



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Biochary jako účinné sorbenty pro odstranění polutantů.**

Spáčilová, Markéta  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-508477>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 11.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

## BIOCHARY JAKO ÚČINNÉ SORBENTY PRO ODSTRANĚNÍ POLUTANTŮ

Spáčilová M.\* , Křeččíková S., Čárský M., Soukup K., Šolcová O.

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1/135, Praha 6, 165 02, tel.: + 420 220 390 280

\*autor pro korespondenci, email: spacilova.marketa@icpf.cas.cz

### ABSTRAKT

Kontaminanty ve vodách, jako různá léčiva, detergenty, či mikroplasty zůstávají stálým problémem současnosti. Jednou z účinných metod odstranění je sorpce za využití různých aktivních sorbentů např. biocharů. V rámci studie byly testovány čtyři sorbenty, tři biochary připravené z odpadní rostlinné biomasy (slunečnicové slupky, mořské makrořasy a mikrořasy) a komerční aktivní uhlí - Supersorbon. Účinnost sorbentů byla testována při odstranění diklofenaku (léčivé látky) a triklosanu (desinfekční prostředek). Pro testování byla zvolena koncentrace (1 ppm) odpovídající běžně se vyskytující koncentracím. Na základě výsledku bylo zjištěno, že všechny připravené sorbenty jsou srovnatelně účinné s aktivním uhlím a díky jejich nižší ceně i ekonomicky výhodné.

### KLÍČOVÁ SLOVA

Biochar; diklofenak; odpadní biomasa; polutanty ve vodách; sorpce; triklosan

### 1. ÚVOD

Růst populace, vyšší míra urbanizace a zvyšující se spotřeba léčivých látek každoročně narůstá s čímž úzce souvisí i zvyšující se přítomnost kontaminantů ve vodách (Boyabati s kol., 2019, Chaturvedi a kol. 2020). Ve většině případů se jedná o nízké koncentrace látek, ale může docházet k jejich kumulaci, ať už v životním prostředí či následně v drobných organismech.

Odbourání těchto látek v čističkách odpadních vod bývá někdy velice obtížné, a také ne zcela účinné (Tröger a kol., 2020). Z toho plyne, že může v některých případech docházet k jejich průchodu čističkami odpadních vod, a tím se dostávají do vodních toků. V současné době je kladen důraz na efektivní a zejména ekonomicky přijatelné metody, které by zajistily odstranění těchto polutantů z vod. Jednou z možností odstranění těchto nežádoucích látek je pomocí UV záření, ovšem tento způsob je velice nákladný a mohou při něm vznikat i různé toxické meziprodukty (Fan a kol., 2020, Diniz a kol., 2015). Dalším možným způsobem je odstranění pomocí sorpce na sorbenty různého původu (Naga a kol., 2019). Jedním z nejpoužívanějších sorbentů je aktivované (aktivní) uhlí, přičemž cena výroby je zvýšena krokem jeho aktivace. Ekonomicky přijatelnější je tedy použití sorbentů, které není potřeba aktivovat, a mezi které patří biochary. Biochar lze získat tepelným rozkladem organického materiálu, například dřevní nebo rostlinné biomasy (Song a kol., 2020, Dai a kol., 2020), ale i hnoje (Zhang a kol., 2019), či digestátu ze zemědělského průmyslu (Liu a kol., 2020).

Teplota pyrolýzy se pohybuje v rozmezí od 300 °C do 800 °C v závislosti na aplikaci připravovaného biouhle (Khan a kol., 2020, Wang a kol., 2020, Zeng a kol., 2021).

Použití biocharu jako sorbentu se tedy nabízí jako cenově přijatelnější možnost pro odstranění polutantů z vod, avšak záleží i na účinnosti procesu odstranění, kterému je věnována experimentální část této práce.

## 2. MATERIÁL A METODY

### Použité materiály

Pro experimenty byly použity následující látky: sodná sůl diklofenaku (analytický standard,  $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ , CAS: 15307-79-6, Sigma-Aldrich s.r.o.); triklosan (certifikovaný referenční materiál,  $C_{12}H_7Cl_3O_2$ , CAS: 3380-34-5, Sigma-Aldrich s.r.o.); připravené sorbenty na bázi biouhle: biochar připravený z makrořas, mikrořas a ze slupek semen slunečnice; komerčně dostupný sorbent: Supersorbon (Degussa, Německo). Charakterizace jednotlivých sorbentů je uvedena v kapitole 3. Výsledky a diskuze.

### Příprava sorbentů z odpadní rostlinné biomasy

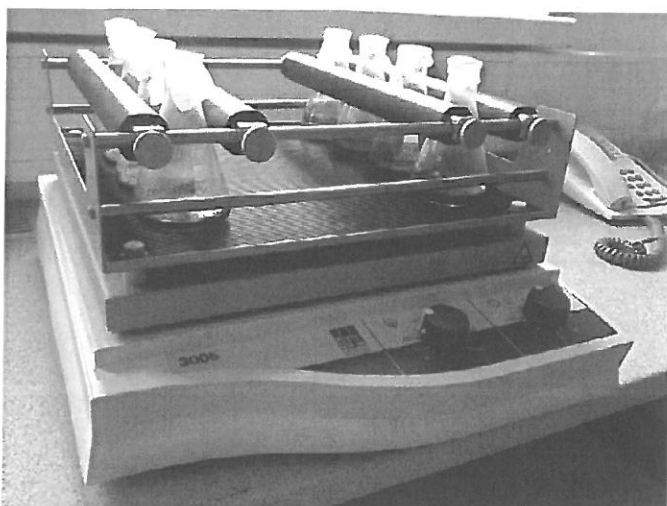
Pro přípravu sorbentů byly zúžitkovány zbytky z rostlinného průmyslu, konkrétně mořská řasa *Ecklonia Maxima* (makroskopická řasa z jižního Atlantiku o délce až 8 m), sladkovodní řasa *Chlorella Vulgaris* (jednobuněčná zelená mikrořasa o velikosti 2 – 10  $\mu m$ ) a slupky ze slunečnicových semen *Helianthus*. Získaná odpadní rostlinná biomasa byla promyta, vysušena a rozemleta na částice o velikosti do 3 mm. Takto připravený materiál byl za různých teplot (300 – 800 °C) zpracován ve vysokoteplotní peci určené ke karbonizaci a aktivaci biomasy.

### Charakterizace použitých sorbentů

Texturní charakteristiky ( $S_{BET}$ ,  $S_{meso}$ ,  $V_{micro}$  a distribuce velikosti pórů) použitých připravených i komerčních sorbentů byly stanoveny pomocí fyzikální adsorpce dusíku při teplotě 77 K na přístroji ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Dále byly z adsorpčně-desorpčních isoterem, pomocí modifikované rovnice BET (Schneider, 1995) a metody t-plot s využitím standardní isotermy Leclux-Pirard (Schneider a kol., 2008), stanoveny specifické povrchy mesopórů a objemy mikropórů.

### Sorpční experimenty

Sorpční experimenty byly provedeny ve vsádkovém uspořádání v Erlenmayerových baňkách (Obr. 1). Koncentrace reakčních roztoků testovaných látek, diklofenaku a triklosanu, byla 1 mg/l. Pro tyto reakce bylo použito 100 ml reakčního roztoku na které připadal 1 g sorbentu. Míchání bylo zajištěno orbitální třepačkou GFL 3005, rychlost třepání byla 300 otáček/min. Vzorkování bylo provedeno v časech: 0 min, 0,5 min, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min a 20 min, aby byl zachycen průběh sorpčních reakcí. Byla testována rychlost úbytku výchozí koncentrace testovaných látek a efektivita jejich odstranění.



Obr. 1. Vsádkové reaktory pro sorpční reakce na orbitální třepačce

### Analýza vzorků

Analýzy kontaminantů byly prováděny na systému LC/MS sestávajícím z UHPLC chromatografické stanice Dionex Ultimate 3000 (Thermo Fischer Scientific, USA) a hmotnostního spektrometru Q-TOF s ultravysokým rozlišením a přesným stanovením molekulové hmotnosti (HRAM) Q-TOF Impact II (Bruker Daltonik, Německo).

## 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

### Příprava a charakterizace použitých sorbentů

Ze zbytků z odpadní rostlinné biomasy bylo za různých podmínek pyrolýzy připraveno několik sorbentů o různých texturních vlastnostech. Aby byl zajištěn vznik biouhle s porézní strukturou musela být teplota pyrolýzy větší než 500 °C. Na základě získaných texturních charakteristik bylo vybráno několik sorbentů, které byly následně testovány pro odbourání polutantů z odpadních vod. Charakteristiky použitých sorbentů jsou sumarizovány v tabulce (Tab. 1), kde jsou uvedeny i texturní vlastnosti komerčně dostupného sorbentu Supersorbonu.

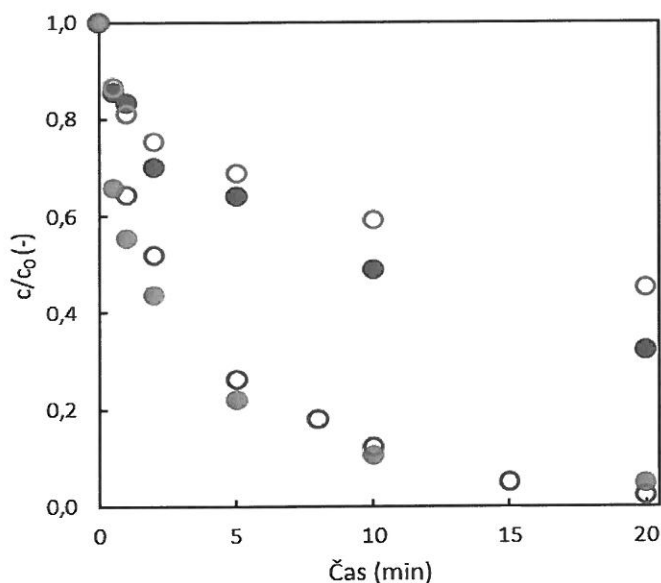
Tab. 1. Přehled texturních charakteristik u použitých sorbentů

Sorbent		$S_{BET}$	$S_{meso}$	$V_{micro}$
Původ	Název	( $m^2/g$ )	( $m^2/g$ )	( $mm^3_{liq}/g$ )
Připravené	Mikrořasy	312	142	90
	Makrořasy	123	28	46
	Slunečnice	243	74	87
Komerční	Supersorbon	1258	249	571

Ze získaných výsledků lze vyvodit, že připravené sorbenty mají několikanásobně nižší hodnoty  $S_{BET}$  a  $V_{micro}$  v porovnání s komerčně dostupným sorbentem. Ovšem v případě  $S_{meso}$  lze říci, že biochar připravený z řas se svou hodnotou 142  $m^2/g$  přibližuje k hodnotě komerčního sorbentu Supersorbonu (249  $m^2/g$ ). Nicméně nezáleží jen na hodnotách texturních charakteristik, ale také na afinitě substrátu k danému sorbentu, což bylo testováno v rámci sorpčních experimentů.

### Sorpční experimenty

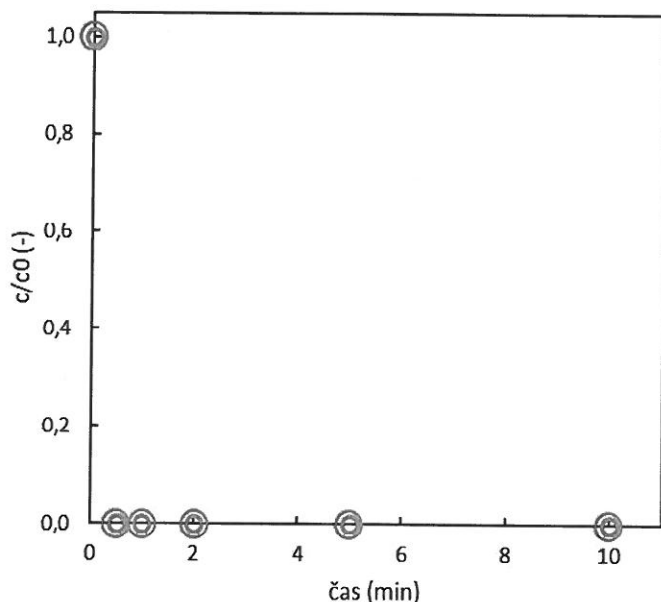
V rámci sorpčních testů byla testována rychlost a efektivita odstranění dvou léčivých látek diklofenaku a triklosanu za použití připravených sorbentů a v porovnání s komerčně dostupným sorbentem. Na grafu (Obr. 2) jsou shrnuty výsledky týkající se odstraněním diklofenaku.



**Obr. 2.** Odstranění diklofenaku za pomoci sorpce na vybrané sorbenty ● biochar připravený z makrořas; ○ biochar připravený ze slupek slunečnicových semen; ● biochar připravený z mikrořas; ○ Supersorbon

Z tohoto grafu vyplývá, že adsorpce probíhala ve všech testovaných případech velice ochotně (Obr. 2). Při porovnání připravených sorbentů bylo nejlepších výsledků dosaženo v případě použití biocharu připraveného z mikrořas *Chlorella Vulgaris* ( $S_{BET}$  312 m<sup>2</sup>/g,  $V_{mikro}$  90 mm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g). Pomocí tohoto sorbentu bylo během 20 minut odstraněno téměř veškeré množství (96 %) diklofenaku a z hlediska rychlosti (20 min) a efektivy odstranění (98 %) ho lze srovnat s komerčně dostupným sorbentem Supersorbonem ( $S_{BET}$  1258 m<sup>2</sup>/g,  $V_{mikro}$  571 mm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g). Při použití sorbentu připraveného z mořské makrořasy *Ecklonia Maxima* ( $S_{BET}$  123 m<sup>2</sup>/g,  $V_{mikro}$  46 mm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g) bylo po 20 minutách dosaženo 68% úbytku a při použití sorbentu připraveného ze slupek semen slunečnice byla adsorpce i navzdory vyšším hodnotám  $S_{BET}$  (243 m<sup>2</sup>/g) a  $V_{mikro}$  (87 mm<sup>3</sup><sub>liq</sub>/g) pomalejší a po 20 minutách bylo dosaženo 55% úbytku koncentrace diklofenaku v roztoku. Ovšem z průběhů sorpčních křivek se dá předpokládat, že při navýšení reakčního času by i v těchto případech došlo k úplné sorpci diklofenaku na použité sorbenty.

Z testovaných sorbentů byl na základě výsledků (viz. výše) vybrán ten s nejvyšší účinností (biochar připravený z mikrořas), který byl následně testován pro odstranění další látky, triklosanu. Výsledky těchto sorpčních reakcí jsou zobrazeny na grafu (Obr. 3).



**Obr. 3.** Odstranění triklosanu za pomoci sorpce na vybrané sorbenty o biochar připravený z mikrořas a o Supersorbon

V grafu (Obr. 3) je zřejmý prudký pokles koncentrace triklosanu při aplikaci obou sorbentů, biocharu z mikrořas a Supersorbonu. Sorpce triklosanu na vybrané sorbenty probíhala velice ochotně a v průběhu 30 sekund došlo k jeho úplnému odstranění z reakčního roztoku. Z těchto výsledků vyplývá, že sorbent připravený z odpadní řasové biomasy (*Chlorella Vulgaris*) je stejně účinný jako komerčně dostupný sorbent, aktivní uhlí Supersorbon.

#### 4. ZÁVĚRY

V rámci práce byla testována možnost aplikace připravených sorbentů z odpadní rostlinné biomasy ve formě biouhle na odstranění vybraných polutantů z odpadních vod.

Z dosažených výsledků vyplývá, že všechny tři připravené sorbenty (biochar připravený z makrořas, mikrořas a slupek ze semen slunečnice) vykazují dobré adsorpční vlastnosti a afinitu k diklofenaku, které jsou srovnatelné i s komerčně dostupným sorbentem, aktivním uhlí Supersorbonem. Nejlepších výsledků bylo dosaženo za použití biocharu připraveného z mikrořas, kde bylo po 20 minutách dosaženo 96% úbytku koncentrace diklofenaku, a proto bylo na tomto sorbentu testováno i odstranění triklosanu, ke kterému došlo ještě rychleji, a to již během 30 sekund (100% odstranění).

Na základě těchto výsledků je možné konstatovat, že připravené biochary ze zbytkové rostlinné biomasy mají srovnatelnou sorpční aktivitu s komerčním aktivním uhlím a mohly by být využity jako aktivní sorbenty s nízkou cenou vylepšující ekonomiku celého procesu.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za finanční podpory Technologické agentury České republiky v rámci projektu BIOCIRTECH - Biorafinace jako oběhové technologie (TN01000048).

**SEZNAM LITERATURY**

- Boyabati O., Nasiry J., Zhou Y. (2019). Crop planning in sustainable agriculture: dynamic farmland allocation in the presence of crop rotation benefits. *Management Science*, 65 (5), p. 2060-2076.
- Dai J., Meng X., Zhang Y., Huang Y. (2020). Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water. *Bioresource Technology*, 311, p. 123455.
- Diniz M.S., Salgado R., Pereira V.J., Carvalho G., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P. (2015). Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (*Danio rerio*). *Science of The Total Environment*, 505, p. 282-289.
- Fan L., Huang Y., Huang T., Zhao K., Zhang Y., Li Ch., Zhao Y.H. (2020). Photolysis and photo-induced toxicity of pyraclostrobin to *Vibrio fischeri*: Pathway and toxic mechanism. *Aquatic Toxicology*, 220.
- Chaturvedi P., Shukla P., Giri B.S., Chowdhary P., Chandra R., Gupta, Pandey A. (2020). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: a review on emerging contaminants. *Environmental Research*, 194.
- Khan N., Chowdhary P., Ahmad A., Giri B.S., Chaturvedi P. (2020). Hydrothermal liquefaction of rice husk and cow dung in Mixed-Bed-Rotating Pyrolyzer and application of biochar for dye removal. *Bioresources Technology*, 309.
- Liu J., Huang S., Chen K., Wang T., Mei M., Li, J. (2020). Preparation of biochar from food waste digestate: Pyrolysis behavior and product properties. *Bioresource Technology*, 302.
- Naga A.O.A.E., Sied M.E., Shaban S.A., Kady F.Y.E. (2019). Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 285, p. 9-19.
- Schneider P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A*, 129, p. 157-165.
- Schneider P., Hudec P., Solcova O. (2008). Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, p. 491 -496.
- Song Y., Chen S., You N., Fan H., Sun L. (2020). Nanocomposites of zero-valent Iron@Activated carbon derived from corn stalk for adsorptive removal of tetracycline antibiotics. *Chemosphere*, 255, p. 126917.
- Tröger R., Köhler S.J., Franke V., Bergstedt O., Wiberg K. (2020). A case study of organic micropollutants in a major Swedish water source – Removal efficiency in seven drinking water treatment plants and influence of operational age of granulated active carbon filters. *Science of The Total Environment*, 706.
- Wang H., Xu J., Sheng L. (2020) Preparation of straw biochar and application of constructed wetland in China: A review. *Journal of Cleaner Production*, 273.
- Zeng B., Xu W., Khan S.B., Wang Y., Zhang J., Yang J., Su X., Lin Z. (2021). Preparation of sludge biochar rich in carboxyl/hydroxyl groups by quenching process and its excellent adsorption performance for Cr(VI). *Chemosphere*, 285.
- Zhang P., Cao Y.Li,Y., Han L. (2019). Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 285, p. 121348