0,334	66,6
2910PM5	1 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biochar-BKC 0,55 mmol FFA	60	32	85,8	0,105	79
1211PM2	0,5 g biocharu (UCHP) 0,5 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 2,5 g/l biochar-BKC 0,55 mmol FFA	60	31	86,2	0,07	85,4
1012PM1	0,5 g biocharu (UCHP) 0,5 g sorbentu biochar-CTAB (19112019PMCTAB) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 2,5 g/l biochar-CTAB 1,1 mmol FFA	60	157,3	65,1	0,57	43
1012PM5	0,5 g biocharu (UCHP) 0,5 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 2,5 g/l biochar-BKC 1,1 mmol FFA	60	264,5	41,3	0,365	63,5

### 2.6.7 Sorpce FFA na modifikovanou křemelinu pomocí BKC

Tabulka 12 - Sorpce FFA na modifikovanou křemelinu pomocí BKC

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,6mM NaOH			901		2,2	
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4
1712PM5	0,5 g sorbentu křemelina-BKC (10122019PMBKC) 100 ml 2,2mM FFA v 2,6mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l křemelina-BKC 1,1 mmol FFA	60	442	1,8	0,436	56,4

### 2.6.8 Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC

Tabulka 13 - Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2910PM5	1 g sorbentu biochar-BKC (15102019PMBKC) 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biochar-BKC 0,55 mmol FFA	60	32	85,8	0,105	79
2503PM4	0,5 g sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC) 200 ml 2,615mM FFA v 2,5mM NaOH	2,5 g/l biochar-BKC 2,615 mmol FFA	30	941	0	1,938	25,89
0104PM4	0,5 g sorbentu biochar-BKC (20022020PMBKC) 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	5 g/l biochar-BKC 2,2 mmol FFA	30	771	14,4	1,25	43,2

### 2.6.9 Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC s *in situ* přidavkem iontových kapalin

**Tabulka 14** - Sorpce FFA na modifikovaný biochar pomocí BKC s *in situ* přidavkem iontových kapalin

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
1510PM2	0,5 g biocharu (UHP) 100 ml 2mM FFA v 3mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l biocharu 1 mmol FFA	60	59,8	86,7	0,334	66,6
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4
1211PM4	1 g sorbentu biochar/BKC (15102019PMBKC) 0,11 g Aliquatu 336 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biochar-BKC 0,55 g/l Aliquatu 336 0,55 mmol FFA	60	594	0	0,015	97
1211PM5	1 g sorbentu biochar/BKC (15102019PMBKC) 0,11 g 50% aq. BKC 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 150 ml demi H <sub>2</sub> O	5 g/l biochar-BKC 0,55 g/l 50% aq. BKC 0,55 mmol FFA	60	421	0	0,025	93

### 2.6.10 Iontová výměna FFA s R<sub>4</sub>NX

Tabulka 15 - Iontová výměna FFA s R<sub>4</sub>NX

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
1911PM5	12,4 ml 20mM CTAB aq. 50 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 137,6 ml demi H <sub>2</sub> O	0,45 g 20mM CTAB 0,55 mmol FFA	60	1062	0	0,019	96,2
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4

### 2.6.11 Sorpce FFA na kal z ČOV

**Tabulka 16** - Sorpce FFA na kal z ČOV

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2503PM2	0,5 g sušeného kalu (KALTR07102020) 200 ml 2,615mM FFA v 2,5mM NaOH	2,5 g/l sušeného kalu 2,615 mmol FFA	30	784	12,9	1,239	53,6
0104PM2	0,5 g sušeného kalu (KALTR07102020) 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	5 g/l sušeného kalu 2,2 mmol FFA	30	482	46,5	1,35	38,6

### 2.6.12 Sorpce FFA na kal z ČOV *in situ* impregnovaný iontovými kapalinami

**Tabulka 17** - Sorpce FFA na kal z ČOV *in situ* impregnovaný iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4
2204PM1	0,5 g sušeného kalu (KALTR07102020) 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l sušeného kalu 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	686	23,8	0,33	85
2204PM2	0,5 g sušeného kalu (KALTR07102020) 0,1 g 50% aq. BKC 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l sušeného kalu 0,5 g/l 50% aq. BKC 1,1 mmol FFA	60	260	71,2	0,437	80,1

### 2.6.13 Sorpce FFA na sludgechar

Tabulka 18 - Sorpce FFA na sludgechar

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2503PM3	0,5 g sludgecharu (SLGTR07102020) 200 ml 2,615mM FFA v 2,5mM NaOH	2,5 g/l sludgecharu 2,615 mmol FFA	30	766	14,9	1,810	30,8
0104PM3	0,5 g sludgechar (SLGTR07102020) 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	5 g/l sludgecharu 2,2 mmol FFA	30	551	38,8	1,46	33,6

### 2.6.14 Sorpce FFA na sludgechar *in situ* impregnovaný iontovými kapalinami

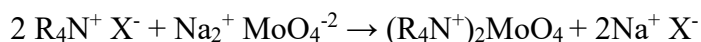
Tabulka 19 - Sorpce FFA na sludgechar *in situ* impregnovaný iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	Násada g/l sorbentu a látkové množství FFA	t <sub>míchání</sub> [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	Zásobní Ø 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH			901		2,2	
2204PM5	0,1 g 50% aq. BKC 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	0,5 g/l 50% aq. BKC 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	1774	0	0,146	93,4
2204PM3	0,5 g sludgecharu (SLGTR07102020) 0,1 g Aliquatu 336 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l sludgecharu 0,5 g/l Aliquatu 336 1,1 mmol FFA	60	569	36,9	0,267	87,9
2204PM4	0,5 g sludgechar (SLGTR07102020) 0,1 g 50% aq. BKC 100 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH 100 ml demi H <sub>2</sub> O	2,5 g/l sludgecharu 0,5 g/l 50% aq. BKC 1,1 mmol FFA	60	808	10,3	0,324	85,3



## 2.7 Porovnání odstranění molybdenanu a Flufenamové kyseliny vybranými uhlíkatými sorbenty modifikovanými pomocí iontových kapalin

Cílem je ověřit a srovnat počet iontoměnných skupin na modif. biocharu, dle rovnice:



Na StarFish nástavec umístěný na elektromagnetickém míchadle bylo připraveno 5 ks baněk s kulatým dnem o objemu 250 ml, opatřených vejcovitými míchadly. Následně do nich byly předloženy násady sorbentů/iontových kapalin uvedené v tabulce 20 a přesně odměřené množství 0,1M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Poté bylo zapnuto míchání (400 otáček/min), které probíhalo po dobu 1 hodiny. Následně byla provedena filtrace do předem připravených předloh. Tyto vzorky byla následně analyzovány na obsah molybdenu pomocí metody ICP-OES ve spolupráci s doc. Ing. Krejčovou, Ph.D. Následující tabulka 20 shrnuje provedení experimentu a jejich výsledky.

**Tabulka 20** - Odstraňování sodné soli molybdenanu pomocí biocharu a modifikovaného biocharu iontovými kapalinami

Exp. č.	Násada	t <sub>míchání</sub> [min]	c <sub>MoO4</sub> [mg/l]	η <sub>MoO4</sub> [%]
	Zásobní Ø 0,1M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		8699	
0503PM1	5 g biocharu 20 ml 0,1M Ø Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 80 ml demi H <sub>2</sub> O	60	1670	80,8
0503PM2	5 g sorbentu biochar/BKC (15102019BCK) 20 ml 0,1M Ø Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 80 ml demi H <sub>2</sub> O	60	1435	83,5
0503PM3	5 g sorbentu biochar/BKC (20022020BCK) 20 ml 0,1M Ø Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 80 ml demi H <sub>2</sub> O	60	1237	85,8
0503PM4	5 g sorbentu biochar/CTAB (19112019CTAB) 20 ml 0,1M Ø Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 80 ml demi H <sub>2</sub> O	60	1491	82,8
0503PM5	5 g sorbentu biochar/CTAB (20022020CTAB) 20 ml 0,1M Ø Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 80 ml demi H <sub>2</sub> O	60	1567	81,9

## 2.8 Kinetika sorpce FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech

Byla provedena kinetika sorpce na vybraných uhlíkatých sorbentech, konkrétně u sušeného kalu (KALTR07102020), sludgecharu (SLGCHTR07102020) a biocharu UCHP.

Do kulaté baňky o objemu 500 ml byly naváženy 3 g sušeného kalu (KALTR07102020) a přidáno 300 ml 2,2mM roztoku FFA v 2,5mM NaOH. Byly připraveny stopky a pipeta a v časových intervalech: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 a 1440 minut byly odebírány vzorky o objemu 10 ml. Tyto vzorky byly zfiltrány do předem připravených vzorkovnic a následně v nich byla stanovena koncentrace roztoku kyseliny Flufenamové. V průběhu míchání bylo pozorováno hnědé zbarvení roztoku. Stejný postup byl proveden i u sludgecharu a biocharu. V průběhu obou sorpcí bylo pozorováno černé zbarvení roztoku. Následující tabulky 21-23 shrnují provedené experimenty a jejich výsledky.

**Tabulka 21** - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na sušený kal

Číslo exp.	Čas [min]	Násada	$c_{\text{FFA}}$ [mmol/l]	q [mg/g]
0	t = 0	2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	2,2	
0804PMK1	t = 1	3 g sušeného kalu (KALTR07102020) 300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	1,987	5,990
0804PMK2	t = 5		1,502	19,630
0804PMK3	t = 10		1,274	26,042
0804PMK4	t = 20		1,140	29,810
0804PMK5	t = 30		1,110	30,654
0804PMK6	t = 60		0,688	42,522
0804PMK7	t = 90		0,615	44,575
0804PMK8	t = 120		0,453	49,131
0804PMK9	t = 180		0,404	50,509
0804PMK10	t = 1440		0,745	40,919

**Tabulka 22** - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na sludgechar

Číslo exp.	Čas [min]	Násada	$c_{\text{FFA}}$ [mmol/l]	q [mg/g]
0	t = 0	2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	2,2	
0804PMS1	t = 1	3 g sludgecharu (SLGCHTR07102020)  300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	2,001	5,596
0804PMS2	t = 5		1,452	21,036
0804PMS3	t = 10		1,413	22,133
0804PMS4	t = 20		1,207	27,926
0804PMS5	t = 30		0,842	38,191
0804PMS6	t = 60		0,517	47,331
0804PMS7	t = 90		0,408	50,396
0804PMS8	t = 120		0,313	53,068
0804PMS9	t = 180		0,267	54,362
0804PMS10	t = 1440		0,241	55,093

**Tabulka 23** - Pokles koncentrace FFA v čase vlivem sorpce na biochar

Číslo vzorku	Čas [min]	Násada	$c_{\text{FFA}}$ [mmol/l]	q [mg/g]
0	t = 0	2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	2,2	
1504PMB1	t = 1	3 g biocharu UCHP  300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH	1,861	9,534
1504PMB2	t = 5		1,337	24,270
1504PMB3	t = 10		0,981	34,282
1504PMB4	t = 20		0,925	35,857
1504PMB5	t = 30		0,678	42,803
1504PMB6	t = 60		0,534	46,853
1504PMB7	t = 90		0,339	52,337
1504PMB8	t = 120		0,269	54,306
1504PMB9	t = 180		0,268	54,334

## 2.9 Opakované použití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho *in situ* impregnace s Benzalkonium chloridem

Do Erlenmeyerovy baňky byl navážen 1 g granulovaného aktivního uhlí Hydriffin CC8x36 a přidáno 200 ml 2,51mM zásobního roztoku FFA v 2,5mM NaOH. Baňka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo s nástavcem StarFish a probíhalo míchání po dobu 30 min při 500 otáčkách/min. Roztok byl bezbarvý. Následně byla provedena dekantace a z vodné fáze byl odebrán vzorek na voltametrickou analýzu. Dále byl postup opakován 2x.

Po 3. dekantaci bylo k použitému aktivnímu uhlí (0812PM2) naváženo 0,2 g 50% vodného roztoku Benzalkonium chloridu (BKC) a bylo přidáno 200 ml 2,51mM zásobního roztoku Flufenamové kyseliny v 2,5mM NaOH. Roztok se zbarvil do bílého zákalu, což signalizovalo tvorbu iontového páru FFA-BKC. Následně probíhalo míchání po dobu 30 minut při 500 otáčkách/min. Vzniklý roztok byl po 30 min dekantován od aktivního uhlí a následně zfiltrován do předlohy. Ve vzorku byla určena koncentrace FFA pomocí voltametrické analýzy a dále stanovena hodnota  $CHSK_{Cr}$  s využitím kyvetových testů LCK 014. Zmíněný postup byl opakován ještě 20-krát. Po 19. opakování bylo zřetelně vidět, že na baňce docházelo ke slepování uhlí a jeho ulpívání na stěnách baňky. Důvodem bylo jeho přesycení.

Následně byly provedeny výluhové experimenty. Do baňky s použitým aktivním uhlím bylo přidáno 200 ml demi vody a necháno míchat po dobu 30 minut při 500 otáčkách/min. Vzniklý roztok byl po 30 min dekantován od aktivního uhlí a následně zfiltrován do předlohy. Ve vzorku byla určena koncentrace kyseliny Flufenamové pomocí voltametrické analýzy a dále stanovena hodnota  $CHSK_{Cr}$  s využitím kyvetových testů LCK 014. Tento postup byl opakován ještě 4-krát. Výsledky experimentování a použité násady jsou uvedeny v tabulce 24

**Tabulka 24** - Opakované využití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho *in situ* impregnace s Benzalkonium Chloridem

Exp. č.	Násada	Doba míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKcr</sub> [%]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
	2,51mM FFA v 2,5mM NaOH		901		2,51	
0812PM1	1,0 g aktivního uhlí Hydraffin CC8x36 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH	30	829	8,1	1,818	27,57
0812PM2	Použité aktivní uhlí 0812PM1 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH	30	823	8,7	1,852	26,22
0812PM3	Použité aktivní uhlí 0812PM2 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH.	30	838	7,0	1,815	27,69
0812PM4	Použité aktivní uhlí 0812PM3 0,2 g 50% BKC aq. 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1363	0	1,009	59,81
0812PM5	Použité aktivní uhlí 0812PM4 0,1 g 50% BKC aq. 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1370	0	0,924	63,19
0812PM6	Použité aktivní uhlí 0812PM5 0,15 g 50% BKC aq. 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1430	0	1,288	48,69
0403PM1	Použité aktivní uhlí 0812PM6 0,15 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1839	0	1,313	33,55
0403PM2	Použité aktivní uhlí 0403PM1 0,12 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1758	0	1,580	20,04
0403PM3	Použité aktivní uhlí 0403PM2 0,10 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH.	30	1679	0	1,783	9,77
0403PM4	Použité aktivní uhlí 0403PM3 0,10 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1624	0	1,754	11,23
0403PM5	Použité aktivní uhlí 0403PM4 0,15 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1873	0	1,268	35,83
0403PM6	Použité aktivní uhlí 0403PM5 0,13 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1949	0	1,434	27,43
0403PM7	Použité aktivní uhlí 0403PM6 0,12 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1899	0	1,583	19,89
0403PM8	Použité aktivní uhlí 0403PM7 0,16 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1864	0	1,214	38,56
0403PM9	Použité aktivní uhlí 0403PM8 0,13 g 50% BKC aq. 200 ml 1,976mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1838	0	1,473	25,46

Exp. č.	Násada	Doba míchání [min]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSK<sub>Cr</sub></sub> [%]	C <sub>FFA</sub> [mmol/l]	η <sub>FFA</sub> [%]
1103PM1	Použité aktivní uhlí 0403PM9 0,29 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1403	0	1,904	20,00
1103PM2	Použité aktivní uhlí 1103PM1 0,22 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1258	0	1,626	31,68
1103PM3	Použité aktivní uhlí 1103PM2 0,30 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1393	0	1,759	26,09
1103PM4	Použité aktivní uhlí 1103PM3 0,20 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1235	0	2,006	15,72
1103PM5	Použité aktivní uhlí 1103PM4 0,44 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1394	0	1,574	33,87
1103PM6	Použité aktivní uhlí 1103PM5 0,19 g 50 % BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1069	0	1,781	25,17
1103PM7	Použité aktivní uhlí 1103PM6 0,16 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	989	0	1,949	18,11
1103PM8	Použité aktivní uhlí 1103PM7 0,24 g 50% BKC aq. 200 ml 2,38mM FFA v 2,5mM NaOH	30	1286	0	1,882	20,92
1803PM1	Použité aktivní uhlí 1103PM8 200 ml demi H <sub>2</sub> O	30			0,015	
1803PM2	Použité aktivní uhlí 1803PM1 200 ml demi H <sub>2</sub> O	30			0,014	
1803PM3	Použité aktivní uhlí 1803PM2 200 ml demi H <sub>2</sub> O	30	308		0,019	
1803PM4	Použité aktivní uhlí 1803PM3 200 ml demi H <sub>2</sub> O	30			0,012	
1803PM5	Použité aktivní uhlí 1803PM4 200 ml demi H <sub>2</sub> O	30			0,018	

## 2.10 Sorpce kyselina Flufenamové na granulované aktivní uhlí

### 2.10.1 Sycení GAC s kyselinou Flufenamovou

Byla sestavena aparatura, která se skládala z adsorpční kolony s fritou, držáku na adsorpční kolonu, stojanu a 500 ml odměrným válcem. Do adsorpční kolony s fritou bylo kvantitativně převedeno 50 g granulovaného aktivního uhlí (GAC) Hydriffin CC8x36 a 100 ml demi vody. Vodná fáze byla po sedimentaci granulovaného aktivního uhlí oddělena filtrací tak, že se pootevřel kohout spodní výpusti a vodná fáze po kapkách odkapávala do odměrného válce. Posléze byl na adsorpční kolonu s fritou připevněn skleněný zásobník o objemu 250 ml, do kterého byl nadávkován 2mM zásobního roztoku FFA v 2,5mM NaOH. Pod kolonou byl připraven odměrný válec jako předloha a pootevřením kohoutu u kolony byl nechán 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH prokapávat vrstvou granulovaného aktivního uhlí. Při prokapávání byla zaznamenávána rychlost průtoku a uvedena do tabulky 25. Po protečení 250 ml eluátu bylo z odměrného válce odebráno 50 ml a použito k následné voltametrické analýze a stanovení hodnoty  $CHSK_{Cr}$ . V tabulce 26 je shrnuto provedení experimentů a jejich výsledky.

Stejným způsobem bylo provedeno dalších šest sycení, kdy doba jednoho sycení byla 25 minut. Celkově bylo využito 1 500 ml zásobního roztoku a získáno 1 500 ml eluátu.

**Tabulka 25** - Rychlost průtoku FFA kolonou

Čas od otevření zábrusového kohoutu [min]	Proteklý objem eluátu [ml]	Rychlost průtoku [ml/min]
5	55	11
8	85	10,6
10	100	10
18	182	10,1
25	250	10

Dále byla adsorpční kolona s fritou a skleněným zásobníkem naplněna 250 ml 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH. Pod kolonou byl připraven odměrný válec jako předloha a pootevřením kohoutu u kolony byl nechán 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH prokapávat vrstvou granulovaného aktivního uhlí.

Stejným způsobem bylo provedeno dalších deset sycení, kdy doba jednoho sycení byla 25 minut. Celkově bylo využito 2 500 ml 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a získáno 2 500 ml eluátu.

Veškeré eluáty, které byly získány z kolony, byly jímány do skleněné nádoby a v této zásobní nádobě byla určena koncentrace kyseliny Flufenamové voltametrickou analýzou (2511PMSE:  $c = 1,11 \text{ mM}$ ). Tato zjištěná koncentrace sloužila k následnému dopočítání, kolik násady kyseliny Flufenamové a NaOH je potřeba navázat a přidat do nádoby, aby znovu vzniknul 2mM zásobní roztok kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH. Nádoba s naváženými reagensy byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a nechána míchat do rozpuštění. Posléze byl odebrán vzorek na voltametrickou analýzu, kvůli stanovení koncentrace tohoto zásobního roztoku FFA (označení: 0312PMZR). Koncentrace vzniklého roztoku byla 2,69mM FFA v 2,5mM NaOH.

Z důvodu pomalého sycení aktivního uhlí v koloně bylo provedeno dosycování v míchaném uspořádání. Veškerá násada 50 g z části nasyceného aktivního uhlí byla kvantitativně převedena do kádinky s míchadlem a umístěna na elektromagnetické míchadlo. K aktivnímu uhlí bylo přidáno 500 ml 2,69mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a necháno míchat 5 hodin. Poté proběhla dekantace aktivního uhlí od vodné fáze a odebraný vzorek byl podroben voltametrické analýze (0312PMSK2:  $V = 450 \text{ ml}$ ,  $c = 0,034 \text{ mM}$ ).

Další, již 18. sycení, probíhalo tak, že aktivnímu uhlí bylo přidáno dalších 500 ml 2,69mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a bylo mícháno 3 hodiny. Následně byla provedena další dekantace a vzorek eluátu byl poslán na voltametrickou analýzu (0812PMSK1:  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $c = 0,037 \text{ mM}$ ). Po dekantaci bylo k aktivnímu uhlí přidáno dalších 500 ml 2,69mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a necháno míchat po dobu 4 hodin. Posléze byla provedena dekantace a eluát (0812PMSK2:  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $c = 0,041 \text{ mM}$ ) byl zanalyzován. K aktivnímu uhlí bylo přidáno 500 ml 2,69 mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2, mM NaOH a necháno míchat 31 hodin do další dekantace. Eluát z dekantace byl podroben analýze (1012PMSK1:  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $c = 0,164 \text{ mM}$ ).

Při 21. sycení bylo do kádinky k aktivnímu uhlí přidáno 500 ml 2,69mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a necháno míchat po dobu 5 hodin. Po oddekantování eluátu (1712PMSK1:  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $c = 0,128 \text{ mM}$ ) byl vzorek poslán n



a voltametričnou analýzu. K aktívniemu uhlí se znovu-přidalo 500 ml 2,69mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a necháno míchat 19 hodin do další dekantace. Oddekantovaný eluát (1712PMSK2:  $V = 500$  ml,  $c = 0,15$  mM) byl podroben voltametričké analýze, ke zjištění koncentrace kyseliny Flufenamové v eluátu.

Následující série tří sycení proběhla po tříměsíčním stání aktivního uhlí. K dosycování se použilo 500 ml 2,216mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a sycení uhlí probíhalo po dobu 2 hodin. Po uplynutí času byla provedena dekantace od vodné fáze, která byla podrobena voltametričké analýze (0403PMSK1:  $V = 500$  ml,  $c = 0,027$  mM). Tento postup byl opakován ještě 2-krát s těmito výsledky: (0403PMSK2:  $V = 500$  ml,  $c = 0,092$  mM); (0403PMSK3:  $V = 500$  ml,  $c = 0,164$  mM).

Vlivem velmi pomalého sycení aktivního uhlí bylo rozhodnuto použít koncentrovanější zásobní roztok. Bylo připraveno 450 ml zásobního  $\Theta$  17,78mM kyseliny Flufenamové v 75mM NaOH, který byl přidán k stále nenasyčenému aktivnímu uhlí a tato směs byla míchána 35 hodin. Poté byla provedena dekantace aktivního uhlí od vodné fáze, která byla zanalyzována (1103PMSK1:  $V = 450$  ml,  $c = 1,083$  mM).

U 27. sycení, bylo k sycení použito 1000 ml 37,57mM zásobní roztoku kyseliny Flufenamové v 75mM NaOH, jenž byl spolu s aktivním uhlím míchán po dobu 68 hodin. Po oddekantování byla vodná fáze podrobena voltametričké analýze (1803PMSK1:  $V = 1000$  ml,  $c = 26,158$  mM).

V následujícím sycení byla použita oddekantovaná vodná fáze z minulého sycení, tedy 1000 ml 26,158mM zásobní roztoku kyseliny Flufenamové v NaOH a nechán míchat společně s aktivním uhlím po dobu 144 hodinách. Po oddekantování byla vodná fáze podrobena voltametričké analýze (0104PMSK1:  $V = 1000$  ml,  $c = 5,853$  mM).

**Tabulka 26 – Sycení GAC s FFA**

Exp. č.	Sycení	Násada	V odebraného eluátu s FFA [ml]	c FFA [mmol/l]	n FFA v odebraném eluátu [mmol]
0510PM1	1. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	<0,0006	0,0002
0510PM2	2. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,004	0,0010
0510PM3	3. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,006	0,0015
0510PM4	4. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,025	0,0063
0510PM5	5. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,099	0,0248
0510PM6	6. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,367	0,0918
2511PM1	7. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	<0,0006	0,0002
2511PM2	8. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	<0,0006	0,0002
2511PM3	9. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,014	0,0035
2511PM4	10. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,060	0,0150
2511PM5	11. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,121	0,0303
2511PM6	12. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,129	0,0323
2511PM7	13. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,133	0,0333
2511PM8	14. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,141	0,0353
2511PM9	15. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,145	0,0363
2511PM10	16. Sycení	250 ml 2 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	250	0,175	0,0438
0312PM(SK1)	17. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	450	0,034	0,0153
0812PM(SK1)	18. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,037	0,0185
0812PM(SK2)	19. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,041	0,0205
1012PM(SK1)	20. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,164	0,0820
1712PM(SK1)	21. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,128	0,0640

<b>Exp. č.</b>	<b>Sycení</b>	<b>Násada</b>	<b>V</b> odebraného eluátu s FFA [ml]	<b>c</b> FFA [mmol/l]	<b>n</b> FFA v odebraném eluátu [mmol]
1712PM(SK2)	22. Sycení	500 ml 2,69 mM zásobní $\ominus$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,150	0,0750
0403PM(SK1)	23. Sycení	500 ml 2,216 mM zásobní $\ominus$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,027	0,0135
0403PM(SK2)	24. Sycení	500 ml 2,216 mM zásobní $\ominus$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,092	0,0460
0403PM(SK3)	25. Sycení	500 ml 2,216 mM zásobní $\ominus$ FFA v 2,5 mM NaOH	500	0,164	0,0820
1103PM(SK1)	26. Sycení	450 ml 17,78 mM zásobní $\ominus$ FFA v 75 mM NaOH	450	1,083	0,5415
1803PM(SK1)	27. Sycení	1000 ml 37,57 mM zásobní $\ominus$ FFA v 75 mM NaOH	1000	26,158	26,158
0104PM(SK1)	28. Sycení	1000 ml 26,158 mM zásobní $\ominus$ FFA v 75 mM NaOH	1000	5,853	5,853

### 2.10.2 Syčení GAC s FFA v adsorpční koloně a impregnace GAC BKC

Po sestavení aparatury, která se skládala z adsorpční kolony s fritou (rozměry: 19 x 4,5 cm), držáku na adsorpční kolonu, stojanu a 500 ml odměrným válcem, byla adsorpční kolona s fritou naplněna 25 g granulovaným aktivním uhlím (GAC) Hydriffin CC8x36. Na adsorpční kolonu s fritou byl připevněn skleněný zásobník, o objemu 250 ml, do kterého bylo nadávkováno 250 ml 2,69mM zásobního roztoku FFA v 2,5mM NaOH. Pod kolonu byl připraven odměrný válec jako předloha a pootevřením kohoutu u kolony byl nechán 2,69mM roztok FFA prokapávat vrstvou granulovaného aktivního uhlí (vrstva GAC: 6 cm). Byla zaznamenávána rychlost průtoku a uvedena do tabulky 27. Po protečení 250 ml eluátu, bylo 50 ml použito k následné voltametrické analýze. Provedení experimentů a jejich výsledky jsou shrnuty v tabulce 29.

**Tabulka 27** - Rychlost průtoku kyseliny Flufenamové kolonou

Čas od otevření zábrusového kohoutu [min]	Proteklý objem eluátu [ml]	Rychlost průtoku [ml/min]
5	59	11,8
8	89	11,1
10	109	10,9
18	191	10,6
25	250	10

Po 12. syčení proběhla 1. impregnace pomocí Benzalkonium chloridu. Bylo naváženo 1,59 g 50%  $\Theta$  Benzalkonium Chloridu v 50%  $H_2O$ , který byl nechán zasáknout do vrstvy aktivního uhlí. Po zasáknutí bylo do kolony, přes skleněný zásobník, nadávkováno 250 ml 2,69mM zásobního roztoku FFA v 2,5mM NaOH a necháno prokapávat vrstvou aktivního uhlí. Při prokapávání byla zaznamenávána rychlost průtoku FFA kolonou a uvedena do tabulky 28. Byl pozorován bílý zákal způsobený vznikem iontového páru FFA-BKC.

**Tabulka 28** - Rychlost průtoku roztoku kyseliny Flufenamové po 1. impregnaci BKC

Čas od otevření zábrusového kohoutu [min]	Proteklý objem eluátu po 1. impregnaci [ml]	Rychlost průtoku [ml/min]
5	42	8,4
8	67	8,4
10	84	8,4
16	134	8,4
24	200	8,3
30	250	8,3

Po 18. sycení 1. impregnace, kdy kolonou proteklo celkem 4 500 ml 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH, byla provedena 2. impregnace pomocí ionto-výměnné kapaliny Benzalkonium chloridu. Bylo naváženo 1,60 g 50%  $\ominus$  Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O, který byl nechán zasáknout do vrstvy aktivního uhlí. Po zasáknutí bylo do kolony, přes skleněný zásobník, nadávkováno 250 ml 2,262mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a necháno prokapávat vrstvou aktivního uhlí. Byl pozorován bílý zákal způsobený reakcí Benzalkonium chloridu a kyseliny Flufenamové.

Dále probíhala série sycení kolony a kolonou proteklo celkově 4000 ml zásobního roztoku kyseliny Flufenamové s NaOH. Z voltametrické analýzy u 16. sycení 2. impregnace bylo zjištěno, že koncentrace proteklého eluátu, resp. roztoku kyseliny Flufenamové s NaOH, je na vstupu i výstupu shodná, což byl důkaz nasycení kolony.

Proto byla následně provedena 3. impregnace 1,60 g 50%  $\ominus$  Benzalkonium Chloridem v 50% H<sub>2</sub>O, který byl nechán zasáknout do vrstvy aktivního uhlí. Po naplnění kolony, spolu s 250 ml skleněným zásobníkem, 2,262 mM zásobní  $\ominus$  FFA v 2,5 mM NaOH, byla provedena další série sycení z nichž, po každém protečení 250 ml eluátu, byl odebrán vzorek na voltametrickou analýzu, kvůli zjištění koncentrace roztoku FFA v proteklém eluátu.

Po 3. impregnaci také bylo zjištěno, že dochází ke snižování průtoku eluátu z kolony. Kolonu pravděpodobně zanáší vznikající iontový pár FFA-BKC sorbovaný na aktivním uhlí, který vykazuje nízkou rozpustnost ve vodě. Při probíhajících syceních kolony po 3. impregnaci, proteklo celkově kolonou 3 500 ml zásobního roztoku kyseliny Flufenamové s NaOH. Objem 2,5mM roztoku FFA potřebný k nasycení kolony se postupně s každou impregnací snižoval – po 3. impregnaci stačilo provést pouze 14. sycení po 250 ml, tedy proteklo celkem 3500 ml 2,5mM FFA v 2,5mM NaOH.

Následně byla provedena 4. impregnace s využitím 1,60 g 50%  $\ominus$  Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O, který se nechal volně zasáknout do vrstvy aktivního uhlí. Posléze probíhala série 12-ti sycení – každé sycení vždy 250 ml 2,469mM zásobní  $\ominus$  FFA v 2,5mM NaOH a 50 ml proteklého eluátu bylo odebráno na voltametrickou analýzu. Celkem kolonou tedy proteklo 3000 ml zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v NaOH, a to stačilo k nasycení granulovaného aktivního uhlí.

U zvolených vzorků ze sycení byla taktéž stanovena hodnota CHSK<sub>Cr</sub> s využitím květových testů. Dle předpokládané hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> se zvolil květových test vhodného rozsahu.

Dále byla provedena 5. impregnace s využitím 1,60 g 50%  $\Theta$  Benzalkonium Chloridu v 50%  $H_2O$ , který se nechal volně zasáknout do vrstvy aktivního uhlí a poté bylo, granulované aktivní uhlí s vzniklým iontovým párem, syceno zásobním roztokem 2,071mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH. Provedeno bylo celkově 10 sycení a kolonou celkově proteklo 2500 ml zmíněného zásobního roztoku.

Poslední 6. impregnace byla provedena navážením 1,60 g 50%  $\Theta$  Benzalkonium Chloridu v 50%  $H_2O$ , který se nechal volně zasáknout do vrstvy aktivního uhlí a poté bylo granulované aktivní uhlí, s vzniklým iontovým párem BKC-FFA, syceno zásobním roztokem 2,2mM kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH. Bylo provedeno pouze 8 sycení, které stačily k nasycení aktivního uhlí v koloně. Kolonou v této sérii sycení proteklo celkem 2000 ml 2,2mM zásobního roztoku Flufenamové kyseliny v 2,5mM NaOH.

Nakonec byla změřena výška aktivního uhlí po provedených syceních a impregnaci – vrstva GAC po 6. impregnaci byla 4,5 cm. Celkově bylo na kolonu nadávkováno 22,5 litrů 2mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5mM NaOH a získáno 22,5 litrů eluátu.

**Tabulka 29** - Sycení GAC v adsorpční koloně s kyseliny Flufenamové a impregnace vyčerpaného GAC pomocí BKC

Exp. č.	Sycení	Násada	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	$\eta$ CHSK <sub>Cr</sub> [%]	V <sub>odebraného</sub> eluátu s FFA [ml]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	n <sub>FFA</sub> v odebraném eluátu [mmol]
	Z 0 2mM FFA v 2,5mM NaOH		901			2,69	
0312PM1	1. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,842	0,461
0312PM2	2. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,985	0,496
0312PM3	3. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,994	0,499
0312PM4	4. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,023	0,506
0312PM5	5. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,148	0,537
0312PM6	6. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,333	0,333
0312PM7	7. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,152	0,288
0312PM8	8. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	1,776	0,444
0312PM9	9. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,119	0,530
0312PM10	10. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,164	0,541
0312PM11	11. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,170	0,543
0312PM12	12. Sycení	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	2,177	0,544
<b>1712PM</b>	<b>1. Impregnace</b>	<b>1,59 g 50% 0 Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>					
1712PM01	1. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH	2372	0	250	0,004	0,001
1712PM02	2. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5 mM NaOH	673	25,3	250	0,036	0,009
1712PM03	3. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	0,205	0,051
1712PM04	4. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	0,573	0,143
1712PM05	5. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	0,833	0,208
1712PM06	6. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH	658	26,9	250	0,846	0,212
1712PM07	7. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní 0 FFA v 2,5mM NaOH			250	0,878	0,220

Exp. č.	Sycení	Násada	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	$\eta$ CHSK <sub>Cr</sub> [%]	V <sub>odebrané</sub> FFA [ml]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	n <sub>FFA v odebraném</sub> cluátu [mmol]
1712PM08	8. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,69mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,901	0,225
1712PM09	9. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,12mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,046	0,262
1712PM10	10. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,12mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	562	37,6	250	1,146	0,287
0403PM01	11. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,588 <sup>1</sup>	0,147
0403PM02	12. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,877	0,219
0403PM03	13. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,957	0,239
0403PM04	14. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	344	61,8	250	1,373	0,343
0403PM05	15. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,913	0,478
0403PM06	16. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,106	0,527
0403PM07	17. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,197	0,549
0403PM08	18. Sycení po 1. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	96	89,3	250	2,224	0,556
<b>1103PM</b>	<b>2. Impregnace</b>	<b>1,60 g 50% <math>\Theta</math> Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>					
1103PM01	1. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	4439	0	250	0,448	0,112
1103PM02	2. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	657	27,1	250	0,468	0,117
1103PM03	3. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,469	0,117
1103PM04	4. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH			250	0,588	0,147
1103PM05	5. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH			250	0,846	0,212
1103PM06	6. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH	307	65,9	250	0,890	0,223
1103PM07	7. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH			250	1,235	0,309
1103PM08	8. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,262 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH			250	1,283	0,321
1803PM01	9. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631 mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5 mM NaOH			250	1,502	0,376

<sup>1</sup> Snížení koncentrace bylo způsobeno vlivem 2měsíční prodlevy v experimentování



Exp. č.	Sycení	Násada	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	η <sub>CHSKer</sub> [%]	V <sub>odebrané</sub> FFA [ml]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	n <sub>FFA v odebraném</sub> cluátu [mmol]
1803PM02	10. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	265	70,6	250	1,573	0,393
1803PM03	11. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,780	0,445
1803PM04	12. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,861	0,465
1803PM05	13. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,933	0,483
1803PM06	14. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	209	76,8	250	2,191	0,548
1803PM07	15. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	178	80,3	250	2,275	0,569
1803PM08	16. Sycení po 2. Impregnaci	250 ml 2,631mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	177	80,3	250	2,622	0,656
<b>2503PM</b>	<b>3. Impregnace</b>	<b>1,60 g 50% ⊙ Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>	/	/	/	/	/
2503PM1	1. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	4052	0	250	0,273	0,068
2503PM2	2. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	543	39,8	250	0,324	0,081
2503PM3	3. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	0,335	0,084
2503PM4	4. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	0,378	0,095
2503PM5	5. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	0,578	0,145
2503PM6	6. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,615mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	524	41,9	250	0,644	0,161
2503PM7	7. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	0,943	0,236
2503PM8	8. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,048	0,262
0104PM1	9. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,196	0,299
0104PM2	10. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	504	44,1	250	1,25	0,313
0104PM3	11. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,436	0,359
0104PM4	12. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5mM NaOH	/	/	250	1,93	0,483
0104PM5	13. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5 mM NaOH	/	/	250	2,191	0,548
0104PM6	14. Sycení po 3. Impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní ⊙ FFA v 2,5 mM NaOH	457	49,3	250	2,2	0,550

Exp. č.	Sycení	Násada	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	$\eta$ CHSK <sub>Cr</sub> [%]	V odebrané FFA [ml]	c FFA [mmol/l]	n FFA v odebraném cluátu [mmol]
<b>0804PM</b>	<b>4. Impregnace</b>	<b>1,60 g 50% <math>\Theta</math> Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>					
0804PM1	1. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	3514	0	250	0,226	0,057
0804PM2	2. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	2982	0	250	0,478	0,120
0804PM3	3. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,897	0,224
0804PM4	4. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,2	0,300
0804PM5	5. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,347	0,337
0804PM6	6. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	739	17,9	250	1,509	0,377
0804PM7	7. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,89	0,473
0804PM8	8. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,185	0,546
0804PM9	9. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,077	0,519
0804PM10	10. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	464	48,5	250	2,194	0,549
0804PM11	11. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	444	50,7	250	2,213	0,553
0804PM12	12. Sycení po 4. impregnaci	250 ml 2,469mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	408	54,7	250	2,243	0,561
<b>1504PM</b>	<b>5. Impregnace</b>	<b>1,60 g 50% <math>\Theta</math> Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>					
1504PM1	1. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,071mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	5536	0	250	0,694	0,174
1504PM2	2. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,071mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	3982	0	250	0,863	0,216
1504PM3	3. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,071mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	0,945	0,236
1504PM4	4. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,071mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,304	0,326
1504PM5	5. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,881	0,470
1504PM6	6. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	936	0	250	1,905	0,476

Exp. č.	Sycení	Násada	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	$\eta$ CHSK <sub>Cr</sub> [%]	V <sub>odebrané</sub> FFA [ml]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	n <sub>FFA v odebraném</sub> cluátu [mmol]
1504PM7	7. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	1,991	0,498
1504PM8	8. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,022	0,506
1504PM9	9. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH			250	2,057	0,514
1504PM10	10. Sycení po 5. impregnaci	250 ml 2,200mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	758	15,8	250	2,123	0,531
<b>2204PM</b>	<b>6. Impregnace</b>	<b>1,60 g 50% <math>\Theta</math> Benzalkonium Chloridu v 50% H<sub>2</sub>O</b>					
2204PM1	1. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	6284	0	250	0,49	0,123
2204PM2	2. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	690	23,4	250	0,7	0,175
2204PM3	3. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	657	27,1	250	0,89	0,223
2204PM4	4. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	623	30,9	250	1,466	0,367
2204PM5	5. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	623	30,9	250	1,705	0,426
2204PM6	6. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	618	31,4	250	2,193	0,548
2204PM7	7. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	617	31,5	250	2,213	0,553
2204PM8	8. Sycení po 6. impregnaci	250 ml 2,3mM zásobní $\Theta$ FFA v 2,5mM NaOH	384	57,4	250	2,284	0,571

## 2.11 Sycení biocharu UCHP kyselinou Flufenamovou

Do 1 000 ml kádinky bylo naváženo 50 g biocharu UCHP a přidáno 1000 ml 5,853mM zásobního roztoku kyseliny Flufenamové v 5mM NaOH a necháno míchat na elektromagnetickém míchadle po dobu 116 hodin a 30 min. Následně byla provedena dekantace a vodná fáze byla podrobena voltametrické analýze (0804PMSB: V = 1000 ml; c = 0,003 mM).

Druhé sycení bylo provedeno 750 ml 11mM zásobního roztoku FFA v 2,5mM NaOH. Sycení probíhalo po dobu 144 hodin, následně byla provedena dekantace a vodná fáze byla podrobena voltametrické analýze (1504PMSB: V = 750 ml, c = 9,26 mM).

Třetí sycení bylo provedeno 700 ml 9,26mM zásobního roztoku FFA v 2,5 mM NaOH. Sycení probíhalo po dobu 144 hodin, následně byla provedena dekantace. Vodná fáze byla podrobena voltametrické analýze (2204PMSB: V = 700 ml, c = 8,076 mM).

Provedení experimentů a jejich výsledky jsou shrnuty v tabulce 30.

**Tabulka 30** - Sycení 50 g biocharu UCHP kyselinou Flufenamovou

Exp. č.	Sycení	Násada	V filtrátu po sorpci [ml]	c <sub>FFA</sub> [mmol/l]	n <sub>FFA</sub> v odebraném eluátu [mmol]
0804PM(SB)	1. Sycení	1000 ml 5,85mM $\ominus$ FFA v 5mM NaOH	1000	0,003	0,003
1504PM(SB)	2. Sycení	750 ml 11mM $\ominus$ FFA v 2,5mM NaOH	750	9,26	6,945
2204PM(SB)	3. Sycení	700 ml 9,26mM $\ominus$ FFA v 2,5mM NaOH	700	8,076	5,653

### 3 Výsledky a diskuse

#### 3.1 Odstraňování FFA vybranými uhlíkatými sorbenty

V rámci těchto experimentů byla ověřována schopnost separace kyseliny Flufenamové na vybraných uhlíkatých sorbentech. Mezi testované uhlíkaté sorbenty patřilo aktivní uhlí Silcarbon CW 20, biochar UCHP, sušený kal z ČOV a sludgechar (viz Tabulka 6, 9, 16 a 18).

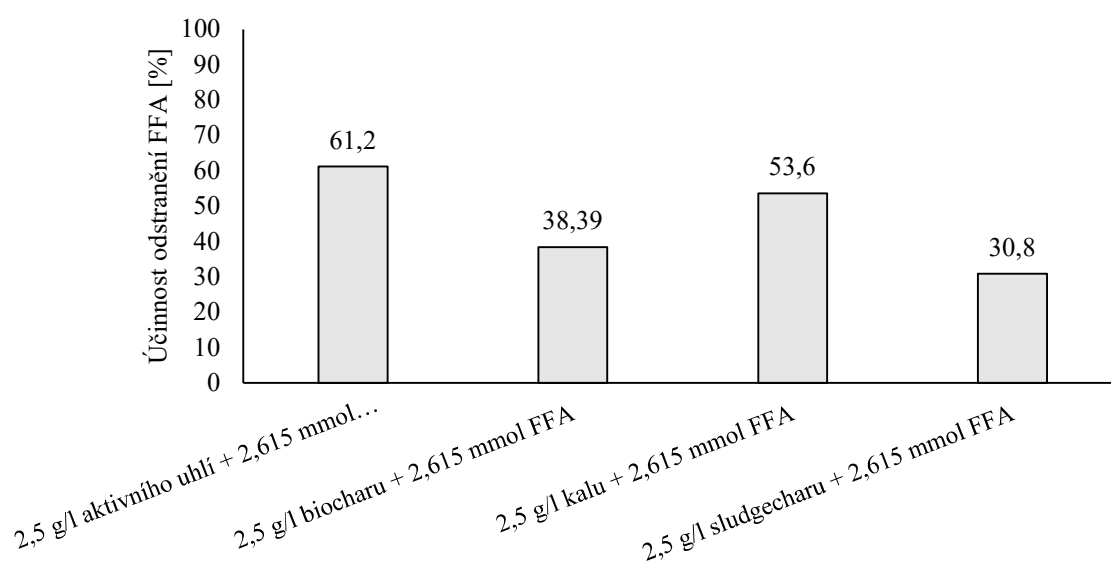
Práškové aktivní uhlí (specifikace viz. příloha A) se osvědčilo jako nejlepší adsorbent v procesu adsorpce kyseliny Flufenamové z vod. Při násadě aktivního uhlí 2,5 g/l (1mM FFA v 2,5 mM NaOH, doba sorpce 60 min, 450 ot./min) byla účinnost odstranění FFA až 99 % (viz tabulka 6, exp. č. 2910PM1, obrázek 11).

Účinnost adsorpce FFA byla dále porovnávána s biocharem UCHP (specifikace viz. příloha B), alternativním uhlíkatým sorbentem. Bylo zjištěno, že při stejných podmínkách sorpce jako v případě aktivního uhlí (násada 2,5 g/l biocharu UCHP, 1mM FFA v 2,5mM NaOH, doba sorpce 60 min, 450 ot./min) došlo k 66,6% účinnosti odstranění FFA (viz Tabulka 9, exp. č. 1510PM2, obrázek 11). Pro srovnání, v rámci studie Lonappan a kol. [33] využívali biochar z borového dřeva a biochar připravený z prasečího hnoje k odstranění, strukturně FFA velmi podobnému, Diklofenaku z vod. Autoři této publikované studie zjistili, že biochar z borového dřeva (násada 2 g/l, vodný roztok Diklofenaku o koncentraci 1,68  $\mu$ M, účinnost odstranění Diklofenaku 42,99%) není tak účinný jako biochar z prasečí kejdy (násada 2 g/l, vodný roztok Diklofenaku o koncentraci 1,68  $\mu$ M, účinnost odstranění Diklofenaku 95,87 %) [33].

Při větší násadě sorbentu (5 g/l biocharu UCHP, 0,55mM FFA v 2,5mM NaOH, doba sorpce 60 min, 450 ot./min) se docílilo ještě vyšší účinnosti odstranění FFA, až 80,4 % (viz Tabulka 9, exp. č. 1211PM1). V porovnání s biocharem z borového dřeva [33] (násada 6 g/l, vodný roztok Diklofenaku o koncentraci 1,68  $\mu$ M, účinnost odstranění Diklofenaku 83,16 %) byl biochar z prasečí kejdy účinnější v odstranění Diklofenaku z vodného roztoku (násada 6 g/l, vodný roztok Diklofenaku o koncentraci 1,68  $\mu$ M, účinnost odstranění Diklofenaku 100 %) [33]. Tato studie dále pak uvádí, že na adsorpci má vliv i velikost částic biocharu – mikročástice biocharu lépe a efektivněji sorbují zmiňované léčivo [33]. Tato srovnání s publikací [33] nám dokládají, že námi použitý biochar UCHP je vhodným účinným a alternativním sorbentem, který lze využít pro separaci strukturně podobné NSAID Flufenamové kyseliny.

Posledními alternativními sorbenty, kterými se ověřovala možnost odstranění FFA byly odpadní kal z ČOV Trutnov a sludgecharu (produkt vzniklý pyrolýzou odpadního kalu). Specifikace obou sorbentů viz příloha C. Oba sorbenty při dávce 2,5 g/l (2,615mM FFA v 2,5mM NaOH) a době sorpce 30 minut dosáhly odstranění Flufenamové kyseliny 53,6 % s využitím kalu (viz tabulka 16, exp. č. 2503PM2, obrázek 11) a 30,8 % u sludgecharu (viz tabulka 18, exp. č. 2503PM3, obrázek 11). Pro srovnání, využití sušeného kalu k odstranění strukturně podobného kontaminantu Diklofenaku zkoumali např. Yana a kolektiv [38]. Ti při daleko vyšší násadě (40 g/l sušeného kalu, 5 mg/l vodného roztoku Diklofenaku) docílili daleko nižší účinnosti – jen 2,4 %, v porovnání s výzkumem v této diplomové práci. Důvodem zřejmě je, že sušené kaly z čistíren odpadních vod v Číně použité ve studii Yana a kol. [38] mají o více jak 1/2 menší specifický povrch (0,39 m<sup>2</sup>/g; 0,65 m<sup>2</sup>/g a 0,89 m<sup>2</sup>/g) v porovnání s kalem z ČOV Trutnov (specifický povrch 1,6 m<sup>2</sup>/g).

Srovnání jejich účinnosti je uvedeno na obrázku 11.



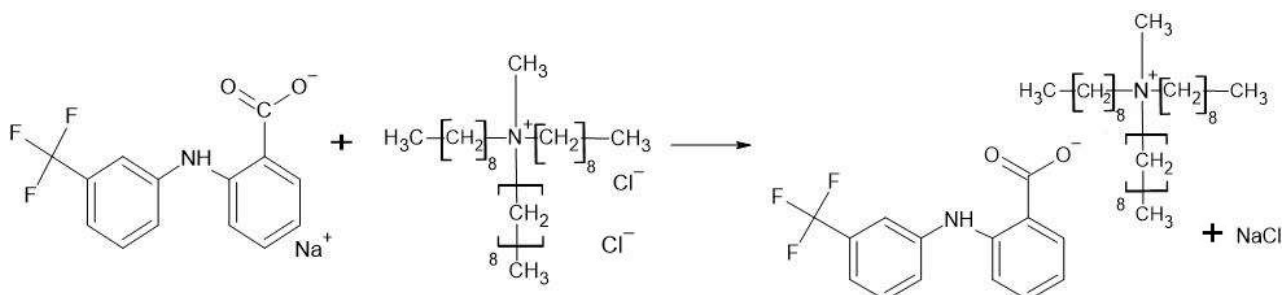
**Obrázek 11** - Účinnost odstranění FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech

Obrázek 11 dokládá, že v alkalickém prostředí je testovaný čistírenský kal velmi účinným sorbentem kyseliny Flufenamové. Je výrazně lepší než testované produkty pyrolýzy odpadní biomasy (biochar, sludgechar). Zatímco čistírenský kal za jinak srovnatelných podmínek odstraňuje přes 53 % kontaminace s FFA, produkt jeho pyrolýzního rozkladu pouze necelých 31 %, přitom čistírenský kal je nejlevnějším sorbentem ze všech v obrázku 11 srovnávaných. Ačkoliv využití aktivního uhlí dokládá nejvyšší účinnost odstranění kyseliny Flufenamové přes 61 %, v porovnání ekonomického hlediska by se potenciálně mohl využít čistírenský kal.

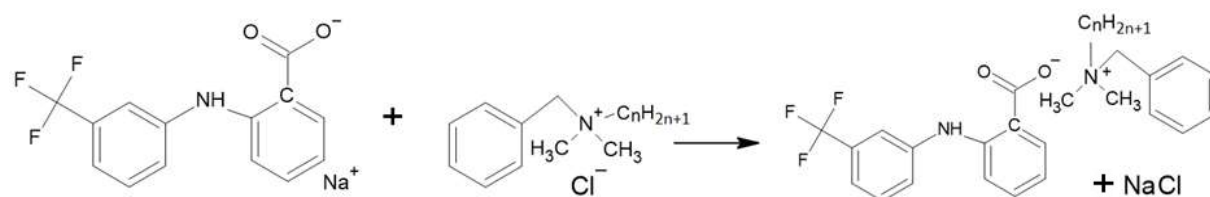
### 3.2 Vliv společného působení uhlikatých sorbentů a iontových kapalin

V rámci těchto experimentů byl ověřován efekt společného působení uhlikatých sorbentů a kvartérních amoniových solí – Aliquat 336, Benzalkonium chlorid a Cetyltrimethylamonium bromid na separaci kyseliny Flufenamové a možnost iontovýmenné schopnosti, ke zlepšení separace FFA (viz reakční schémata na obrázcích 12-14, tabulky 10, 14, 15, 17 a 19).

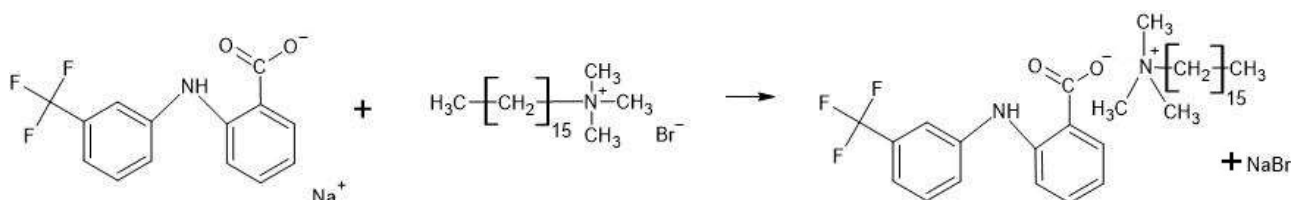
Pro iontovou výměnu mezi vodným roztokem FFA a iontovými kapalinami byl testován směsný roztok Aliquatu 336 (hydrofobní) rozpuštěného v 50% vodném roztoku Benzalkonium chloridu (hydrofilní), BKC-AliQ336 [29]. Bylo zjištěno, že při použití 1 g/l směsného roztoku BKC-AliQ336 (1:1) bylo z 1mM roztoku FFA v 2,5mM NaOH při době reakce 60 minut docíleno účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové až 93,4 % (viz tabulka 15 exp. č. 2204PM5, obrázek 15), ovšem za cenu kontaminace vod s kvartérními amoniovými solemi, jak u některých experimentů dokládá nárůst hodnoty CHSK.



**Obrázek 12** - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s Aliquatem 336



**Obrázek 13** - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s BKC



**Obrázek 14** - Iontová výměna sodné soli kyseliny Flufenamové s CTAB

Kvůli možnosti zlepšení účinnosti levnějšího alternativního sorbentu biocharu UCHP byla ověřena možnost jeho použití spolu s iontovými kapalinami. Při aplikaci kvartérních amoniových solí v roli iontových kapalin dochází k tvorbě iontových párů (viz reakční schémata na obrázcích 12-14), které jsou méně polární, a proto se následně dobře sorbují na nepolární sorbent biochar. Bylo tedy zjištěno, že spolupůsobení směsného roztoku BKC-AliQ336 navýšila účinnost sorpce kyseliny Flufenamové na biochar (násada 2,5 g/l, násada 0,6 g/l BKC-AliQ336, 1mM roztoku FFA v 2,5mM NaOH, doba sorpce 60 min, 450 ot./min) až na 92,3 % (viz tabulka 10, exp. č. 1610PM5, obrázek 15). Při využití vyšší násady biocharu s 0,45 g/l 20mM CTAB, bylo docíleno odstranění kyseliny Flufenamové z 92,8 %, (viz tabulka 10, exp. č. 1911PM1), resp. 99 % (viz tabulka 10, exp. č. 1911PM2).

Byla také ověřována možnost využití biocharu v kombinaci s *ex situ* modifikovanými sorbenty pomocí iontových kapalin (biochar-BKC, biochar-CTAB). Využití těchto sorbentů ovšem nebylo příliš účinné a účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové byly v rozmezí 43-63,5 % (viz tabulka 11, exp. č. 1012PM1 a 1012PM2). To bylo pravděpodobně způsobeno nízkou koncentrací kationtů BKC a CTAB imobilizovaných na povrchu *ex situ* modifikovaného biocharu. Ovšem nejvyšší účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové (0,55mM FFA v 2,5mM NaOH) se docílilo (při násadě při násadě 2,5 g/l biocharu + 2,5 g/l *ex situ* modifikovaného biocharu s BKC), která byla 85,4 % (viz tabulka 11, exp. č. 1211PM2). Pro srovnání, při použití samotného biocharu bez iontové kapaliny bylo při stejné násadě dosahováno zhruba stejného výsledku, což dokládá, že nasorbovaná iontová kapalina v *ex situ* připraveném sorbentu nemá významný vliv na účinnost sorpce (viz tabulka 9, exp. č. 2910PM2).

Byla vyzkoušena možnost přídavku aktivního uhlí Silcarbon CW 20 k modifikovaným uhlíkatým sorbentům pomocí iontových kapalin (biochar-BKC 15102019PMBKC, biochar CTAB 19112019PMCTAB a křemelina-BKC 10122019PMBKC, způsob jejich přípravy je uveden v kapitole 2.5). Tato kombinace ovšem nebyla tak účinná jako využití samotného aktivního uhlí, které při použití násady (2,5 g/l) vod kontaminovaných kyselinou Flufenamovou dosahovalo účinnosti odstranění FFA 99 % (viz tabulka 6, exp. č. 2910PM1, obrázek 11). Např. při použití násady 1,5 g/l biochar-BKC, 1,5 g/l biochar-CTAB nebo 1,5 g/l křemelina-BKC s 1 g/l aktivního uhlí Silcarbon CW 20, došlo k účinnosti odstranění FFA v rozmezí 63,7-77,6 %. (viz tabulka 7, exp. č. 1712PM1, 1712PM2 a 1712PM3, obrázek 15).

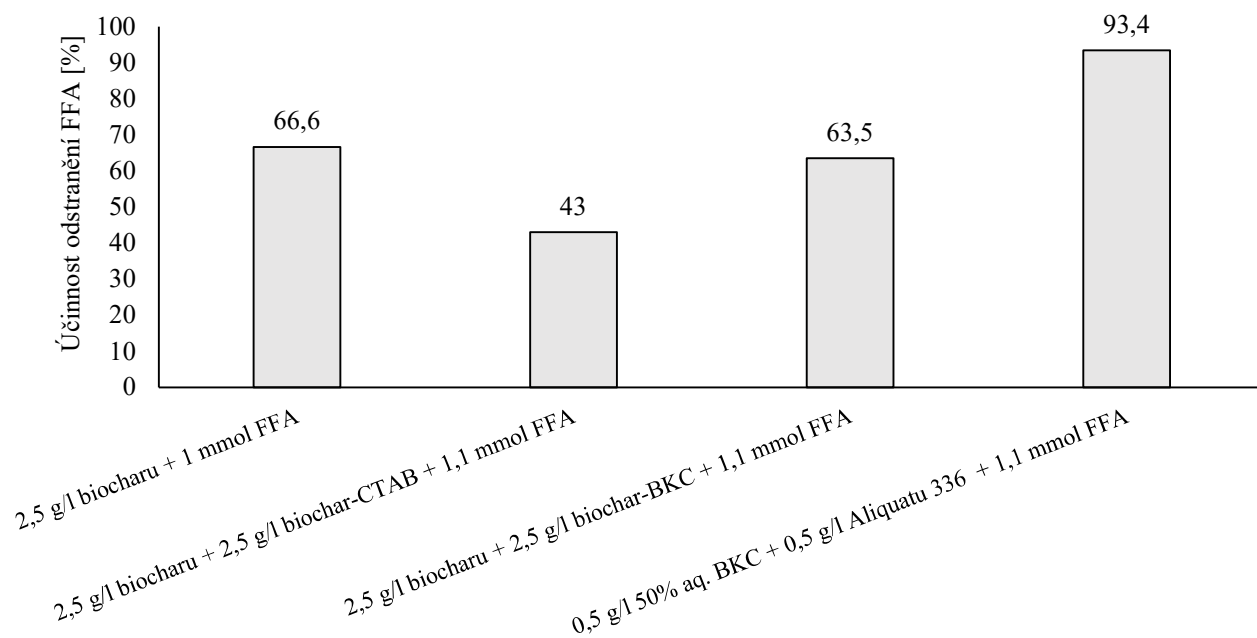
Vzhledem k nízké účinnosti odstranění FFA pomocí *ex situ* modifikovaných sorbentů byla ověřena možnost přídavku iontové kapaliny (Aliquatu 336 a 50% vodný roztok



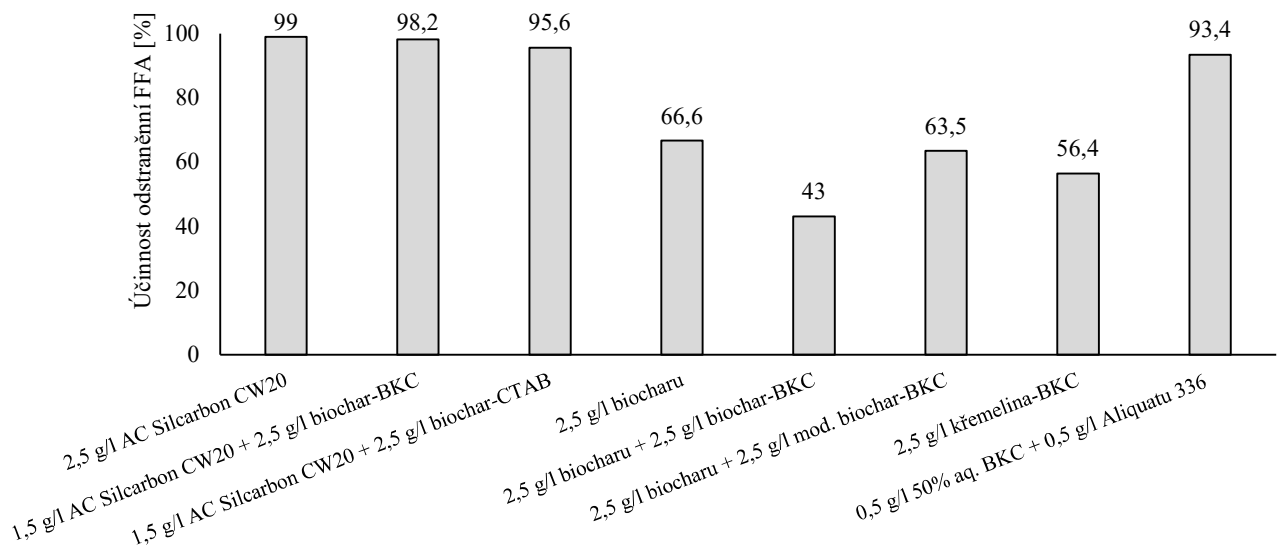
Benzalkonium chloridu) k *ex situ* impregnovaným modifikovaným sorbentům. Při násadě 5 g/l *ex situ* modifikovaného biocharu s BKC (0,55mM FFA v 2,5mM NaOH) s přidavkem Aliquatu 336 (0,55 g/l), dojde k účinnosti odstranění FFA 97 % (exp. č. 1211PM4), ovšem s přidavkem 50% aq. BKC (0,55 g/l) je účinnost nižší, pouze 93 % (viz tabulka 14, exp. č. 1211PM5). Ve srovnání s použitím samotného biocharu (viz tabulka 9, exp. č. 2910PM3) za srovnatelných podmínek je zjevné, že přidavek iontové kapaliny výrazně zvyšuje účinnost odstranění FFA.

U sušeného kalu a sludgecharu bylo taktéž zkoumáno spolupůsobení iontových kapalin (viz obrázek 17). Při aplikaci 2,5 g/l kalu a 0,5 g/l Aliquatu 336 (na 1,1mM roztok FFA v 2,5mM NaOH) došlo k účinnosti odstranění Flufenamové kyseliny 85 % (viz tabulka 17, exp. č. 2204PM1), u použití 0,25 g/l aq. BKC pouze 80,1 % (viz tabulka 17, exp. č. 2204PM2). U *in situ* impregnace sludgecharu byly účinnosti ještě vyšší: 0,5 g/l 50% aq. BKC 85,3 % (exp. č. 2204PM4), u použití 0,5 g/l Aliquatu 336 dokonce 87,3 % (viz tabulka 19, exp. č. 2204PM5).

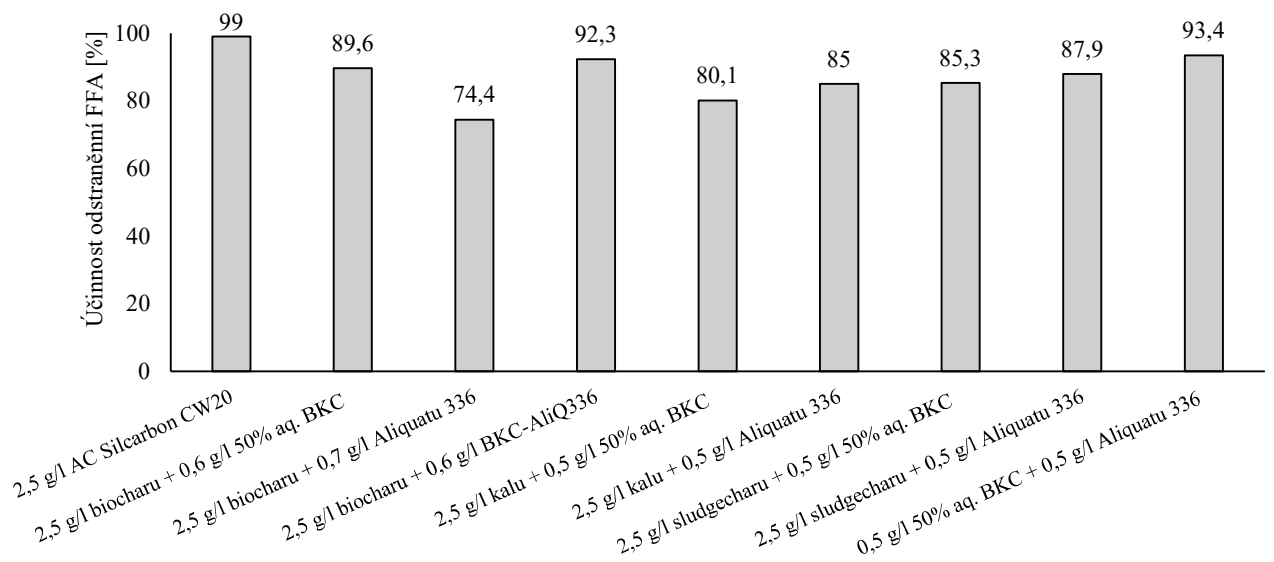
Souhrn výsledků vybraných popisovaných sorbentů z kapitoly 3.1 a 3.2 prezentuje graf na obrázku 18.



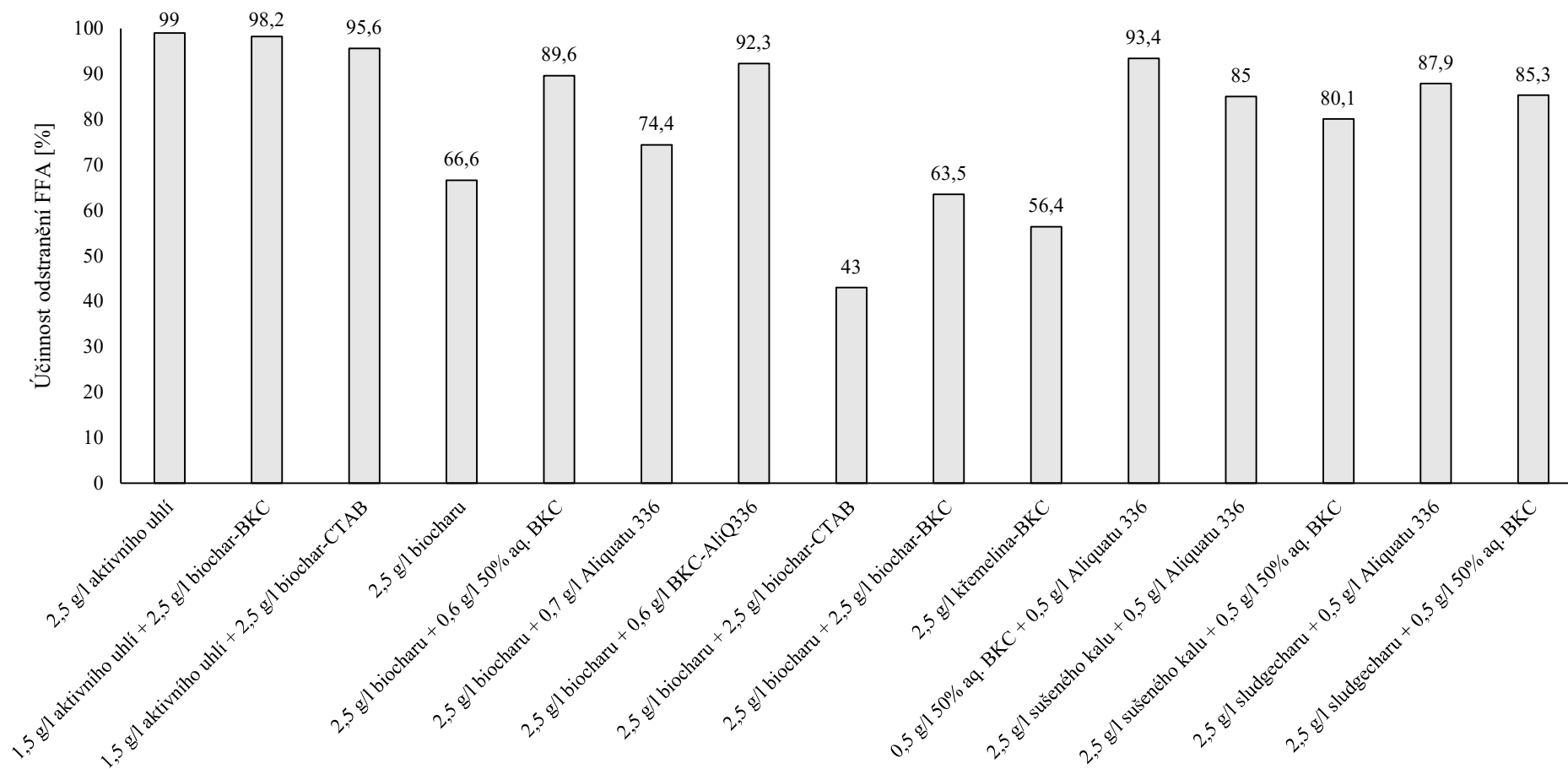
**Obrázek 15** - Účinnost odstranění FFA na biocharu a *ex situ* modifikovaných sorbentech v porovnání s využitím iontových kapalin



**Obrázek 16** - Účinnost odstranění 1 mM FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech



**Obrázek 17** - Účinnost odstranění 1 mM FFA na vybraných uhlíkatých sorbentech



**Obrázek 18** - Souhrnné grafické srovnání odstraňování 1mM FFA s použitím diskutovaných sorbentů

### **3.3 Diskuse účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové ve vztahu k získaným hodnotám $CHSK_{Cr}$ při společném použití uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin**

V experimentech týkající se odstranění kyseliny Flufenamové s využitím uhlíkatých sorbentů s přidavkem iontových kapalin byl sledován vliv na změny hodnoty CHSK v získaných filtrátech. Při použití samotného aktivního uhlí Silcarbon CW 20 má nejvyšší účinnost odstranění kyseliny Flufenamové 99 %, a také nejnižší hodnotu  $CHSK_{Cr} = 14 \text{ mg O}_2/\text{l}$  naměřenou u získaných filtrátů (viz tabulka 6, exp. č. 2910PM1, obrázek 19).

Alternativní levnější variantou vůči aktivnímu uhlí je biochar, který však při stejné násadě dosahuje účinnosti odstranění FFA z vod jen 66,6 %, čemuž odpovídá i vyšší hodnotou  $CHSK_{Cr} 59,8 \text{ mg O}_2/\text{l}$  naměřená v získaných filtrátech (viz. exp. č. 1510PM2, tabulka 9, obrázek 19). Pokud je však k biocharu přidána optimální dávka BKC a/nebo Aliquatu 336, lze docílit účinnosti odstranění Flufenamové kyseliny 89,6 % s BKC (exp. č. 1610PM3, viz tabulka 10), nebo 74,4 % při použití Aliquatu 336 (exp. č. 1610PM4, viz. tabulka 10) a až 92,3 % při použití směsného vodného roztoku BKC-AliQ336 (exp. č. 1610PM5, viz. tabulka 10). Optimální dávkou kvartérní amoniové soli je méně taková dávka, která výrazně navyšuje účinnost separace kyseliny Flufenamové, a přitom nemá výrazný vliv na navýšení parametru CHSK v získaných filtrátech. Ve většině však bylo pozorováno, že vysoká účinnost odstranění FFA způsobená větším přidavkem kvartérní amoniové soli bývá často doprovázena výrazným nárůstem parametru CHSK získaných filtrátů, např. při využití násady 0,6 g/l BKC s 2,5 g/l biocharu (exp. č. 1610PM4, viz tabulka 10, obrázek 19) dosahovala hodnota CHSK 1468 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ . Při použití 0,7 g/l ve vodě málo rozpustného Aliquatu 336 s 2,5 g/l biocharu byla hodnota CHSK v získaných filtrátech nižší, dosahovala 1014 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  (exp. č. 1610PM3, viz tabulka 10, obrázek 19).

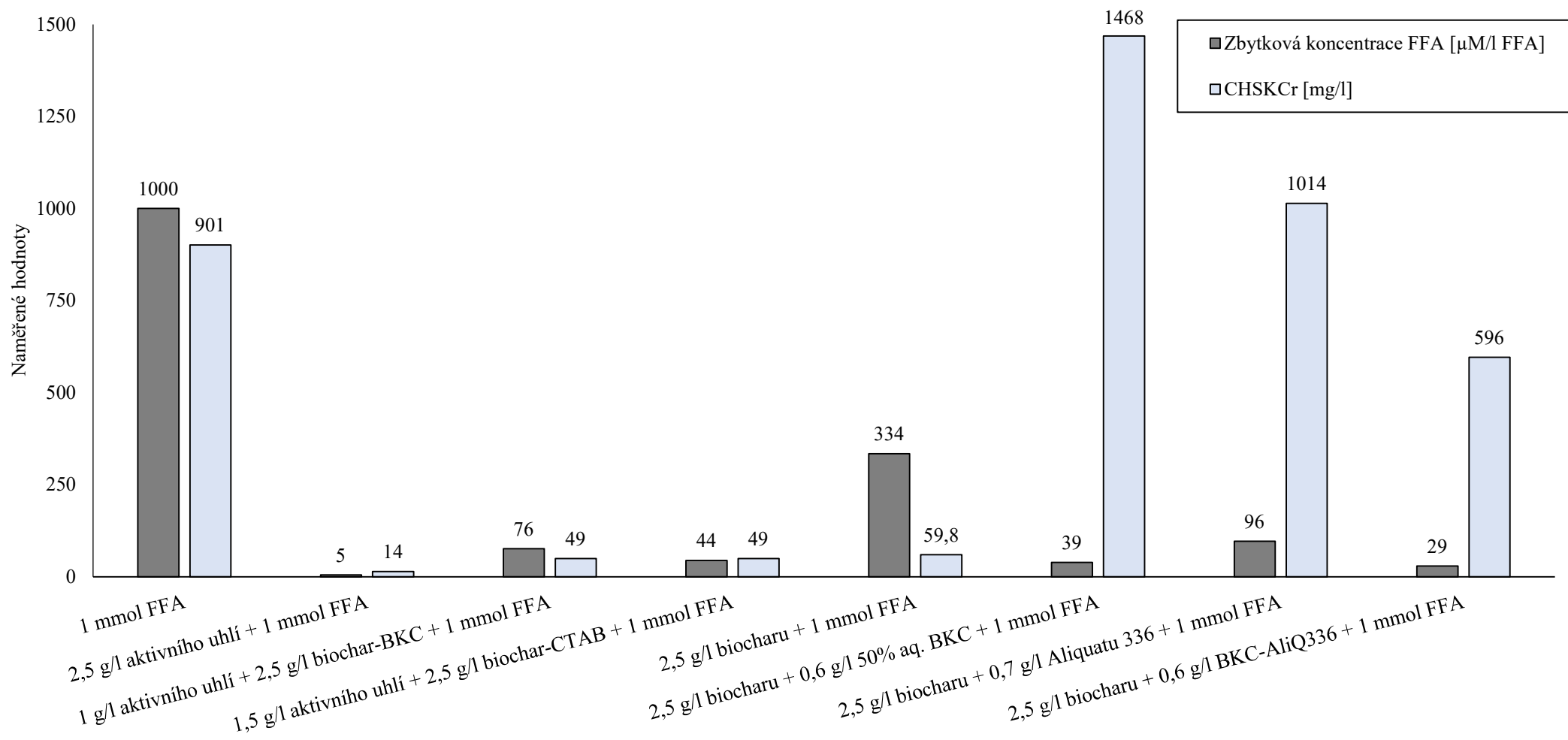
Na druhou stranu samotné využití iontových kapalin k odstranění kyseliny Flufenamové je sice velmi účinné, ale nárůst hodnoty CHSK v získaných filtrátech převyšoval hodnotu 1700 mg $\text{O}_2/\text{l}$  která signalizuje výraznou kontaminaci získaných filtrátů přebytkem použité iontové kapaliny (exp. č. 2204PM5, viz. tabulka 15, obrázek 19).

Z hlediska optimalizace dávky iontové kapaliny na účinek odstranění FFA za spolupůsobení biocharu se jako optimální jeví experiment (1610PM5, tabulka 10, obrázek 19), ve kterém se kombinuje 0,6 g/l BKC-AliQ336 s 2,5 g/l biocharu na litr 1mM FFA.

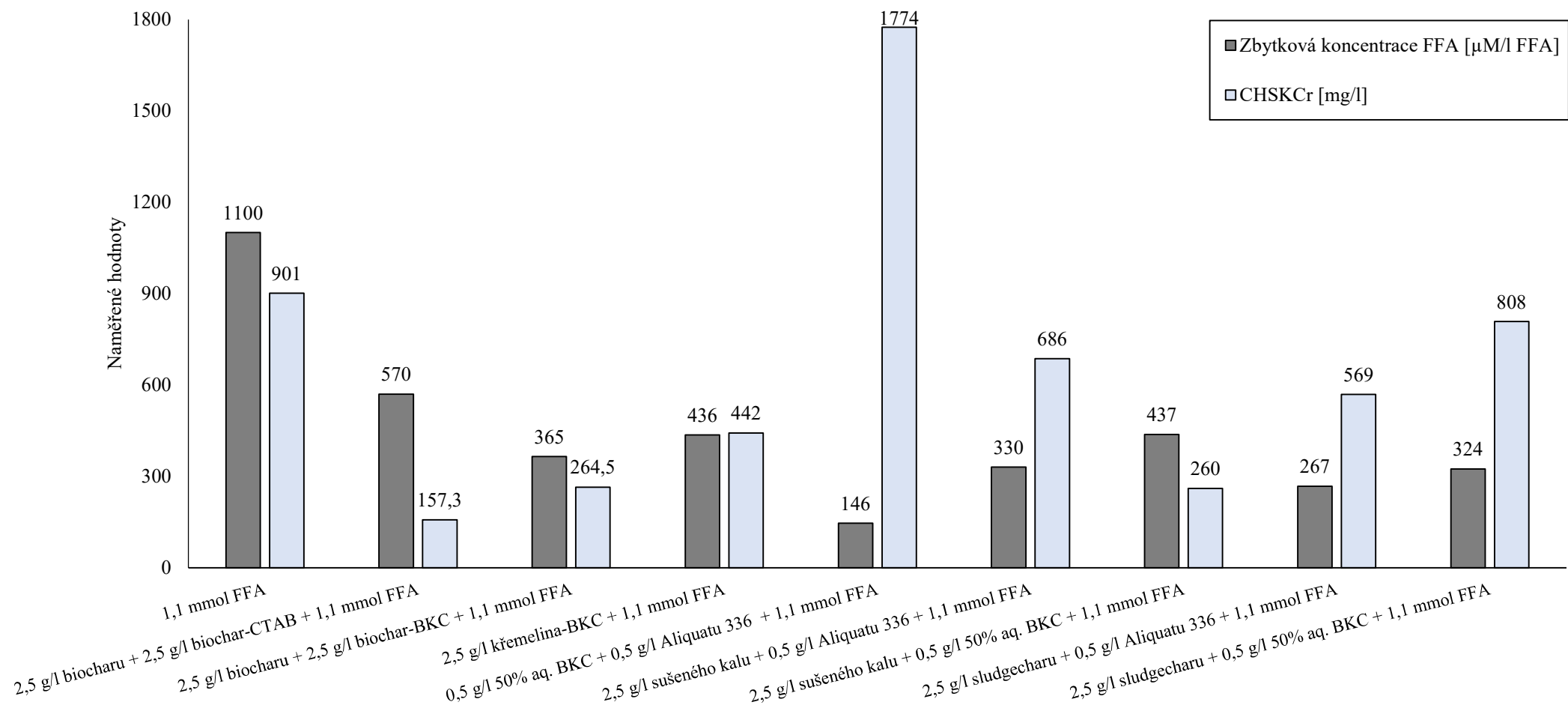
Bylo ověřeno, že impregnace křemeliny s BKC výrazně omezuje kontaminaci získaných filtrátů, jak potvrdily rozdíly v naměřených CHSK při použití samotné iontové kapaliny a iontové kapaliny zasáknuté do křemeliny (viz. Tabulka 12, obrázek 20). Obecně však bylo prokázáno, že impregnace testovaných alternativních sorbentů iontovými kapalinami nevede k nárůstu sorpční schopnosti pro FFA (viz. tabulky 13-14).

Použití sušeného kalu a sludgecharu pro odstraňování FFA způsobovalo vysokou hodnotu CHSK, která se blížila hodnotě 800 mg O<sub>2</sub>/l, tyto alternativní sorbenty zjevně obsahují snadno vyluhovatelné organické látky (exp. č. 2503PM2 a 2503PM3, viz tabulky 16 a 18). Za jinak stejných podmínek, kdy k 1 litru 1,1mM FFA bylo přidáno 2,5 g/l čistírenského kalu a 0,5 g/l Aliquatu 336, došlo k odstranění Flufenamové kyseliny s účinností 85 % (bez Aliquatu jen cca 55 %), přičemž hodnoty CHSK došlo ke snížení z 784 mgO<sub>2</sub>/l na hodnotu 686 mgO<sub>2</sub>/l (exp. č. 2204PM1 a 0104PM2). Při použití 50% aq. BKC (0,5 g/l) spolu s čistírenským kalem (2,5 g/l) došlo odstranění FFA s účinností pouze 80,1 % (bez přídavku BKC, účinnost odstranění FFA 54 %), ovšem u hodnoty CHSK došlo k markantnímu snížení z hodnoty 784 mgO<sub>2</sub>/l na hodnotu 260 mgO<sub>2</sub>/l (exp. č. 2204PM2, viz tabulka 17, obrázek 20). U kombinace sludgecharu (2,5 g/l) a Aliquatu 336 (0,5 g/l) došlo ke snížení hodnoty CHSK z 766 mgO<sub>2</sub>/l (a účinnost odstranění FFA 30,8 %) na 569 mgO<sub>2</sub>/l (exp. č. 2204PM3, viz Tabulka 19, obrázek 20) a taktéž se docílilo nejvyšší účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové 87,9 %.

Přídavek 50% vodného roztoku BKC ke sludgecharu (2,5 g/l) vedl naopak k menšímu nárůstu hodnoty CHSK z hodnoty 766 mgO<sub>2</sub>/l (bez přídavku BKC, s účinností odstranění FFA jen 31 %) na hodnotu 808 mgO<sub>2</sub>/l (ovšem s výrazným nárůstem účinnosti odstranění FFA až 85,3 %, exp. č. 2204PM4, viz Tabulka 19, obrázek 20).



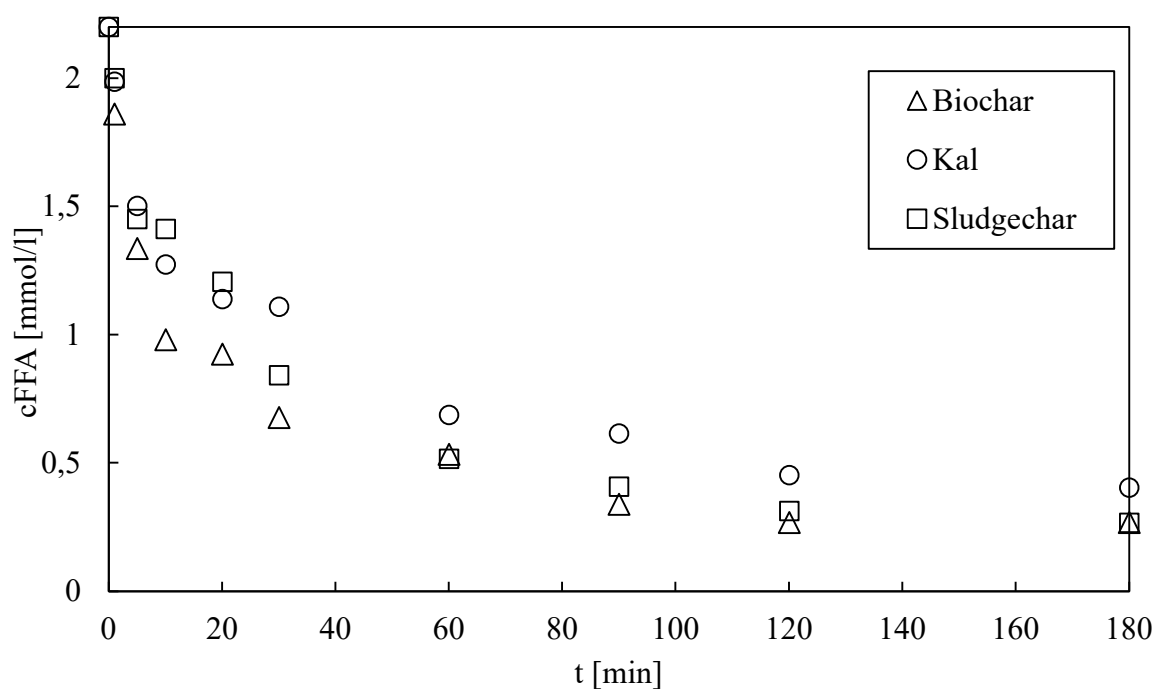
**Obrázek 19** - Vzájemné srovnání poklesu koncentrace FFA a hodnotě CHSKCr po sorpci na vybrané uhlíkaté sorbenty



**Obrázek 20** - Vzájemné srovnání poklesu koncentrace FFA a hodnotě CHSKCr po sorpci na vybrané uhlíkaté sorbenty

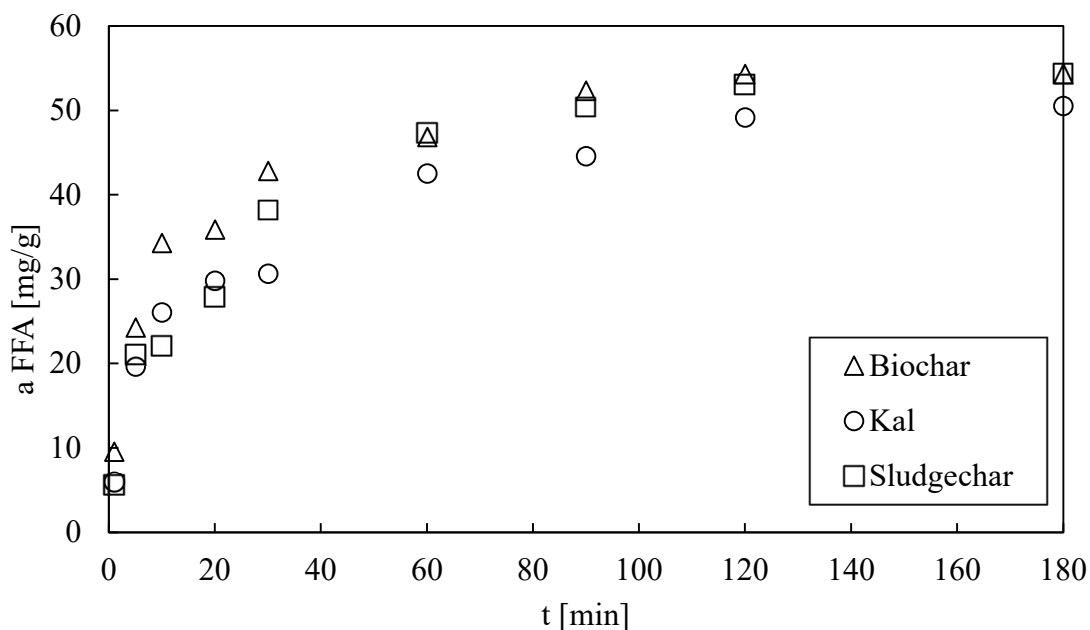
### 3.3 Kinetika sorpce na vybrané uhlíkaté sorbenty

Účinnost alternativních uhlíkatých sorbentů – biochar, sludgechar a kal z ČOV byla následně posuzovaná na základě rychlosti probíhající sorpce FFA. Experimenty byly prováděny přidáním testovaného uhlíkatého sorbentu v dávce 10 g/l k alkalickému vodnému roztoku Flufenamové kyseliny o koncentraci 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH (viz tabulky 21-23). Ze zjištěných výsledků sorpce (viz obrázek 21) vyplývá, že maximální účinnost odstranění FFA na biocharu, sludgecharu nebo kalu je dosaženo po 120 minutách. Účinnost odstranění FFA po 120 minutách sorpce pak v případě sludgecharu činila 87,8 %, u biocharu pak 87,7 % a nejnižší účinnost sorpce vykazoval čistírenský kal (81,6 %). Po ustavení rovnováhy bylo dosaženo adsorpčních kapacit 54,3 mg/g pro biochar, 49,1 mg/g pro čistírenský kal a 53,1 mg/g pro sludgechar. Účinnosti sorpce FFA i sorpční kapacity jednotlivých uhlíkatých sorbentů jsou relativně vysoké, což mohlo být způsobeno vysokou násadou použitých sorbentů.



**Obrázek 21** - Pokles koncentrace FFA (300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH) v čase způsobený sorpcí na vybrané uhlíkaté sorbenty (násada 3 g)



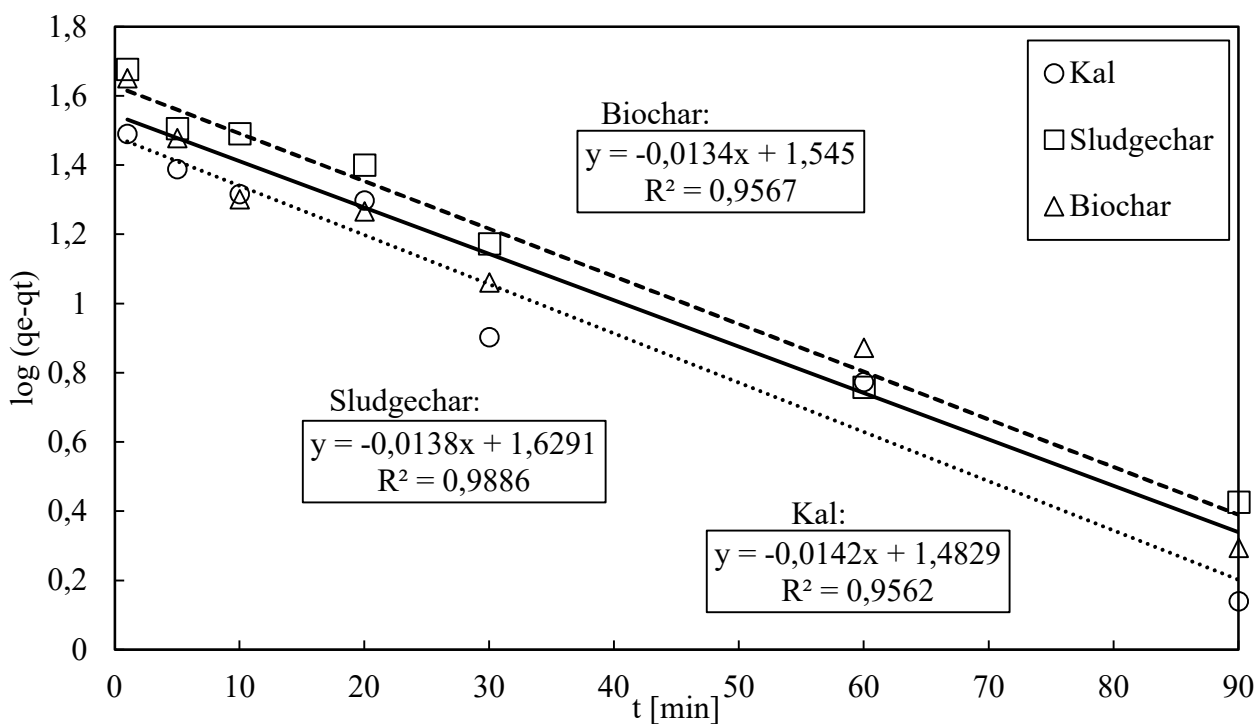


**Obrázek 22** - Nárůst naadsorbovaného množství FFA (300 ml 2,2mM FFA v 2,5mM NaOH) na uhlíkaté sorbenty (násada 3 g) v čase

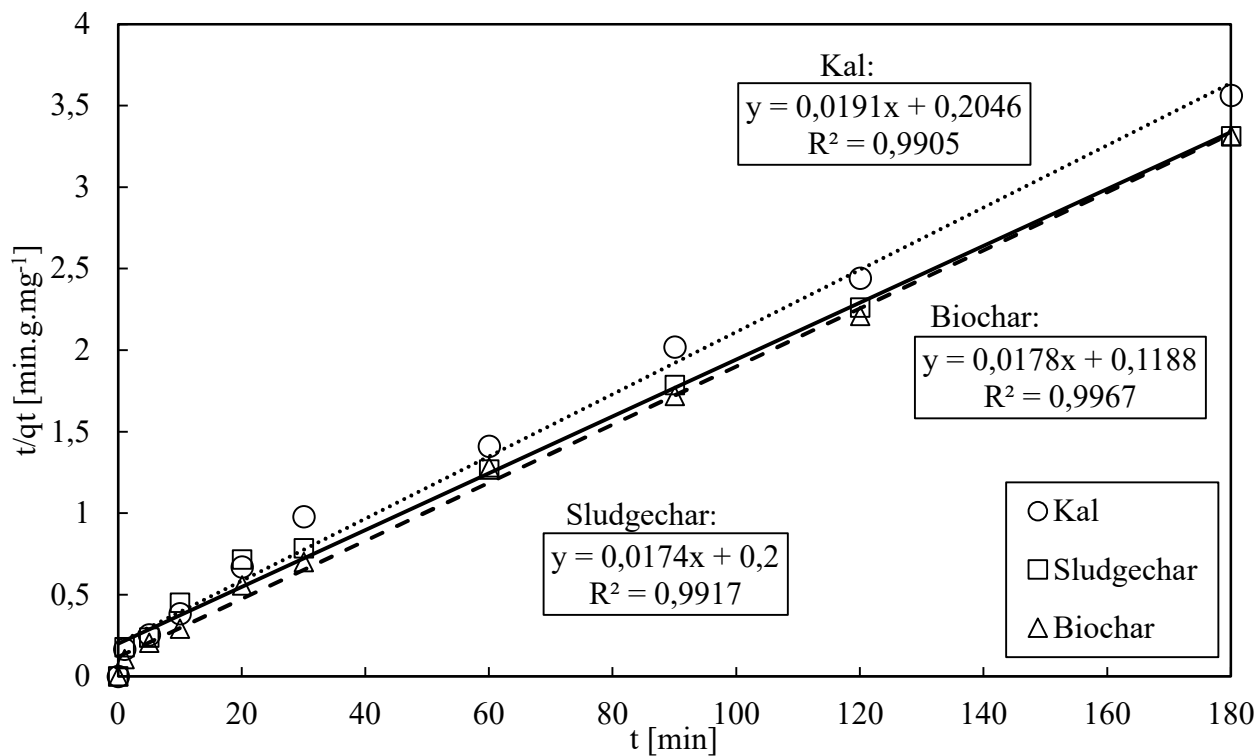
Na základě experimentálních výsledků sorpce FFA na uhlíkaté sorbenty byly stanoveny parametry adsorpční kinetiky pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu, které jsou prezentovány v tabulce 31. Z výsledků je patrné, že adsorpce kyseliny Flufenamové na biochar, čistírenský kal i sludgechar lépe popisuje kinetický model pseudo-druhého řádu [54] (viz. obrázek 24), který probíhá ve více vrstvách. Nasvědčují tomu vyšší korelační koeficienty než u modelu pseudo-prvního řádu (viz. obrázek 23). Z grafického znázornění je také patrné, že kinetický průběh všech tří uhlíkatých sorbentů je stejný, což svědčí o podobném adsorpčním mechanismu těchto sorbentů.

**Tabulka 31** - Parametry kinetik pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu sorpce FFA na uhlíkaté sorbenty

Sorbent	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
	$q_e$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	$k_1$ [l.min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$q_e$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ]	$R^2$
Biochar	54,3	0,0309	0,9567	56,2	0,0016	<b>0,9967</b>
Kal	49,1	0,0327	0,9562	52,4	0,0018	<b>0,9905</b>
Sludgechar	53,1	0,0314	0,9886	57,5	0,0016	<b>0,9917</b>



Obrázek 23 - Kinetika pseudoprvního řádu adsorpce FFA na vybrané uhlíkaté sorbenty

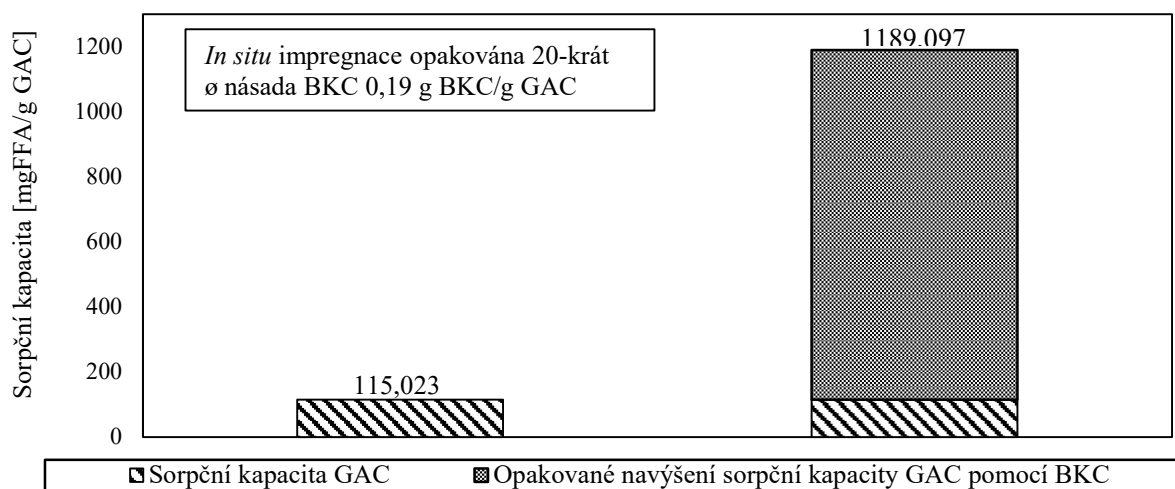


Obrázek 24 - Kinetika pseudodruhého řádu adsorpce FFA na vybrané uhlíkaté sorbenty

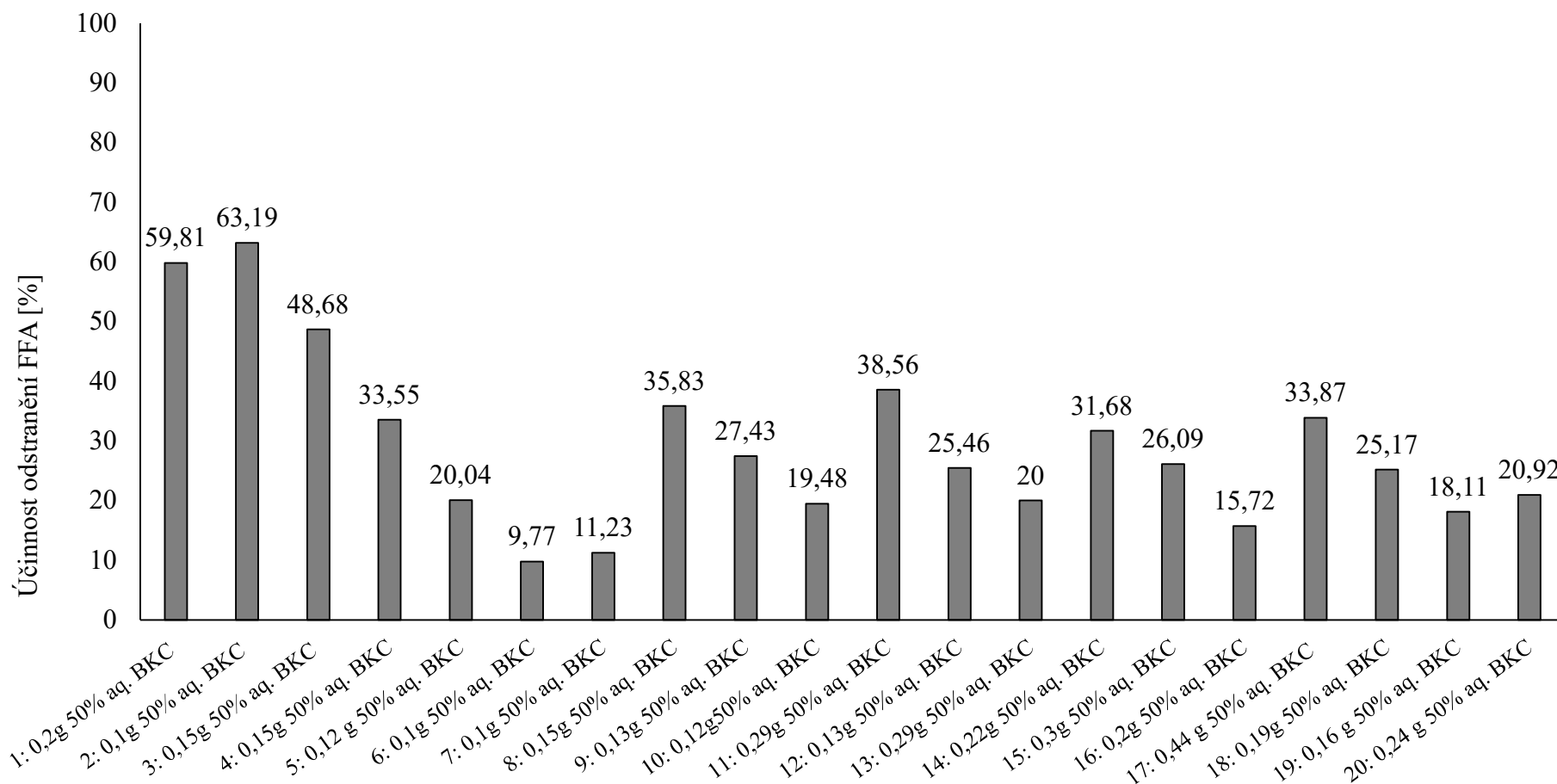
### 3.4 Opakované použití granulovaného aktivního uhlí pro sorpci FFA a jeho *in situ* impregnace s Benzalkonium chloridem

V těchto experimentech byla testována možnost navýšení sorpční kapacity vyčerpaného granulovaného aktivního uhlí v procesu sorpce FFA pomocí *in situ* impregnace s Benzalkonium chloridem. Tento proces byl podrobněji popsán již v kapitole 3.1, ovšem místo impregnace čerstvého biocharu byla *in situ* impregnace využita pro nasycené AC. Nejdříve byl 1 g aktivního uhlí nasycen Flufenamovou kyselinou (3 opakovaná sycení s 200 ml 2,51mM FFA v 2,5mM NaOH po dobu 30 minut). Bylo zjištěno, že účinnost odstranění FFA po nasycení nebyla vyšší než 27,69 % (viz Tabulka 24). Byla vypočítána adsorpční kapacita čerstvého GAC, která činila 115,023 mg FFA/g GAC (viz. obrázek 25)

Následně byla provedena opakovaná *in situ* impregnace nasyceného GAC pomocí 50% aq. BKC. K dekantovanému použitému aktivnímu uhlí bylo vždy naváženo 0,1-0,44 g 50% aq. BKC (takto široký rozsah navážky souvisí s velmi vysokou viskozitou 50% aq. BKC (medovitá látka), který byl navažován přímo do používané baňky s dekantovaným použitým aktivním uhlím) a následně bylo přidáno vždy 200 ml 2mM FFA v 2,5mM NaOH. Směs míchána po dobu 30 minut. Tato impregnace a sorpce byla opakována celkem 20-krát. První tři opakování přidavku BKC se sorpcí FFA vykazovaly účinnost odstranění Flufenamové kyseliny okolo 50-60 %. Ovšem následně došlo k poklesu účinnosti odstranění FFA, kdy se pohybovala okolo 30 % (viz Obrázek 26, Tabulka 24). Opakované přidávání 50% BKC k nasycenému aktivnímu uhlí dokázala navýšit sorpční kapacitu GAC až o 1074 mg/g. Ze zjištěných výsledků lze tedy konstatovat, že byla prodloužena jeho životnost (viz Obrázek 25).



**Obrázek 25** - Sorpční aktivita GAC a navýšení adsorpční kapacity GAC pomocí 20-krát opakovanému přidavku (celkově 3,78 g) 50% vodného roztoku BKC (jednotlivé účinnosti odstranění – viz Obrázek 24)



Počet opakování *in situ* impregnace GAC pomocí BKC: násada BKC uvedena na 1 g GAC

**Obrázek 26** - Závislost účinnosti odstranění kyseliny Flufenamové z alkalického vodného roztoku (násady vždy 200 ml 2mM FFA) na počtu opakování přídatku 50% vodného roztoku BKC k dekantovanému GAC (násada 1 g)

### 3.5 Sycení GAC s FFA v adsorpční koloně a impregnace GAC pomocí BKC

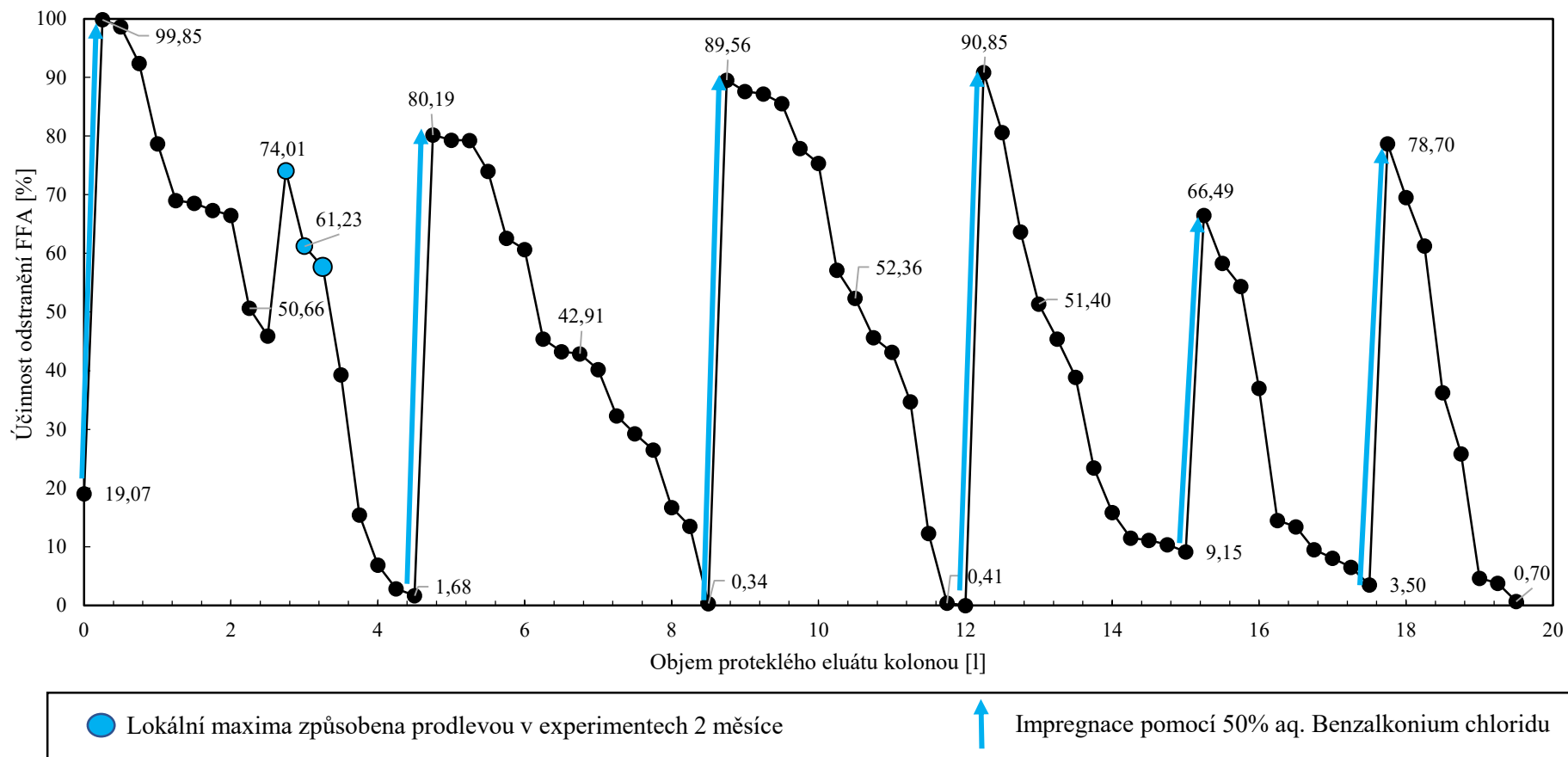
Na základě předchozího poznatku byla ověřována možnost prodloužení životnosti sorpční náplně granulovaného aktivního uhlí v adsorpční koloně impregnací iontovou kapalinou Benzalkonium chloridem (50% aq. BKC) po dosažení nasycení náplně protizánětlivým léčivem kyselinou Flufenamovou. Kolona naplněná granulovaným aktivním uhlím (GAC) byla nejprve sycena zásobním roztokem 2mM FFA v 2,5mM NaOH. Po nasycení sorpční náplně byla provedena impregnace náplně GAC přídatkem 50% vodného roztoku BKC (viz Tabulka 29).

Po první sérii sorpce vodného roztoku 2mM FFA na 25 g GAC v adsorpční laboratorní koloně byla účinnost záchytu po protečení 3 litrů tohoto roztoku pod 20 %. Vzhledem k této nízké účinnosti sorpce FFA bylo granulované aktivní uhlí impregnováno 50% aq. BKC (1,59 g, viz obrázek 27). Po impregnaci pak na povrchu nasyceného aktivního uhlí předpokládáme iontovou výměnu mezi aniontem Benzalkonium chloridu a aniontem sodné soli Flufenamové kyseliny (viz obrázek 13) a je tak umožněna další sorpce FFA z vodného roztoku. Tato impregnace zvýšila krátce účinnost odstranění FFA přes 99 % a i po protečení 2,5 litru byla účinnost záchytu FFA v koloně okolo 50 %. Avšak poté účinnost odstranění FFA klesala, vyjma lokálních maxim způsobených prodlevou v experimentech (dvouměsíční přerušení experimentů z důvodu vládních opatření). Po aplikaci 4,5 litru 2mM FFA od první impregnace pak účinnost sorpce byla pouhých 1,68 %. Byla tedy provedena druhá impregnace pomocí 50% aq. BKC, která opět zvýšila adsorpční schopnost GAC k odstranění FFA na hodnotu 80,19 %. Po této druhé impregnaci bylo na kolonu aplikováno celkem 4 litry zásobního 2mM roztoku kyseliny Flufenamové v 2,5 mM NaOH. Po perkolaci těchto 4 litrů bylo zjištěno, že účinnost odstranění FFA je pouze 0,34 %, proto byla znovu provedena další impregnace. Taktéž po 3. impregnaci byla zvýšena účinnost odstranění FFA, a to na 80,19 %. I po aplikaci 2 litrů 2mM FFA byla účinnost sorpce vyšší než 50 %. K úplnému nasycení GAC po třetí impregnaci došlo po protečení 3,5 litrů 2mM FFA – účinnost odstranění FFA 0,41 %. Obdobně pak byla provedena ještě čtvrtá impregnace. I zde byla navýšena účinnost sorpce FFA na více než 90 %, ovšem po perkolaci 1 litru 2mM FFA byla sorpce méně jak 50%. Další dvě impregnace (pátá a šestá) pak již nedosahovaly takových výsledků jako předchozí impregnace. Účinnost záchytu FFA v koloně po impregnace nebyla vyšší jak 79 % a k nasycení GAC postačil cca 1 litr 2mM Flufenamové kyseliny.

Jak si lze z výsledků povšimnout (viz obrázek 27), impregnace nasyceného GAC v adsorpční koloně výrazně prodloužila životnost použití sorpční náplně. První čtyři impregnace 50% aq. BKC dokázaly navýšit účinnost odstranění FFA na cca 90 %, další dvě impregnace už jen pouze na cca 80 %. Také se postupně s každou další impregnací snižoval objem 2mM FFA potřebný k vyčerpání sorpční kapacity impregnovaného GAC. Až po čtvrté impregnaci bylo patrné malé snížení rychlosti průtoku roztoku FFA adsorpční kolonou. Orientační vyhodnocení CHSK v eluátech získaných krátce po provedené impregnaci prokázala krátkodobý nárůst hodnoty CHSK, který byl pravděpodobně způsoben desorpcí malého množství impregnačního činidla BKC.

Výsledky sycení GAC v koloně s FFA a impregnací GAC pomocí BKC lze vidět na obrázku 27.

## Sycení GAC v koloně s FFA a impregnace vyčerpaného GAC pomocí BKC



**Obrázek 27** - Sycení GAC v koloně s FFA a impregnace GAC pomocí 50% aq. BKC (znázorněno od 1. impregnace nasyceného GAC s BKC)

## 4 Závěr

Tato práce srovnává účinnosti odstraňování nesteroidního protizánětlivého léčiva kyseliny Flufenamové z vod pomocí adsorpce na vybrané uhlíkaté sorbenty a vliv přídavku iontových kapalin k těmto sorbentům. Obsah kyseliny Flufenamové ve vzorcích byl kvantifikován pomocí voltametrické analýzy [53]. Pro experimenty byly vybrány takové iontové kapaliny, které vytvářejí se solemi karboxylových kyselin ve vodě málo rozpustné iontové páry. Pro tento účel bylo ověřováno použití kvartérní amoniových solí s jedním (cetyltrimethylamonium bromid), dvěma (benzalkonium chlorid) a třemi (Aliquat 336) dlouhými alkylovými řetězci. Mezi testované sorbenty na bázi uhlíku byly zahrnuty aktivní uhlí, biochar, sušený čistírenský kal, sludgechar a dále iontovými kapalinami impregnovaný biochar. Experimenty prokázaly, že impregnace biocharu iontovými kapalinami nevede ke zvýšení jejich sorpční schopnosti pro záchyt testované Flufenamové kyseliny. Na druhou stranu, spolupůsobení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin, zvláště benzalkonium chloridu, Aliquatu 336 nebo jejich směsi vedlo při správně zvoleném poměru k výraznému navýšení sorpční kapacity uhlíkatých sorbentů bez výrazného negativního vlivu na nárůst hodnoty CHSK takto čištěných vod. Zvláště iontová kapalina benzalkonium chlorid se jeví jako velmi vhodným ionto-párovým činidlem, je levná, ředitelná vodou, přitom velmi účinná pro separaci Flufenamové kyseliny, což dokládá velmi malou rozpustnost vznikajících iontových párů (viz. obrázek 13) ve vodě.

Proto byla iontová kapalina (komerčně dostupný 50% vodný roztok benzalkonium chloridu BKC) použita pro impregnaci povrchu granulovaného aktivního uhlí (GAC) nasyceného kyselinou Flufenamovou s cílem ověření možnosti prodloužení životnosti nasycené sorpční náplně GAC v adsorpční koloně.

Bylo prokázáno, že opakovaný přídavek BKC k použitému granulovanému aktivnímu uhlí za podmínek intenzivního míchání umožňuje bez ohledu na nasycení aktivního uhlí snižovat obsah FFA ve vodách, pravděpodobně díky kombinaci ionto-výměnného vázání FFA na BKC a současné malé rozpustnosti vznikajícího iontového páru (viz. obrázek 13) ve vodě. Tento efekt je pravděpodobně výsledkem tvorby velmi málo rozpustných (hydrofobních) iontových párů, které mají dobrou afinitu k uhlíkatému sorbentu, jakým je aktivní uhlí, což bylo prokázáno minimální vyluhovatelností Flufenamové kyseliny z nerozpustného podílu získaného při její separaci na aktivní uhlí s přídavkem BKC.

Následný kolonový experiment prokázal možnost výrazného navýšení separační schopnosti sorpční náplně při její opakované impregnaci benzalkonium chloridem.



## Seznam literatury

- [1] *Spotřeba léčiv v České republice v roce 2010*. Státní ústav pro kontrolu léčiv. [online]. [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: <https://www.sukl.cz/spotreba-leciv-v-ceske-republice-v-roce-2010>
- [2] LINCOVÁ, Dagmar, Hassan FARGHALI, a spol. *Základní a aplikovaná farmakologie*. Galen, Praha. 2007. ISBN: 978-80-7262-373-0.
- [3] HARTL, Jiří, Karel PALÁT, a spol.: *Farmaceutická chemie II*, Karolinum, Praha. 1994. ISBN: 80-7066-834-2
- [4] RAO, P, E. E. KNAUS. *Evolution of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): cyclooxygenase (COX) inhibition and beyond*. [online] *J Pharm Pharm Sci*. 2008. svazek 11. strana 81–110. [cit. 2021-03-28]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/23993908\\_Evolution\\_of\\_Nonsteroidal\\_AntiInflammatory\\_Drugs\\_NSAIDs\\_Cyclooxygenase\\_COX\\_Inhibition\\_and\\_Beyond](https://www.researchgate.net/publication/23993908_Evolution_of_Nonsteroidal_AntiInflammatory_Drugs_NSAIDs_Cyclooxygenase_COX_Inhibition_and_Beyond)
- [5] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [6] HALEŠOVÁ, T., SEIFERTOVÁ, M., *Problematika prioritně sledovaných látek ve vodách*. Pitná voda 2015. 1. Bratislava: VodaTím s.r.o., 2015. strana 241-244. ISBN: 978-80-971272-3-7.
- [7] KOŽÍŠEK, František a Václav ČADEK. *Léčiva v pitných vodách*. České Budějovice. W & ET Team. 2008. strana 77-87. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [8] MAESTRELLI, Francesca, Patrizia ROSSI, Paola PAOLI, a spol. *The role of solid state properties on the dissolution performance of flufenamic acid*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. svazek 180. [online]. 2020. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708519325099>
- [9] *Flufenamic acid*. PubChem. [online]. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Flufenamic-acid>
- [10] VARDANYAN, Ruben a Victor HRUBY. *Synthesis of Essential drugs*. 1. vydání. Amsterdam: Elsevier Science. 2006. strana 42-43. ISBN: 9780444550675. [online]. 2006. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: [https://www.thevespiary.org/library/Files\\_Uploaded\\_by\\_Users/Enkidu/Chemistry/Organic/Synthesis%20of%20Essential%20Drugs.pdf](https://www.thevespiary.org/library/Files_Uploaded_by_Users/Enkidu/Chemistry/Organic/Synthesis%20of%20Essential%20Drugs.pdf)

- [11] ROSCALES, Sylvia a Aurelio G. CSÁKŸ. *Synthesis of Flufenamic Acid: An Organic Chemistry Lab Sequence Using Boronic Acids and Nitrosoarenes under Transition-Metal-Free Conditions*. Journal of Chemical Education. svazek 96, strana 1738–1744. [online]. 2019. [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jchemed.8b00824>
- [12] CAROLIN, C. Femina, P. Senthil KUMAR, a spol. *Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering. svazek 5, strana 2782-2799. ISSN 22133437. [online]. 2017. [cit. 2021-04-23]. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717302208>
- [13] ERSOZ, Mustafa a Lisa BARROTT. *Best practice guide on metals removal from drinking water by treatment*. London: IWA Publishing. strana 60-67. [online]. 2012. [cit. 2021-04-14]. ISBN 978-1-84339-384-9. Dostupné z: [https://books.google.cz/books/about/Best\\_Practice\\_Guide\\_on\\_Metals\\_Removal\\_Fr.html?id=js1mTJ9NtCMC&redir\\_esc=y](https://books.google.cz/books/about/Best_Practice_Guide_on_Metals_Removal_Fr.html?id=js1mTJ9NtCMC&redir_esc=y)
- [14] WORCH, Eckhard. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter GmbH. [online]. 2012. [cit. 2021-04-14] ISBN 978-311-0240-221. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Khudhair\\_Abbas/post/how\\_to\\_estimate\\_adsorption\\_and\\_desorption\\_rate\\_constants\\_Ka\\_and\\_Kd/attachment/5b81681b3843b006753632d6/AS%3A663522291765250%401535207450913/download/Adsorption+tech.book%281%29.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Khudhair_Abbas/post/how_to_estimate_adsorption_and_desorption_rate_constants_Ka_and_Kd/attachment/5b81681b3843b006753632d6/AS%3A663522291765250%401535207450913/download/Adsorption+tech.book%281%29.pdf)
- [15] WEIDLICH, Tomáš a Barbora KAMENICKÁ. *Efektivní postup odstraňování perzistentních AOX z vod*. Waste forum. [online]. 2017. [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/12197526/>
- [16] *Adsorpce*. Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách (BREF). Česká republika. Strana 253-261. [online]. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: [https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ipcc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2017/1/cww\\_10-6-\\_complete.pdf](https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ipcc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2017/1/cww_10-6-_complete.pdf)
- [17] MOHAN, Dinesh, SINGH, Kunwar P. *Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth*. Industrial & Engineering Chemistry Research. Svazek 44,

strana 1027-1042. [online]. 2005. [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0400898>

[18] Agni Carbon. *Process of activation charcoal*. [online]. 2016. [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://agnicarbon.in/process.html>

[19] YANG, Ralph T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken. John Wiley & Sons, 2003, 410 stran. ISBN 0-471-29741-0.

[20] *Regenerace aktivního uhlí*. [online]. METLA [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <http://www.metla.cz/>

[21] MUSTAFA, Khamis, Rafik KARAMAN a Sabino Aurelio BUFO. *Efficiency of membrane technology, activated charcoal, and a micelle-clay complex for removal of the acidic pharmaceutical mefenamic acid*. Journal of Environmental Science and Health. Svazek 48, strana 1655-1662. [online]. 2013. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://dspace.alquds.edu/bitstream/handle/20.500.12213/50-87/48..pdf?sequence=1>

[22] BACCAR, Rim., M. SARRÁ, J. BOUZID, a kol. *Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by product*. Chemical Engineering Journal. Svazek 211-212, strana 310-317. [online]. 2012. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712012909>

[23] MUTHANNA, J. Ahmed. *Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review*. Journal of Environmental Management. Svazek 190, strana 274-282. [online]. 2017. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>

[24] MANSOURI, Hayet., Rocio J. CARMONA, Alicia GOMIS-BERENGUER, a spol. *Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixture from aqueous solution on activated carbons*. Journal of Colloid and Interface Science. Svazek 449, strana 252-260. [online]. 2015. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>

[25] ÖNAL, Yonal., C. AKMIL-BASAR, a spol. *Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization*. Journal of Hazardous Materials. Svazek 148, strana 727-734. [online]. 2007. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.037>

- [26] THOMSON, K. A., K. K. SHIMABAKU, J. P. KEARNS, a spol. *Environmental Comparison of Biochar and Activated Carbon for Tertiary Wastewater Treatment*. Environmental Science and Technology. Svazek 50, strana 11253-11262. [online]. 2016. [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b03239>
- [27] TOMYCZYK, A., Z. SOKOLOWSKA a P. BOGUTA. *Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects*. Environmental Science and Biotechnology. Svazek 19, strana 191-215. [online]. 2020. [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://link.spring-er.com/article/10.1007/s11157-020-09523-3>
- [28] POHOŘELÝ, Michael, Ivo PICEK, Siarhei SKOBLIA. *Zařízení pro vícestupňové zplyňování uhlikatých paliv*. Česká republika. Užitný vzor, 306239/PV. 2007-09-16. Dostupné z: <http://asep.lib.cas.cz/ar1-cav/en/csg/?repo=crepo1&key=75925335160>
- [29] KAMENICKÁ, Barbora, Tomáš WEIDLICH, Pavel MATĚJÍČEK a Michael POHOŘELÝ. *Application of Biochar for Treating the Water Contaminated with Polar Halogenated Organic Pollutants*. Kapitola v knize: *Appilacitons od biochar for Environmental safety*. ISBN 978-1-78985-896-9.
- [30] ESSANDOH, Matthew, Bidhya KUNWAR, a spol. *Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar*. Chemical Engineering Journal. Svazek 265, strana 219-227. [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128439>
- [31] PAP, Sabolc, Mark A. TAGGART, Lisa Shearer, a spol. *Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon*. Chemosphere. Svazek 264, vol. 264. [online]. 2021. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520326345?via%3Dihub>
- [32] JUNG, Chanil, Linkel K. BOATENG, Joseph R. V. FLORA, a spol. *Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study*. Chemical Engineering Journal. Svazek 264, strana 1-9. [online]. 2015. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714015356>
- [33] LONAPPAN, Linson, Tarek ROUISSI, Satider Kaur BRAR, a spol. *Adsorption of diclofenac onto different biochar microparticles: Datase-Characterization and dosage of*

*biochar*. Data in Brief. Svazek 16, strana 460-465. [online]. 2018.[cit. 2021-04-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.10.041>

[34] CHENG, Ning, Bing WANG, Pan WU, a spol. *Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review*. Environmental Pollution. Svazek 273. [online]. 2021.[cit. 2021-04-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>

[35] *Vodovody, kanalizace a vodní toky – 2019*. Český statistický úřad. [online]. 2020. [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodnitoky-2019>

[36] *Circular economy action plan*. European Commission. [online]. [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/environment/strategy/circular-economy-action-plan\\_en](https://ec.europa.eu/environment/strategy/circular-economy-action-plan_en)

[37] *SOVAK ČR k nakládání s čistírenskými kaly*. SOVAK ČR. [online]. [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: <https://www.sovak.cz/cs/clanek/sovak-cr-k-nakladani-s-cistirenskymi-kaly>

[38] YAN, Jingna, Xiaohan ZHANG, Wenting LIN, a kol. *Adsorption behavior of diclofenac-containing wastewater on three kinds of sewage sludge*. Water Sci Technol. Svazek 80, strana 717-726. [online]. 2019. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/80/4/7-17/69753/Adsorption-behavior-of-diclofenac-containing>

[39] QUINTELAS, Cristina, Daniela P. MESQUITA, Ana M. TORRES, a kol. *Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: Kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes*. Journal of Water Process Engineering. Svazek 33. [online]. 2020. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101061>

[40] *High-quality biochar*. Hochwertige Pflanzenkohle von NovoCarbo. [online]. [cit. 2021-04-25]. Dostupné z: <https://www.novocarbo.com/en/home-2/>

[41] *Pyrolýzní modul Pyreg – zpracování kalu pyrolýzou*. Hydrosystemy.cz[online]. [cit. 2021-04-25]. Dostupné z: <http://www.hydrosystemy.cz/produkty/53-nakladani-s-kaly/55-zpracovani-kalu-pyrolyzou/67-pyrolyzni-modul-pyreg>

[42] ZHENGYU, Jin, Chang FENGMIN, Wang FANLIN, a spol. *Sustainable pyrolytic sludge-char preparation on improvement of closed-loop sewage sludge treatment: Characterization and combined in-situ application*. Chemosphere. Svazek 184, strana 1043-1053. [online]. 2017. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.029>

- [43] STREIT, Angélica F.M., Gabriela C. COLLAZZO, Susanne P. DRUZIAN, Rodrigo S. VERDI, a spol. *Adsorption of ibuprofen, Ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the bevare industry*. Chemosphere. Svazek 262. [online]. 2021. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>
- [44] STREIT, Angélica F.M., Leticia N. CÔRTEZ, Susanne P. DRUZIAN, a spol. *Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solution*. Science of The Total Environment. Svazek 660, strana 277-287. [online]. 2019. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>
- [45] *Iontová výměna*. Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách (BREF). Česká republika. Strana 261-264. [online]. [cit. 2021-04-24]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/referencni-dokumenty-o-nejlepsich-dostupnych-technikach-bref--143226/>
- [46] MARHOL, Milan. *Měníče iontů v chemii a radiochemii: Jejich vlastnosti a využití v analytické chemii a radiochemii*. Praha: Academia. 1. vyd., 1976. 433s
- [47] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTÍNKOVÁ. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. Česká republika. Užité vzor CZ20120359A. 2013. Praha. Úřad průmyslového vlastnictví.
- [48] ŠIMEK, Miroslav, Petr MIKULÁŠEK, Petr KALENDA a Tomáš WEIDLICH. *Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water*. Chemical Papers. 2016 70(4), 470-476. ISSN: 1336-9075.
- [49] WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora, BARTOŠ, Michal, ČERMÁK, Jiří. *Způsob odstranění halogenovaných organických kyselin z vod*. CZ Patent 308220B6. 2020, Univerzita Pardubice: Úřad průmyslového vlastnictví
- [50] RICHTER, Miroslav a Otakar SÖHNEL. *Průmyslové technologie III - Stroje a zařízení chemického průmyslu*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem. 2013. ISBN 978-80-7414-472-1
- [51] KAMENICKÁ, Barbora a Tomáš WEIDLICH. *Aplikace kvartérních amoniových solí v intenzifikaci procesu sorpce chlorovaných kyselých barviv v adsorpčních kolonách*. SVK. Bratislava. [online]. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/74647>

- [52] KAMENICKÁ, Barbora. *Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z odpadních vod*. Pardubice, 2018. 172s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.
- [53] KAMENICKÁ, Barbora, Andrea BARTÁŠKOVÁ, Ivan ŠVANCARA a Tomáš WEIDLICH. Applicability of voltammetric determination of diclofenac at carbon paste electrodes to the analysis of aqueous solutions purified by adsorption and/or ionic liquid-based ion exchange. *Monatsh Chem*. Svazek 150. strana 429–437. [online]. 2019. [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00706-019-2354-8>
- [54] FOO, Keng Yuen a Bassim H. HAMEED. Insights into modeling of adsorption isotherms systems. *Chemical Engineering Journal*. Svazek 156, strana 2-10. [online]. 2010. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [55] Aktivní uhlí Silcarbon CW20 – Technická specifikace. CHEMAP. [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: [http://www.chemap.cz/wp-content/uploads/Silcarbon\\_CW20\\_ts.pdf](http://www.chemap.cz/wp-content/uploads/Silcarbon_CW20_ts.pdf)

## **Příloha**

<b>Příloha A</b> - Specifikace aktivního uhlí Silcarbon CW20 [55] .....	105
<b>Příloha B</b> - Specifikace biocharu UCHP (Ústav chemických procesů AV ČR).....	106
<b>Příloha C</b> - Specifikace kalu z ČOV a sludgecharu (Ústav chemických procesů AV ČR)...	107
<b>Příloha D</b> - <i>In situ</i> impregnace GAC pomocí 50% aq. BKC .....	109
<b>Příloha E</b> - Sorpce FFA na uhlíkaté sorbenty v kulatých baňkách na nástavci Starfish .....	110



**Příloha A - Specifikace aktivního uhlí Silcarbon CW20 [55]**

<b>Vlastnost, veličina</b>	<b>Jednotka</b>
Vzhled	jemný černý prach
Velikost částic /DIN 19 603	cca 90 % < 45 µm
Obsah vody při balení /ASTM D 2867/	max. 10 %
Obsah popelu /ASTM D 2866/	max. 8 %
Jodové číslo / AWWA B 600/	min. 900 mg/g
Obsah olova /DAB 10/	< 10 ppm
Sírníky /DAB 10/	nepřítomné
Hodnota pH /CEFIC/	3 - 6
Spotřeba metylénové modři/CEFIC/	> 25 g/100 g
Odbarvovací mohutnost/ČSN 66 8420/	> 30 %
Adsorpce fenazonu /DAB10/	> 35 %
Specifický povrch BET /DIN 66 132/	cca 1300 m <sup>2</sup> /g
Odbarvovací faktor /Metodika Silcarbon/	0,8 - 1

**Příloha B - Specifikace biocharu UCHP (Ústav chemických procesů AV ČR)**

Vlastnost, veličina - biochar	Jednotka
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>	0.0890
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 PAH <sub>16</sub> (mg/kg)	Méně než 0.5
Obsah vody (wt. %)	1.18

**Příloha C - Specifikace kalu z ČOV a sludgecharu (Ústav chemických procesů AV ČR)**

Vlastnost, veličina	Jednotka	Suchý čistírenský kal (SČK)	Sludgechar (Kalouhel)
		Datum odběru:	07.10.2020
síto > 6,3 mm	%	13,6	0,8
síto 2,0–6,3 mm	%	65,0	56,6
síto 1,0–2,0 mm	%	17,3	30,9
síto < 1,0	%	4,2	11,7
sypná hmotnost	g·dm <sup>-3</sup>	531	578
podíl prachové frakce pod 1 mm	%	4,2	11,7
podíl prachové frakce pod 0,5 mm	%	1,1	4,1
specifický povrch, $S_{BET}$	m <sup>2</sup> /g	1,6	15,2
pH (1:10, 1h)	–	8,26	8,00
vodivost, EC (1:10, 1h)	μS·cm <sup>-1</sup>	721	470
vlhkost, W	% hm.	13,3	17,7
popel, A <sup>d</sup>	% hm.	40,3	70,5
prchavá hořlavina, V <sup>d</sup>	% hm.	50,1	10,0
spalné teplo, Q <sub>s</sub> <sup>d</sup>	MJ·kg <sup>-1</sup>	14,3	9,1
výhřevnost, Q <sub>i</sub> <sup>d</sup>	MJ·kg <sup>-1</sup>	13,3	8,9
obsah uhlíku, C <sup>d</sup>	% hm.	32,3	24,5
obsah vodíku, H <sup>d</sup>	% hm.	4,4	0,8
obsah dusíku, N <sup>d</sup>	% hm.	3,9	2,3
obsah kyslíku, O <sup>d</sup>	% hm.	18,4	1,2
obsah celkové síry, S1 <sup>d</sup>	% hm.	0,8	0,8
H/C	-	1,62	0,40
O/C	-	0,43	0,04
Suma 12 PAH	mg·kg <sup>-1</sup>	6,8	< 0,5
Suma 16 PAH	mg·kg <sup>-1</sup>	6,8	< 0,5
AOX	mg·kg <sup>-1</sup>	443	165
Cl <sup>-</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	870	1010
P	mg·kg <sup>-1</sup>	21400	39400
K	mg·kg <sup>-1</sup>	1550	2860
Na	mg·kg <sup>-1</sup>	670	1070
Ca	mg·kg <sup>-1</sup>	29500	47200
Mg	mg·kg <sup>-1</sup>	6200	10800
As	mg·kg <sup>-1</sup>	5,06	4,01
Cd	mg·kg <sup>-1</sup>	1,48	2,16
Cr	mg·kg <sup>-1</sup>	49,2	78,3
Cr <sup>VI</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,10	<0,10
Cu	mg·kg <sup>-1</sup>	279	503
Hg	mg·kg <sup>-1</sup>	1,62	0,009

Vlastnost, veličina	Jednotka	Suchý čistírenský kal (SČK)	Sludgechar (Kalouhel)
Ni	mg·kg <sup>-1</sup>	20,5	21,7
Pb	mg·kg <sup>-1</sup>	42,2	62,9
Zn	mg·kg <sup>-1</sup>	1030	1680
Tl	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,1	<0,1
Fe	mg·kg <sup>-1</sup>	30900	50800
Al	mg·kg <sup>-1</sup>	8080	16400
Sb	mg·kg <sup>-1</sup>	42,5	72,2
Co	mg·kg <sup>-1</sup>	4,32	6,35
Mn	mg·kg <sup>-1</sup>	298	513
V	mg·kg <sup>-1</sup>	38,9	48,4
naftalen	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,05	<0,05
acenaftnen	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,05	<0,05
acenaftylen	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,20	<0,20
fluoren	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,05	<0,05
fenanthren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,91	<0,05
anthracen	mg·kg <sup>-1</sup>	0,08	<0,05
fluoranthren	mg·kg <sup>-1</sup>	1,13	<0,05
pyren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,99	<0,10
benzo(a)anthracen	mg·kg <sup>-1</sup>	0,66	<0,05
chrysen	mg·kg <sup>-1</sup>	0,66	<0,05
benzo(b)fluoranthren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,56	<0,05
benzo(k)fluoranthren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,28	<0,02
benzo(a)pyren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,50	<0,05
benzo(g,h,i)perylene	mg·kg <sup>-1</sup>	0,50	<0,10
dibenzo(a,h)anthracen	mg·kg <sup>-1</sup>	<0,10	<0,10
indeno(1,2,3-c,d)pyren	mg·kg <sup>-1</sup>	0,49	<0,10

**Příloha D - *In situ* impregnace GAC pomocí 50% aq. BKC**



**Příloha E - Sorpce FFA na uhlíkaté sorbenty v kulatých baňkách na nástavci Starfish**

