



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Ústav integrovanej bezpečnosti

Ing. Veronika Kvorková

Autoreferát dizertačnej práce

**Hodnotenie vplyvu fyzikálno-chemických podmienok na priebeh adsorpcie organických látok
alternatívnymi adsorbentmi**

na získanie akademického titulu doktor
(„philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)

v doktorandskom študijnom programe 3965V02 Integrovaná bezpečnosť

v študijnom odbore 9205 bezpečnostné vedy

Forma štúdia denná

Miesto a dátum Trnava, 31.05.2023



**Dizertačná práca bola vypracovaná na Ústave integrovanej bezpečnosti,
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave**

Predkladateľ: Ing. Veronika Kvorková
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Ústav integrovanej bezpečnosti
Ulica Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Školiteľ: prof. Ing. Maroš Soldán, PhD.
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Ústav integrovanej bezpečnosti
Ulica Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Oponenti:

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňa **o****h.**

na

.....
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
dekan fakulty

OBSAH

ÚVOD	3
1 PREHLAD O SÚČASNOM STAVE PROBLEMATIKY	5
2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	6
3 VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA	7
3.1 Charakterizácia biochars.....	9
3.2 Adsorpcia vybraných kontaminantov a stanovenie sorpčných závislostí	10
3.3 Stanovenie kinetických závislostí	11
3.4 Stanovenie adsorpčných izoteriem.....	13
3.5 Porovnanie sorpčného potenciálu jednotlivých adsorbentov.....	14
3.6 Vplyv fyzikálno-chemických podmienok na priebeh adsorpcie	15
3.7 Modifikácia biochars	18
3.8 Desorpcia/regenerácia biochars	19
4 PRÍNOS PRE VEDU, PRAX A PEDAGOGIKU	20
ZÁVER	21
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	24
ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI AUTORA	27

ÚVOD

Kontaminácia pesticídmi patrí k celosvetovým problémom, pretože pri dlhodobej expozícii môže negatívne ovplyvňovať ekosystémy najmä ohrozaním zdravia ľudí, zvierat, a rastlín. Pesticídom je akákoľvek účinná látka alebo jej zmes použitá na potlačenie nežiadúcich organizmov alebo škodcov, najmä burín, hmyzu, húb, baktérií a hlodavcov (Cassou, 2018).

Na trhu existuje široká škála aktívnych zložiek pesticídov, z ktorých je celosvetovo zaregistrovaných viac ako 1200 (Van de Merwe a kol., 2018). Triazíny tvoria jednu z najdôležitejších skupín herbicídov (prípravky na ničenie burín), ktorá má široké využitie. Veľký problém spojený s aplikáciou triazínov je ich nízka biodegradabilita a tiež dlhé

pretrvávajúce vo vodnom prostredí ako materských látok, tak aj metabolitov (cca 2 roky) (Ilavský, Barloková, Marton, 2020).

Aplikácia herbicídov sa stala súčasťou technológie pestovania plodín, z tohto dôvodu dnes už nie je možné vylúčiť ich používanie. Preto je potrebné venovať tejto problematike viac pozornosti a postupovať tak, aby sa zdravotné riziko z reziduí a degradačných produktov pre obyvateľstvo znížilo na minimum (Ilavský, Barloková, Marton, 2020). Jedným zo spôsobov ako znížiť ich negatívne účinky a ovplyvniť spotrebu je racionálna aplikácia prípravkov, dobrý technický stav aplikačnej techniky, ale tiež použitie vhodných adsorbentov (Kročková, 2021).

Biochar je sorbent s vysokou sorpčnou schopnosťou látok z kvapalín alebo plynov, špecifickou veľkosťou pórov, dobrou tepelnou vodivosťou a veľkým špecifickým merným povrchom ($300 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Gembalová a kol., 2016). Všeobecne sú produkované procesom suchej karbonizácie, pyrolýzy resp. gasifikácie biomasy. Pyrolýza patrí medzi termické procesy, ktorých cieľom je tepelne pôsobiť na organické látky za účelom prekročenia medze ich chemickej stability (Li a kol., 2013). Týmto procesom je možné zhodnotiť rôznorodé odpadové materiály či opätovne ich využiť a prispieť tak k znižovaniu a hromadeniu odpadu (Frišták a kol., 2018b).

V predkladanej práci sa venujeme sorpcii vybraného kontaminantu na alternatívnych adsorbentoch pripravených pomalou pyrolýzou biomasy a zároveň sledovaniu vplyvu fyzikálno-chemických podmienok na priebeh adsorpcie. Pre experimenty sa vybral – metribuzín ako komerčne dostupný herbicíd na báze triazínov vyskytujúci sa v prípravku BUZZIN, ktorý je určený na ničenie dvojkľúčolistových burín v porastoch zemiakov. Na výrobu biochars sa použila drevná hmota – piliny smreka obyčajného (*Picea abies*), borovice lesnej (*Pinus sylvestris*), buka lesného (*Fagus sylvatica*), duba letného (*Quercus robur*) orecha kráľovského (*Juglans regia*) a jaseňa štíhleho (*Fraxinus excelsior*). Adsorbenty boli vyrobené pri kontrolovaných podmienkach: prietok plynného dusíka (20 ml min^{-1}), zdržná doba 120 minút s teplotným gradientom $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a konečnou teplotou $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Následne sa skúmal vplyv vonkajších podmienok na priebeh adsorpcie (doba kontaktu adsorbátu s adsorbentom, počiatočná koncentrácia roztoku, pH roztoku a množstvo návažky adsorbenta). Cieľom experimentov bolo charakterizovať adsorpčné vlastnosti pripravených adsorbentov, posúdiť možnosti zlepšenia ich adsorpčných schopností vhodnou metódou aktivácie a opätovného využitia.

1 PREHLAD O SÚČASNOM STAVE PROBLEMATIKY

Používanie pesticídov je opodstatnené potrebou zabezpečiť dostatočné množstvo a kvalitu potravín/krmív, pričom zároveň predstavuje jeden z najväčších úmyselných vstupov potenciálne nebezpečných zlúčenín do pôdy, vody, vzduchu a plodín. Aj keď sa pesticídy aplikujú podľa predpisov, iba malé množstvo dosiahne svoje ciele (Hvězdová, 2018). Intisar a kol. (2022) uvádzajú, že vo všeobecnosti dosiahne svoj cieľ len 1 % z aplikovaných pesticídov pričom zvyšných 99 % tak môže vyvolať negatívny vplyv na zložky životného prostredia. Riziká spojené s používaním pesticídov sú rozmanité a zahŕňajú zásahy aj tých organizmov, ktorým pesticíd pôvodne nebol určený. Čo spôsobuje ohrozenie pôdných a vodných organizmov, ale tiež potenciálne ohrozuje ostatné organizmy vrátane človeka prostredníctvom potravinového reťazca (Kročková, 2021).

Triazíny tvoria jednu z najdôležitejších skupín herbicídov, ktorá má široké využitie. Tieto zlúčeniny sa v poľnohospodárstve používajú už viac ako 50 rokov. Obľúbenosť si získali najmä vďaka ich schopnosti pôsobiť ako inhibítory fotosyntetických procesov burín (regulácia buriny v kukurici, pšenici, jačmeni, ciroku, cukrovej trstine atď.), ale uplatnenie našli aj v iných oblastiach, napr. na nepoľnohospodárskej ploche (íhrišká, manipulačné plochy atď.), vo vodnom hospodárstve (ničenie porastov v zavlažovacích kanáloch), lesníctve alebo tam, kde nie je možné vykonať mechanické odstraňovanie burín (koľajové lôžka, dráhové chodníky a plochy železníc, krajnice ciest atď.) (Peng a kol., 2021; Caballero a kol., 2015). Ich vlastnosti akými sú dlhý polčas rozpadu, dobrá rozpustnosť vo vode, vysoká mobilita či vysoká chemická stabilita v pôdach spôsobujú, že sa vo vodných útvaroch často vyskytujú rezíduá, ktoré môžu ohrozovať vodný ekosystém a biodiverzitu (Suo a kol., 2019; Hien Le a kol., 2017). Triazínové herbicídy odolávajú biologickej a chemickej degradácii, klasifikujú sa ako perzistentné organické zlúčeniny. Ich prítomnosť ako aj prítomnosť produktov ich degradácie v životnom prostredí majú nepriaznivé účinky na ľudské zdravie – spôsobuje vrodené chyby či rakovinu (Peng a kol., 2021). Okrem odtoku alebo vylúhovania z poľnohospodárskych pôd sa tieto herbicídy do vodných útvarov môžu dostávať aj nedostatočným čistením odpadových vôd (Suo a kol., 2019; Hien Le a kol., 2017).

Riešením problému so znečistením životného prostredia môže byť využívanie procesu adsorpcie a rôznych adsorpčných materiálov. Avšak používanie týchto materiálov môže byť finančne nákladné. Aj preto sa kladie dôraz na preskúmanie alternatívnych „low-cost“ adsorbentov, ktoré by sa vyznačovali veľkou povrchovou plochou, na ktorú by dokázali

naviazať kontaminanty ohrozujúce prírodné ekosystémy. Medzi alternatívne adsorbenty možno zaradiť biochar, ktorého zdrojom môžu byť rôzne druhy biomasy (Kuppusamy a kol., 2016).

Biochar je výsledným produktom suchej karbonizácie, pyrolýzy resp. gasifikácie biomasy. V závislosti od podmienok zvolených pri príprave sa menia fyzikálne, chemické a mechanické vlastnosti produktu (Frišták, Pipiška, Soja, 2018a). Ako sorbent sa vyznačuje vysokou sorpčnou schopnosťou kvapalných látok alebo plynov, špecifickou veľkosťou pórov, dobrou tepelnou vodivosťou a špecifickým merným povrchom ($300 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Gembalová a kol., 2016).

Vlastnosti použitej vstupnej suroviny pre prípravu biochars sa po pyrolýze prejavia na výsledných fyzikálno-chemických vlastnostiach produktu. Je preto potrebné vziať do úvahy akú vstupnú surovinu zvolíme (Kuppusamy a kol., 2016). Medzi potenciálne vhodné suroviny, ktoré sú pri určitých podmienkach spracovania ideálne pre požadované vlastnosti produktu pyrolýzy zahŕňajú najmä rôzne druhy drevnej biomasy s vysokým obsahom lignínu (napr. škrupiny z orechov, drevené piliny a lesné odpadové materiály atď.) (Demirbas, 2004).

Vo všeobecnosti sa biochar používa na zlepšenie úrodnosti pôdy, zníženie emisií skleníkových plynov a úprave vôd. Vďaka vysokému obsahu organického uhlíka a značnej porézności predstavuje zaujímavé pôdne aditívum, ktoré prispieva k zlepšovaniu úrodnosti pôdy najmä zvýšenou retenciou hnojív (Hussain a kol., 2016). Taktiež má vplyv na priepustnosť vody do pôdy čím prispieva k zvýšeniu fixácie pôdnych živín. Zabezpečuje ukladanie uhlíka v pôde, rieši klimatické zmeny napríklad znížením emisií skleníkových plynov uvoľňujúcich sa do atmosféry a taktiež môže ovplyvňovať osud kontaminantov v životnom prostredí (Zhang a kol., 2019, Ruan a kol., 2019; Tan a kol., 2017). Taktiež sa využíva pri úprave pitnej vody (mikrofiltre, makrofiltre), čistení odpadových vôd (aktívne uhlíkové filtre, pred-preplachovacia prísada) alebo na kompostovanie a úpravu kalu (viazanie amoniaku a amónnych zlúčenín) (Sirotiak, Micháliková, Václavík, 2018).

2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Cieľom dizertačnej práce je adsorpcia vybraného modelového kontaminantu (pesticíd→herbicíd→metribuzín) z vodného roztoku na alternatívnych laboratórne pripravených adsorbentoch. Pre dosiahnutie hlavného cieľa dizertačnej práce bolo potrebné stanoviť a splniť aj čiastkové ciele. Cieľmi práce bolo:

- príprava adsorbentov (biochars) z drevnej biomasy pri teplotách 200, 300, 400 a 500 °C a ich následná charakterizácia (biomasa – sitová analýza, proximatívna analýza; biochar – skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM), metóda BET na určenie špecifického povrchu adsorbentov);
- adsorpcia a sledovanie adsorpčnej účinnosti (spektrofotometrické stanovenie v UV oblasti pri 294 nm), stanovenie kinetických závislostí, stanovenie adsorpčných izoteriem;
- sledovanie vplyvu fyzikálno-chemických podmienok na adsorpčný proces (čas kontaktu adsorbenta s adsorbátom, počiatočná koncentrácia modelového kontaminantu, pH roztoku modelového kontaminantu, množstvo návažku adsorbenta);
- posúdenie možnosti zlepšenia adsorpčnej účinnosti biochars použitím vhodného postupu aktivácie (chemická aktivácia – kyselinou/zásadou, magnetizácia biochars);
- posúdenie možnosti opätovného použitia adsorbentov použitím vhodnej metódy regenerácie (desorpcia/regenerácia adsorbentov).

3 VÝSLEDKY PRÁCE A DISKUSIA

V rámci experimentov pre prípravu biochars boli experimenty rozdelené na dve časti.

Experiment 1

Na výrobu biochars bola použitá drevná hmota – smreka obyčajného vzhľadom k tomu, že je ekonomicky výhodnou drevinou a najrozšírenejším stromom na Slovensku (Ružek, Brisuda, Nevřelová, 2020). Vzorok dreva boli odobraté zo zoľatého kmeňa stromu, z ktorého sme v určitých pravidelných vzdialenostiach vyrezali kruhové výrezy. Z výrezov boli následne pomocou ručnej píly vypilované piliny.

Adsorbenty boli vyrobené pomalou pyrolýzou smreka obyčajného pri rôznej teplote (200, 300, 400 a 500 °C) a kontrolovaných podmienkach. V experimente 1 bolo cieľom na základe výsledkov BET určiť konečnú teplotu termického spracovania (pyrolýzy), pri ktorej biochars vykazuje najlepšie adsorpčné vlastnosti.

Qiu a kol. (2022) hodnotili vplyv veľkosti častíc na adsorpčnú kapacitu rôznych adsorbentov. Zistili, že adsorpčná kapacita sa výrazne zvyšuje s klesajúcou veľkosťou častíc. Zníženie veľkosti častíc biochars môže zvýšiť plochu povrchu adsorbenta, vykazovať veľký počet aktívnych voľných miest a zlepšiť rýchlosť a kapacitu adsorpcie. Vzorok drevnej biomasy (piliny) sme preto pred pyrolýzou podvrhli a podrobili sitovej analýze na získanie jednotnej frakcie častíc biomasy (priemer ôk sita 1,00 a 1,60 mm).

Na popis a charakterizáciu biomasy smreka obyčajného (*experiment 1*) sme použili *hmotnostný výťažok*, ktorý vyjadruje pomer hmotnosti produktu karbonizácie k hmotnosti vstupnej biomasy čím opisuje, koľko z pôvodnej hmotnosti zostáva v tuhom zvyšku po pyrolýze. Hmotnostný výťažok s narastajúcou teplotou klesal nasledovne: 91,87 % (200 °C) > 88,40 % (300 °C) > 78,49 % (400 °C) > 72,97 % (500 °C). Nižšia tepelná stabilita hemicelulózy a celulózy vedie k skoršej tepelnej degradácii, preto je na dosiahnutie vysokého výťažku vhodnejšie pyrolyzovať biomasu s vyšším obsahom lignínu. Pri teplotách 200 až 300 °C dochádza počas pyrolýzy k rozkladu hemicelulózy a strmší priebeh krivky v rozmedzí teplôt od 300 do 400 °C poukazuje na rozklad celulózy v biomase (Yang a kol., 2007).

Postup prípravy biochar: Do porcelánových kelímkov 3/60 bolo navážených približne 6,00 g smrekových pilín, ktoré boli predtým sušené v sušiarňi pri teplote 100 °C ± 5 °C po dobu 48 hodín. Piliny boli následne upravované pomocou pomalej pyrolýzy v muflovej pri rôznej teplote (200, 300, 400 a 500 °C) s teplotným gradientom 10 °C min⁻¹ v prostredí plynného dusíka s prietokom 20 ml min⁻¹ a zdržnou dobou 120 minút. Po pyrolýze sme vzorky nechali vychladnúť v exsíkátore. Pripravené vzorky boli skladované v tmavých uzavretých nádobách pri laboratórnej teplote. Vzorky pyrolyzovanej biomasy sme označili na základe použitej teploty.

Experiment 2

Príprava biochars bola realizovaná obdobným postupom ako v experimente 1, avšak v *experimente 2* boli biochars pripravené pri jednej z teplôt 200, 300, 400 alebo 500 °C na základe výsledkov experimentu 1. Vzorky drevnej biomasy sme po pyrolýze označili nasledovne: smrek obyčajný (BC_SMR), borovica lesná (BC_BRV), buk lesný (BC_BUK), dub letný (BC_DUB), orech kráľovský (BC_ORCH), jaseň štíhly (BC_JSN).

Charakterizácia biomasy

Hmotnostný výťažok pyrolyzovanej biomasy predstavoval v priemere 72 až 78 %. Najnižšiu výťažnosť dosiahla vzorka dubových pilín, naopak najvyššiu vzorka bukových pilín.

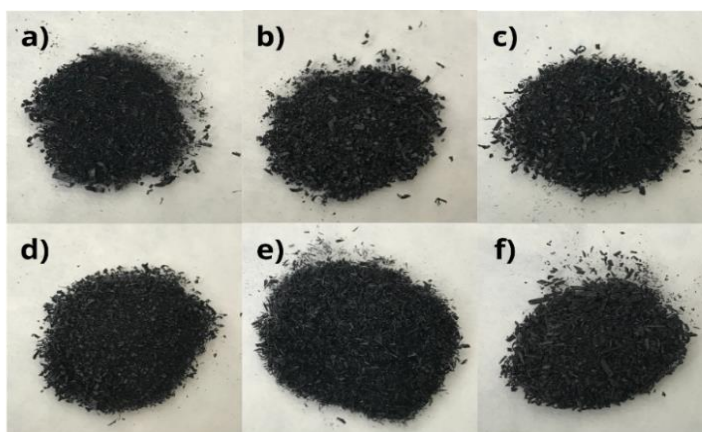
Proximatívna analýza jednotlivých vzoriek biomasy vykazuje obsah fixovaného uhlíka 12,70 – 16,74 %. Prchavé látky predstavujú 83,02 – 86,87 %. Podiel popola dosiahol hodnoty približne od 0,05 % do 0,78 %.

3.1 Charakterizácia biochars

Na charakterizáciu adsorbentov z experimentu 1 bola použitá metóda BET (Brunauer, Emmett, Teller) na určenie špecifického povrchu adsorbentov. Na stanovenie bol použitý analyzátor adsorpcie dusíka NOVA 2200e (vysokorýchlostný analyzátor sorpcie plynu Quantachrome Instruments na Chemickej fakulte VUT v Brne). Získané údaje boli spracované softvérom NovaWin a špecifický povrch bol vypočítaný viacbodovou metódou a metódou BET. Na základe výsledkov z použitej metódy sme zhodnotili, že najlepšie vlastnosti pre procesy adsorpcie vykazovala vzorka biochar pri teplote 500 °C s veľkosťou merného povrchu 494,285 m² g⁻¹.

Experiment 2

Na začiatku sme analyzovali fyzikálno-chemické vlastnosti pripravených adsorbentov (obrázok 1).



Obrázok 1 Pripravené vzorky biochars a) BC_BRV b) BC_SMR c) BC_BUK d) BC_DUB e) BC_ORCH f) BC_JSN

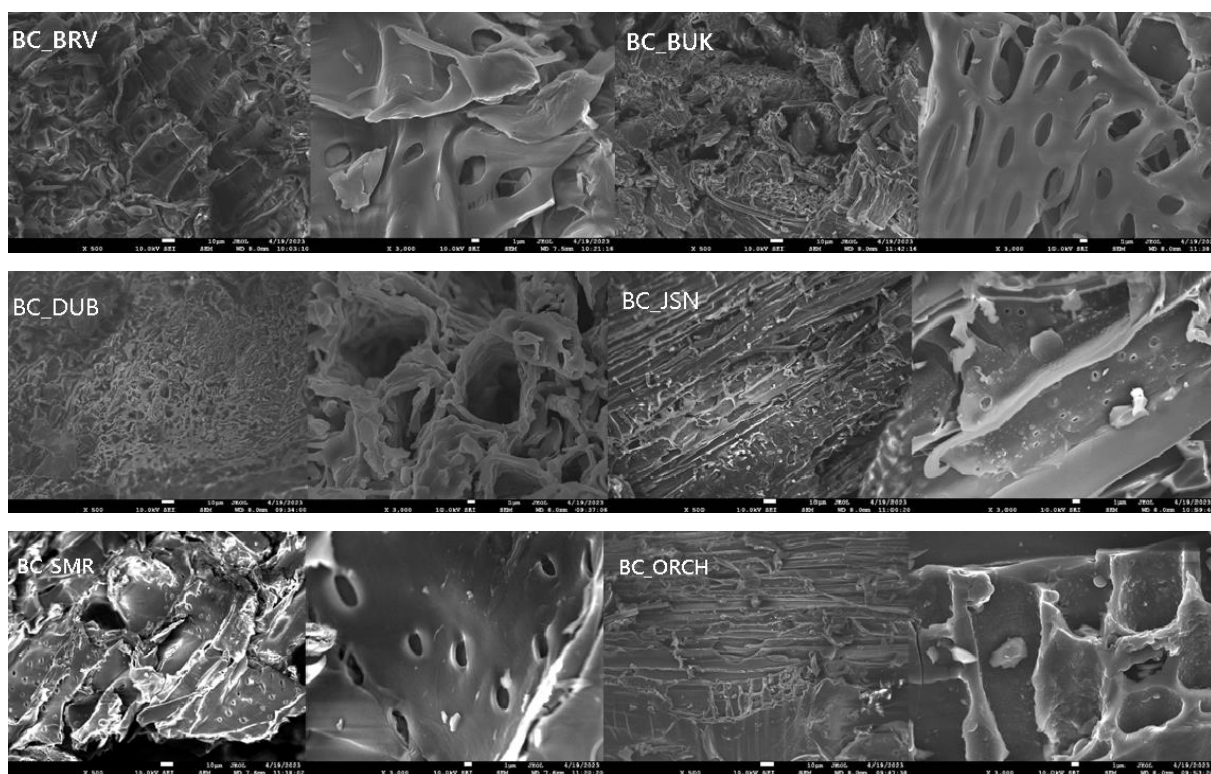
pH biochar je dôležitou charakteristikou ovplyvňujúcou jeho kvalitu. Na výslednú hodnotu pH má okrem stupňa karbonizácie vplyv aj obsah anorganických minerálov v biochars. Dôvodom zmeny pH je zloženie a chemické vlastnosti jednotlivých druhov drevín. Vzorky biochars z ihličnatých stromov majú preto tendenciu mať nižšie pH v porovnaní s biochars z listnatých stromov, ktoré majú neutrálnu alebo mierne kyslú povahu (Ahmed, Hameed, 2020; Qiu a kol. 2022) čo sa potvrdilo po nameraní pH pripravených adsorbentov (tabuľka 1).

Tabuľka 1 Hodnota pH vybraných adsorbentov

	BC_BRV	BC_SMR	BC_ORCH	BC_JSN	BC_DUB	BC_BUK
pH	6,75	5,82	8,66	10,08	9,07	8,97

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Povrchy vzoriek pyrolyzovaných vzoriek sme porovnali so vzorkami surovej biomasy. Vzorky biochars boli analyzované vysokorozlišovacím rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Použitím EDX analýzy na vzorkách biochar bolo potvrdené percentuálne zastúpenie uhlíka, dusíka a kyslíka, ktoré ovplyvňujú výsledné adsorpčné vlastnosti adsorbentov. Pozorujeme veľké percentuálne zastúpenie dvoch prvkov, konkrétne uhlíka a kyslíka v rozmedzí 73 až 83 % pre uhlík a 12 až 19 % pre kyslík. Biochars získané pyrolýzou drevených pilín (obrázok 2) má v porovnaní s nepyrolyzovanou biomasou odlišnú povrchovú štruktúru prejavujúcu sa vznikom mikropórov, ktoré dopomohli k zväčšeniu povrchovej plochy adsorbentov. Zväčšenie plochy povrchu a objemu mikropórov zlepšuje schopnosť biochars adsorbovať organické látky.

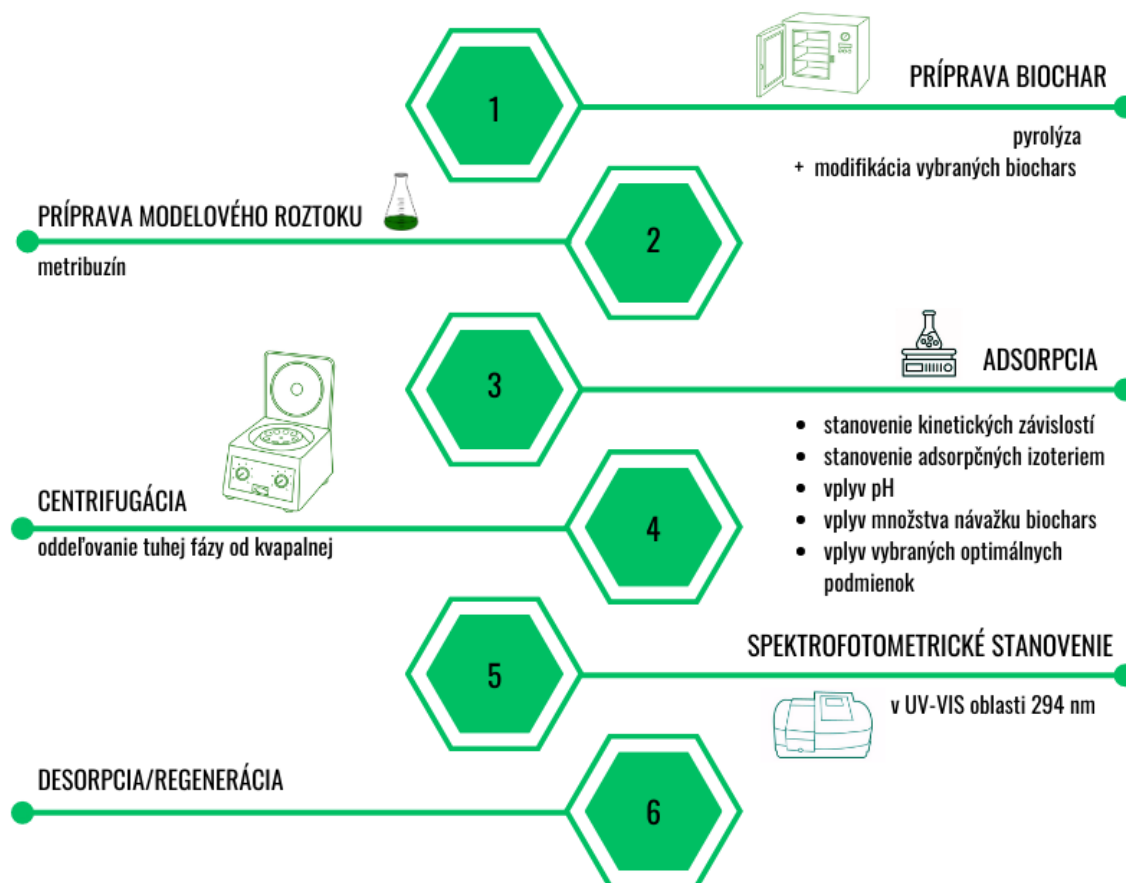


Obrázok 2 Detail povrchu vzoriek BC pri rôznom zväčšení

3.2 Adsorpcia vybraných kontaminantov a stanovenie sorpčných závislostí

V experimentálnej časti dizertačnej práce sme použili proces adsorpcie, ktorý sa považuje za jednu z najefektívnejších metód odstraňovania pesticídov a je šetrný k životnému prostrediu. Obrázok 3 znázorňuje hlavnú schému experimentu s cieľom odstraňovania metribuzínu z vodného roztoku pomocou adsorpcie využitím laboratórne pripravených

alternatívnych adsorbentov. Pre stanovenie koncentrácie metribuzínu a následné zhodnotenie účinnosti sa použilo spektrofotometrické stanovenie v UV oblasti pri vlnovej dĺžke 294 nm. Vlnová dĺžka bola vybraná na základe výsledkov z merania absorpčného spektra metribuzínu v UV oblasti v rozsahu od 200 do 400 nm.



Obrázok 3 Schéma pracovného postupu s cieľom odstraňovania metribuzínu z vodného roztoku

3.3 Stanovenie kinetických závislostí

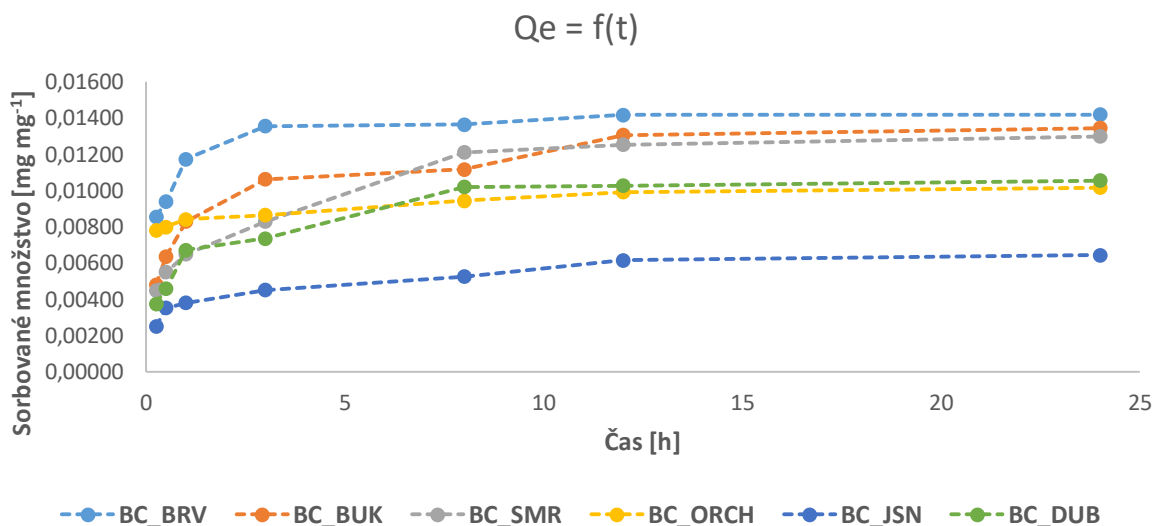
Z výsledkov *stanovenia kinetických závislostí* možno konštatovať, že experimentálne získané údaje pre BC_BRV, BC_BUK, BC_SMR, BC_JSN a BC_DUB lepšie zodpovedajú kinetickému modelu pseudoprvého poriadku, ktorý naznačuje, že množstvo metribuzínu, ktoré sa viaže na povrch adsorbenta sa mení v závislosti na čase, pričom pomer množstva viazaného metribuzínu k množstvu metribuzínu, ktoré sa ešte môže viazať, sa mení exponenciálne. Naopak, kinetickému modelu pseudodruhého poriadku, ktorý je charakteristický svojou lineárnou formou, vyhovuje vzorka BC_ORCH. Parametre kinetiky adsorpcie pre všetky testované adsorbenty sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 2 Hodnoty kinetických závislostí adsorpcie

VZORKA BC	KINETICKÝ MODEL	k [s ⁻¹]	Q _e [mg mg ⁻¹]	R ²
BC_BRV	PPP	0,0001395	0,01419	0,8316
	PDP	-20067886,9	0,00968	0,8302
BC_BUK	PPP	0,00006706	0,01345	0,9060
	PDP	-19049883,7	0,02156	0,6617
BC_SMR	PPP	0,0000739	0,01299	0,9563
	PDP	-20261000	0,00511	0,6002
BC_ORCH	PPP	0,0000628	0,01017	0,6779
	PDP	-31603000	0,00730	0,8792
BC_JSN	PPP	0,0000582	0,00644	0,8937
	PDP	-40415000	0,00307	0,6916
BC_DUB	PPP	0,0000841	0,01056	0,9213
	PDP	-23960000	0,00467	0,6372

(Pozn. PPP – pseudoprvý poriadok, PDP – pseudodruhý poriadok, K – rýchlostná konštanta, Q_e – sorbované množstvo po dosiahnutí rovnováhy, R – koeficient determinácie)

Na obrázku 4 sú zobrazené výsledky závislosti rovnovážneho množstva nasorbovaného metribuzínu od času. Tvar krivky naznačuje, že ide o dvojfázový proces. Priebeh prvej fázy počas prvých štyroch hodín signalizuje pomerne rýchle obsadenie voľných miest na povrchu adsorbenta. V druhej fáze prebiehala adsorpcia pomalšie až dosiahla rovnovážny stav. Ani po uplynutí dlhšieho času nepozorujeme ďalšie zvyšovanie adsorbovaného množstva metribuzínu. Z výsledkov vyplývalo, že k ustáleniu (dosiahnutiu rovnovážnej koncentrácie) došlo približne po dvanástich hodinách, avšak pre spoľahlivé dosiahnutie adsorpčnej rovnováhy u všetkých adsorbentov bola pre ďalšie experimenty zvolená doba kontaktu 24 hodín.



Obrázok 4 Kinetika adsorpcie metribuzínu pre pripravené adsorbenty

3.4 Stanovenie adsorpčných izoteriem

Pre zhodnotenie adsorpcie boli z priemerných hodnôt získaných údajov zhotovené *adsorpčné izotermy* – lineárna, Langmuirova a Freundlichova adsorpčná izoterma. Konštanty Freundlichovej a Langmuirovej izotermy (tabuľka 3), ktoré popisujú adsorpciu metribuzínu na pripravených biochars boli vypočítané z linearizovaných foriem adsorpčných izoteriem. Z parametrov lineárnej, Freundlichovej a Langmuirovej izotermy pre konkrétne biochars možno konštatovať, že podľa štatistického zhodnotenia proces adsorpcie metribuzínu na všetkých testovaných biochars najlepšie popisuje model lineárnej izotermy. Avšak po vizuálnom porovnaní jednotlivých adsorpčných izoteriem môžeme konštatovať, že najlepšie popisuje namerané hodnoty Freundlichov model naznačujúci viacvrstvovú sorpciu (Pipíška, Remenárová, 2014). Najmenej vyhovujúci bol Langmuirov model, ktorý vychádza z predpokladu, že na povrchu adsorbenta sa vytvorí jediná vrstva adsorbovaných molekúl, pričom molekuly medzi sebou neinteragujú (Sirotiak, Micháliková, 2015).

Tabuľka 3 Charakteristiky lineárnej, Langmuirovej a Freundlichovej izotermy

	lineárny model		Langmuirov model			Freundlichov model		
	K_{Lin} [l mg ⁻¹]	R^2	K_L [l mg ⁻¹]	Q_{max} [mg mg ⁻¹]	R^2	K_F [l mg ⁻¹]	n	R^2
BC_BRV	0,0004	0,9580	0,1024	0,0204	0,9289	0,0063	3,9809	0,9552
BC_BUK	0,0003	0,5840	0,1649	0,0151	0,5783	0,0074	6,5919	0,5808

Tabuľka 3 – pokračovanie Charakteristiky lineárnej, Langmuirovej a Freundlichovej izotermy

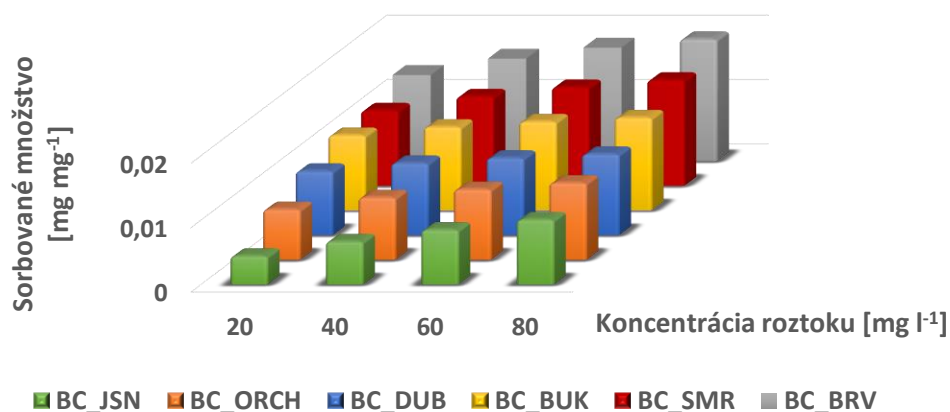
	lineárny model		Langmuir model			Freundlichov model		
	K_{Lin} [l mg ⁻¹]	R^2	K_L [l mg ⁻¹]	Q_{max} [mg mg ⁻¹]	R^2	K_F [l mg ⁻¹]	n	R^2
BC_SMR	0,0004	0,8544	0,0912	0,0181	0,8030	0,0056	4,0667	0,8337
BC_ORCH	0,0002	0,6965	0,0692	0,0133	0,6994	0,0032	3,2916	0,7006
BC_JSN	0,0002	0,8369	0,0187	0,0158	0,8123	0,0008	1,6875	0,8276
BC_DUB	0,0003	0,6872	0,0988	0,0142	0,5596	0,0059	5,8997	0,6159

(Pozn. Q_{max} – maximálne adsorbované množstvo látky pri daných podmienkach, n – konštanta intenzity adsorpcie, K_L – Langmuirova adsorpčná konštanta, K_F – Freundlichova adsorpčná konštanta, R – koeficient determinácie)

3.5 Porovnanie sorpčného potenciálu jednotlivých adsorbentov

Pre porovnanie sorpčného potenciálu vyrobených biochars bolo pre každú vzorku biochars vypočítané množstvo sorbátu, ktoré je daný sorbent schopný adsorbovať na jednotku svojej hmotnosti. Pre posúdenie bol tento výpočet realizovaný pre rovnovážne koncentrácie adsorbovaného metribuzínu 20, 40, 60 a 80 mg l⁻¹.

Porovnaním adsorpčných izoteriem sme zistili, že adsorbované množstvo metribuzínu rýchlo narástlo pri nízkej koncentrácii roztoku, postupne sa rýchlosť nárastu spomalila až do dosiahnutia rovnovážneho stavu nasýtenia. Následne zvyšovaním koncentrácie už nedošlo k zvýšeniu množstva adsorbovaného metribuzínu. Tento trend sa prejavil u všetkých testovaných vzoriek. Najväčší sorpčný potenciál, tzn. najvyššie vypočítané adsorbované množstvo metribuzínu [mg mg⁻¹], má adsorbent vyrobený z borovice lesnej (BC_BRV) a to pri všetkých hodnotených koncentráciách metribuzínu. Hodnoty vypočítaného adsorbovaného metribuzínu na jednotku hmotnosti jednotlivých adsorbentov (obrázok 5) klesajú v nasledovnom poradí: BC_BRV > BC_SMR > BC_BUK > BC_DUB > BC_ORCH > BC_JSN.



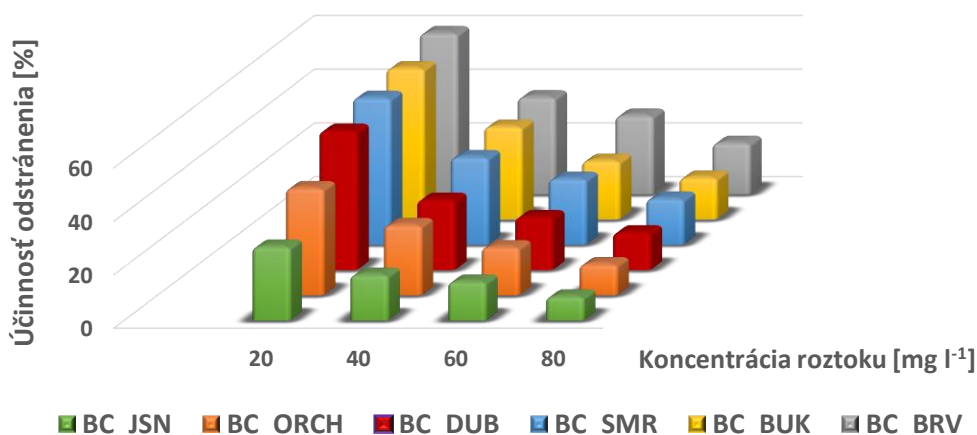
Obrázok 5 Porovnanie sorpčného potenciálu jednotlivých adsorbentov

3.6 Vplyv fyzikálno-chemických podmienok na priebeh adsorpcie

Na základe výsledkov z experimentov sme zistili, že všetky testované alternatívne adsorbenty vykazujú schopnosť adsorbovať metribuzín z vodných roztokov. Preto sme následne vykonali sériu experimentov, pri ktorých sme menili podmienky adsorpcie počiatkovej koncentrácie roztoku metribuzínu, pH roztoku metribuzínu, množstvo návažku adsorbenta a sledovali sme ich vplyv s cieľom zvýšiť účinnosť odstránenia metribuzínu.

Vplyv *počiatkovej koncentrácie* na účinnosť odstránenia metribuzínu na vybraných adsorbentoch je znázornený na obrázok 6. Najvyššia účinnosť odstránenia metribuzínu z vodného roztoku bola dosiahnutá pri počiatkovej koncentrácii 20 mg l^{-1} pre všetky vzorky biochars. Hodnoty účinnosti odstránenia pre použité biochars boli pre BC_BRV (59,96 %) > BC_BUK (56,34 %) > BC_SMR (54,81 %) > BC_DUB (52,01 %) > BC_ORCH (40,08 %) > BC_JSN (27,65 %).

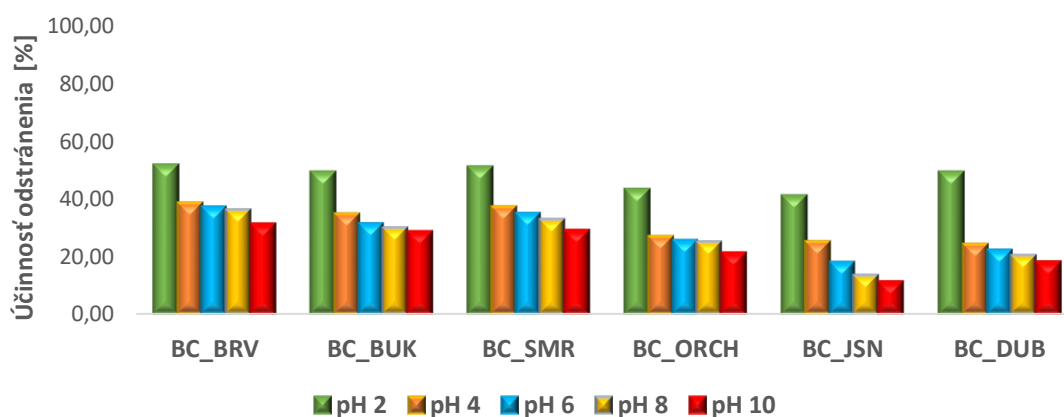
Adsorpčná kapacita adsorbenta je limitovaná počtom voľných adsorpčných miest na jeho povrchu. Zvýšenie koncentrácie zvyšuje aj počet molekúl metribuzínu v roztoku na začiatku adsorpcie. Počet dostupných voľných väzbových miest je obmedzený a dochádza k presýteniu miest na povrchu adsorbenta (Haq a kol., 2022). Tento jav znemožnil ďalšiu adsorpciu, v dôsledku čoho pri použití vyššej počiatkovej koncentrácie adsorbátu, účinnosť odstránenia metribuzínu neustále klesala pri všetkých testovaných vzorkách biochars.



Obrázok 6 Vplyv počiatkovej koncentrácie metribuzínu na účinnosť jeho odstránenia na pripravených adsorbentoch

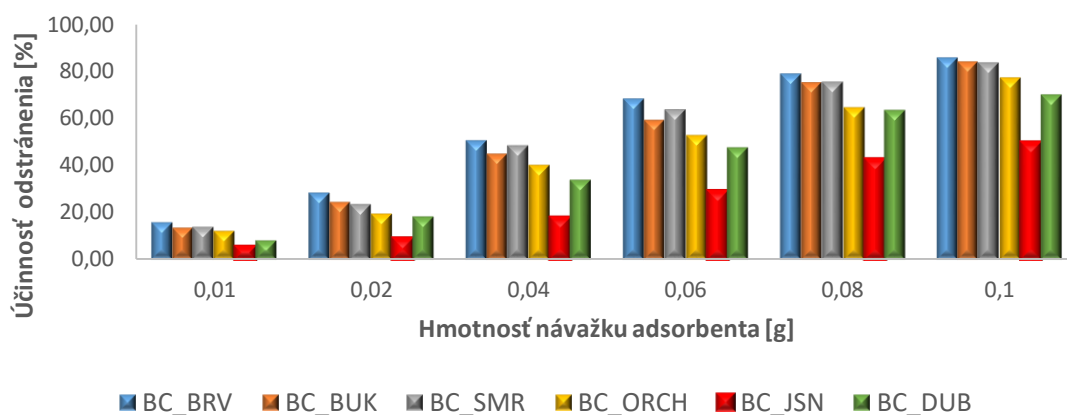
Vplyv *pH roztoku* metribuzínu na adsorpciu je znázornený na obrázku 7. Sledované pH bolo v rozmedzí 2 – 10 s počiatkovou koncentráciou roztoku metribuzínu 40 mg l^{-1} , dobou kontaktu adsorbenta s adsorbátom 24 hodín a návažkom 0,025 g biochar. Experimentálne

získané údaje naznačujú, že hodnota pH výrazne ovplyvňuje účinnosť adsorpcie a tým aj účinnosť odstránenia metribuzínu z vodného roztoku. Podobný klesajúci trend pozorujeme u všetkých vzoriek biochars. Účinnosť odstránenia metribuzínu bola pri počiatočnej koncentrácii adsorbátu 40 mg l^{-1} najvyššia pri pH 2, pričom dosahovala hodnoty $51,72 \% \text{ BC_BRV} > 51,02 \% \text{ BC_SMR} > 49,26 \% \text{ BC_BUK} > 49,10 \% \text{ BC_DUB} > 43,11 \% \text{ BC_ORCH} > 41,00 \% \text{ BC_JSN}$. Účinnosť odstránenia metribuzínu sa postupne znižovala v smere do zásaditejšieho pH. So zmenou z pH 2 na pH 4 účinnosť klesla v priemere o 15 % avšak u vzorky BC_DUB bol pokles výraznejší a dosiahol 25 %. Pri pH 10 nastal pokles účinnosti približne o polovicu v porovnaní s pH 2. Podobný klesajúci trend pozorujeme u všetkých vzoriek biochars. Najvýraznejší pokles pozorujeme u vzorky BC_JSJN, kde pri pH 10 účinnosť klesla na 11,18 %.



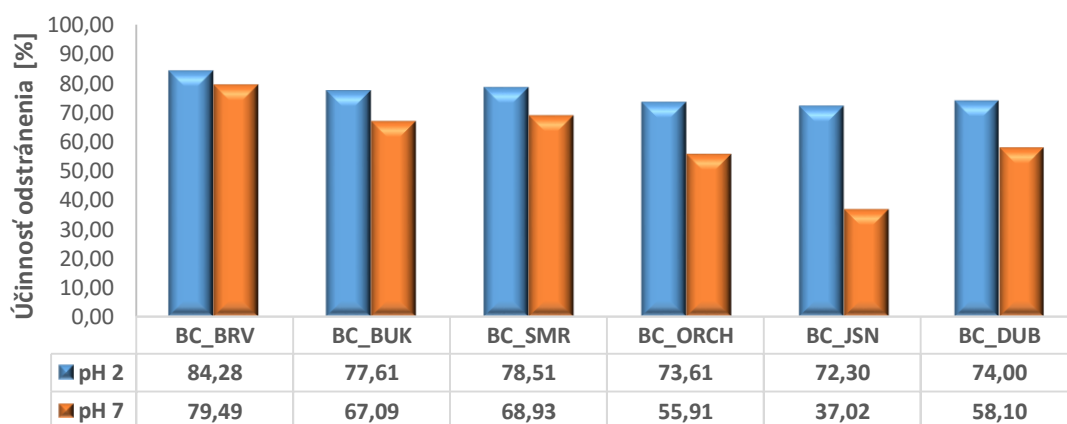
Obrázok 7 Vplyv pH roztoku metribuzínu na účinnosť jeho odstránenia na pripravených adsorbentoch

Vplyv množstva adsorbenta na adsorpciu metribuzínu je znázornený na obrázku 8. Účinnosť odstraňovania kontaminantu z vodného roztoku bola stanovená pri rôznych dávkach adsorbenta (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 a 0,1 g). Z výsledkov pozorujeme, že pri navýšení množstva biochar z 0,01 g na 0,1 g sa niekoľkonásobne zvýšila účinnosť odstránenia metribuzínu z vodného roztoku. Pri navýšení množstva biochar na 0,1 g bola účinnosť adsorpcie metribuzínu z vodného roztoku najvyššia pri všetkých vzorkách a pohybovala sa v rozmedzí 70 až 85 %. Vysoká účinnosť naznačuje zvýšenie počtu aktívnych miest. Naopak najnižšie hodnoty dosiahla vzorka BC_JSJN a to 5,63 % pri 0,01 g a 49,55 % pri 0,1 g.

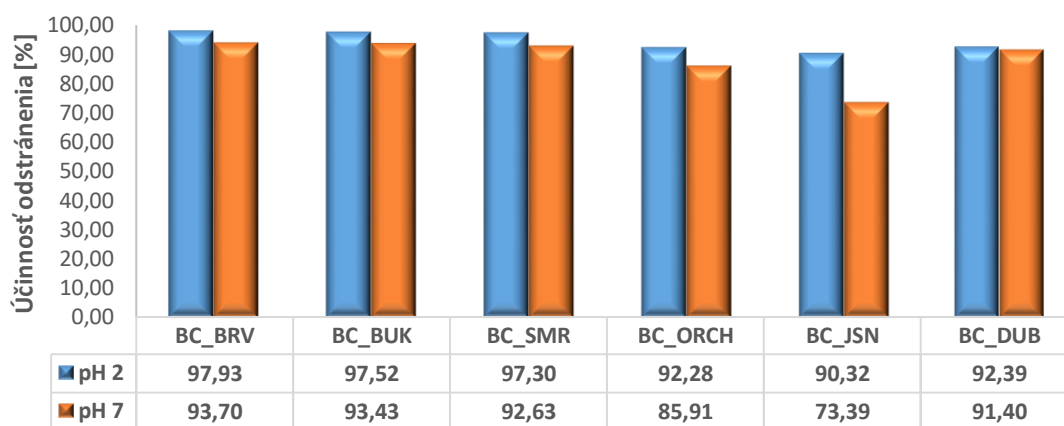


Obrázok 8 Účinnosť odstraňovania metribuzínu z vodného roztoku pri rôznych množstvách návažku adsorbenta

Z predchádzajúcich experimentov sme zistili, že pre všetky testované vzorky adsorbentov pri navýšení množstva ich návažku na 0,1 g sa zvýšila účinnosť odstránenia metribuzínu. Taktiež bolo zistené, že adsorpcia bola najúčinnnejšia pri pH 2 roztoku metribuzínu. Posledným testovaným parametrom bola koncentrácia roztoku metribuzínu, kde sme zistili, že so zvyšujúcou sa počiatočnou koncentráciou adsorbátu klesá účinnosť adsorpcie metribuzínu. Na základe vyššie uvedených výsledkov sme ich vhodnou kombináciou vytvorili najideálnejšie podmienky pre adsorpciu metribuzínu (počiatočná koncentrácia 20 mg l^{-1} , pH 2 roztoku metribuzínu a navýšenie množstva návažku adsorbenta na 0,1 g), ktorými sme dokázali zvýšiť účinnosť odstránenia metribuzínu na takmer 98 % pri vzorke BC_BRV. Vzhľadom na využiteľnosť v praxi bola adsorpcia metribuzínu hodnotená aj pri pH 7, kedy pri zachovaní rovnakých podmienok (návažok, doba kontaktu adsorbenta s adsorbátom, počiatočná koncentrácia roztoku metribuzínu) bola dosiahnutá účinnosť odstránenia necelých 94 %.



Obrázok 9 Účinnosť odstránenia metribuzínu pri návažku 0,04 g s počiatočnou koncentráciou metribuzínu 20 mg l^{-1} (pH 2 a pH 7) a dobou kontaktu 24 h



Obrázok 10 Účinnosť odstránenia metribuzínu pri návažku 0,1 g s počiatkovou koncentráciou metribuzínu 20 mg l⁻¹ (pH 2 a pH 7) a dobou kontaktu 24 h

Othmani a kol. (2021) potvrdili, že účinnosť je priamo úmerná množstvu adsorbenta. V zásade platí, že použitie vyššieho množstva adsorbenta zvyšuje adsorpčnú kapacitu a tým je možné odstrániť väčšie množstvá adsorbovanej látky z vodného roztoku. Avšak, existuje určitá hranica, kedy adsorpcia dosiahne maximálnu účinnosť. Pri vzorkách BC_BRV, BC_BUK a BC_ORCH pozorujeme až 97 % účinnosť adsorpcie metribuzínu pri pH 2 a použití 0,1 g návažku. Preto predpokladáme, že účinnosť adsorpcie u týchto vzoriek dosiahla svoje maximum a ďalšie zvýšenie dávky adsorbentu nebude mať výrazný vplyv na zlepšenie adsorpčnej kapacity.

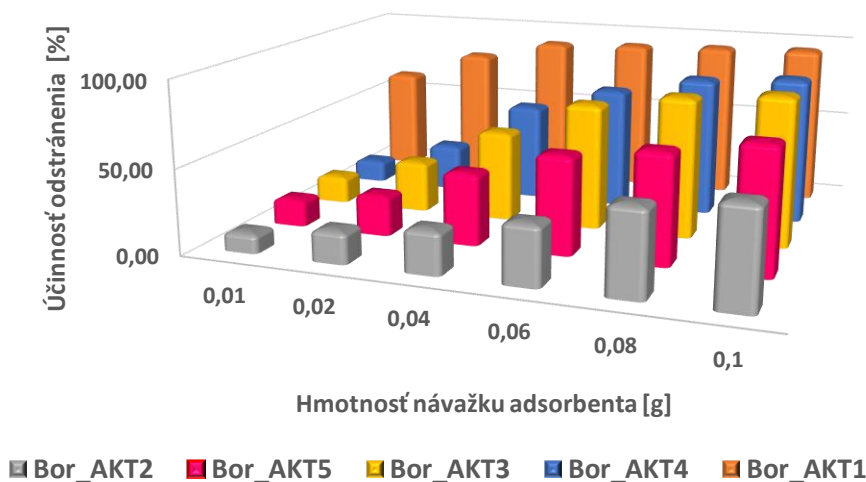
3.7 Modifikácia biochars

Vzhľadom k tomu, že zo všetkých testovaných vzoriek adsorbentov preukázala vzorka BC_BRV najlepšie adsorpčné vlastnosti bol tento adsorbent podrobený modifikáciám s cieľom zvýšenia jeho adsorpčnej kapacity. Adsorbent bol modifikovaný pomocou aktivácie kyselinami/zásadami a pripravili sme tiež magneticky aktívny materiál. Označenie modifikovaných foriem biochars bolo nasledovné: BOR_AKT1 (predúprava biomasy 85 % H₃PO₄, pyrolýza pri teplote 450 °C), BOR_AKT2 (aktivovaná 1 M NaOH), BOR_AKT3 (aktivovaná 30 % H₃PO₄), BOR_AKT4 (aktivovaná 85 % H₃PO₄), BOR_AKT5 (magnetický biochar).

Najlepšie výsledky v porovnaní s nemodifikovaným adsorbentom z borovice dosiahla vzorka aktivovaná 85 % H₃PO₄ pred pyrolýzou a to pri rôznych hmotnostných návažkách adsorbenta. Tá dosiahla viac ako 60 % účinnosť v porovnaní nemodifikovanou vzorkou

pyrolyzovanej borovice, ktorej účinnosť pri malých množstvách návažku (0,01 g) dosiahla približne 16 %. Naopak magnetizácia biochar (vzorka BOR_AKT5) nezmenila adsorpčnú kapacitu, ale umožnila rýchlejšie oddelenie magnetických adsorbentov z roztokov po ich použití.

Pri návažku 0,1 g bola účinnosť odstránenia testovaných modifikovaných vzoriek v porovnaní s nemodifikovanou vzorkou BC_BOR (85,48 %) nasledovná: BOR_AKT1 (95,71 %) > BOR_AKT3 (87,97 %) > BOR_AKT4 (87,13 %) > BOR_AKT5 (74,10 %) > BOR_AKT2 (57,63 %).



Obrázok 11 Účinnosť odstránenia metribuzínu modifikovanými adsorbentmi v porovnaní s BC_BRV (doba kontaktu 24 h, počiatočná koncentrácia metribuzínu 40 mg l⁻¹)

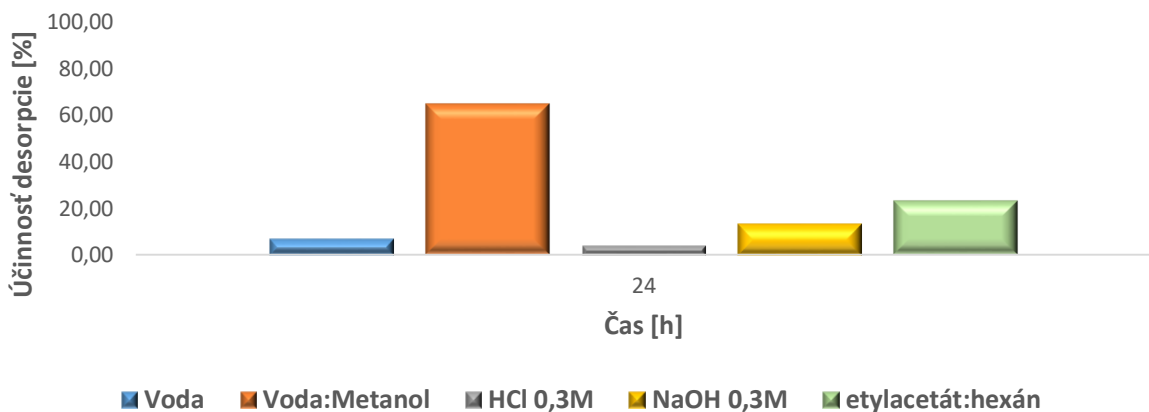
3.8 Desorpcia/regenerácia biochars

Po určitom čase používania adsorbentov dochádza k ich nasýteniu, čo sa prejavuje znížením adsorpčnej kapacity. V niektorých prípadoch je možné ich upraviť tak, aby boli opätovne použiteľné. Regeneráciou adsorbentov je možné odstrániť nahromadené látky z ich povrchu a obnoviť ich pôvodnú adsorpčnú kapacitu a účinnosť.

Desorpcia

Vykonalí sme sériu experimentov s rôznymi desorpčnými činidlami. Adsorbent dostatočne nasorbovaný roztokom metribuzínu sme desorbovali piatimi rôznymi desorpčnými činidlami – voda, voda:metanol (1:2), 0,3 M HCl, 0,3 M NaOH, etylacetát:hexán (7:3). Účinnosť desorpcie vybranými desorpčnými činidlami bola nasledovná: voda: metanol (64,81 %) > etylacetát:hexán (22,99 %) > 0,3 M NaOH (13,09 %) > voda (6,60 %) > 0,3 M HCl (3,59 %). Spomedzi všetkých testovaných desorpčných činidiel bola účinnosť desorpcie

použitím HCl najnižšia, naopak ako najúčinnějšíe desorpčné činidlo sa preukázal roztok voda:metanol (1:2). Na základe získaných výsledkov možno potvrdiť teóriu Wanga a kol. (2023), že použitie HCl mohlo zničiť povrchové funkčné skupiny biochar, čo viedlo k oslabeniu adsorpčnej kapacity a malo negatívny vplyv na desorpciu. Keďže adsorpcia a desorpcia je proces chemickej rovnováhy, tak platí, že čím je silnejšia väzbová sila medzi adsorbátom a adsorbentom, tým ťažšia bude desorpcia znečisťujúcej látky (Ding a kol., 2023). Na základe výsledkov od autorov Kumar a kol. (2017) sme ako desorpčné činidlo použili etylacetát:hexán (7:3), ktoré autori použili na desorpciu metribuzínu z granulovaného aktívneho uhlia. V našich experimentoch sme však použitím tohto desorpčného činidla nedosiahli dostačujúce výsledky. Účinnosť desorpcie je znázornená na nasledujúcom obrázku.



Obrázok 12 Desorpcia/regenerácia adsorbenta BC_BRV

Regenerácia

Na posúdenie možnosti použitia termickej regenerácie s účelom regenerácie adsorbentov bola použitá termogravimetrická analýza. Na základe výsledkov z termogravimetrickej analýzy sme posúdili využiteľnosť termickej regenerácie, pričom výsledky naznačili, že regenerácia biochar pomocou zvýšenej teploty by bola v tomto prípade neuskutočniteľná.

4 PRÍNOS PRE VEDU, PRAX A PEDAGOGIKU

Dizertačná práca prispieva k hlbšiemu pochopeniu problematiky týkajúcej sa adsorpcie pesticídov na alternatívnych adsorbentoch a ponúka nové poznatky o vlastnostiach biochar pripraveného pomalou pyrolýzou z drevnej biomasy. Výskum má významný vplyv na udržateľnosť a zlepšenie životného prostredia, pretože môže ponúknuť vhodné riešenie pre nakladanie s množstvom drevného odpadu, ktorý by inak končil na skládkach alebo v

spaľovniach. Využitím odpadovej biomasy môžeme prispieť k zlepšeniu životného prostredia a k jeho udržateľnosti.

Hlavným cieľom práce bolo využitie biochars pripravených z biomasy na odstraňovanie pesticídov z vodných roztokov ako náhrada za komerčne dostupné adsorbenty. V práci sa využil popis kinetiky adsorpcie pomocou kinetického modelu pseudoprvého a pseudodruhého poriadku a adsorpčné izotermy, ktoré charakterizovali proces adsorpcie molekúl z vodného roztoku na povrchu adsorbentov. Na základe údajov z vykonaných experimentov môžeme potvrdiť vhodnosť biochars ako adsorbentov na účinné odstránenie metribuzínu z vodných roztokov. Pomocou vhodne zvoleného spôsobu modifikácie sme dosiahli zvýšenie ich adsorpčnej kapacity a poukázali sme tiež na možnosť ich opätovného použitia.

Na základe výsledkov uvedených v dizertačnej práci môžeme konštatovať, že biochar z drevnej biomasy je vhodný na adsorpciu pesticídov z vodných roztokov a môže byť účinným riešením problému so znečistením vôd a pôd. Taktiež môže byť použitý v technológiách čistenia odpadových vôd, čím môže znížiť množstvo znečisťujúcich látok vo vodách. Využitím alternatívnych adsorbentov prispejeme k udržateľnosti poľnohospodárstva a znižovaniu negatívnych vplyvov na životné prostredie a zdravie ľudí.

V rámci pedagogiky, práca poskytuje nové poznatky a informácie pre študentov, ktorí sa zaoberajú podobnou problematikou a popisuje metodiku práce a pracovné postupy pre prácu so zariadeniami, ktoré sú prístupné študentom na Ústave integrovanej bezpečnosti na MTF STU so sídlom v Trnave. Tiež môže slúžiť ako východisko pre ďalšie výskumy v oblasti odstraňovania herbicídov z vodného roztoku.

Využitie výsledkov predkladanej práce môže poskytnúť nové možnosti pre výskum a vývoj nových technológií v rôznych odvetviach, ktoré by mohli pomôcť pri navrhovaní a optimalizácii systémov na čistenie vôd kontaminovaných herbicídmi a vytvoriť nové príležitosti pre zlepšenie životného prostredia a hospodárenia s odpadom.

ZÁVER

Používanie pesticídov je nevyhnutné pre zabezpečenie dostatočného množstva potravín/krmív. Avšak, v dôsledku ich použitia predstavuje používanie pesticídov jeden z najvýznamnejších zdrojov potenciálne nebezpečných zlúčenín vyskytujúcich sa v pôde, vode,

vzduchu a plodinách. Napriek tomu, že sa pesticídy aplikujú v súlade s predpismi, iba malé množstvo dosiahne svoj cieľ (Hvězdová, 2018).

Adsorpcia je jednou z najrozšírejších metód na odstraňovanie rôznych kontaminantov z vôd a vodných roztokov. V súčasnosti môžeme sledovať narastajúci trend rozvoja používania alternatívnych adsorbentov, ktoré môžu konkurovať tradičným adsorbentom alebo ich v budúcnosti úplne nahradiť. Aj preto sa kladie dôraz na preskúmanie alternatívnych „low-cost“ adsorbentov, ktoré by sa vyznačovali veľkou povrchovou plochou, na ktorú by dokázali navietať kontaminanty ohrozujúce prírodné ekosystémy. Medzi alternatívne adsorbenty možno zaradiť biochar (produkt pyrolýzy), ktorého zdrojom môžu byť rôzne druhy biomasy. Biochar predstavuje možnosť ako spracovávať, opätovne použiť či zrecyklovať rôzne druhy ľahko dostupného prípadne odpadového materiálu (biomasy).

V dizertačnej práci sme zhodnotili použitie pyrolyzovanej biomasy piliny smreka obyčajného, borovice lesnej, buka lesného, duba letného, orecha kráľovského a jaseňa štíhleho ako alternatívne adsorbenty na odstránenie metribuzínu. Metribuzín sa používa ako herbicídny pesticíd, ktorý má široké uplatnenie v poľnohospodárstve a preto najčastejšie kontaminuje podzemné vody.

Z výsledkov stanovenia kinetických závislostí možno konštatovať, že experimentálne získané údaje pre BC_BRV, BC_BUK, BC_SMR, BC_JSN a BC_DUB lepšie zodpovedajú kinetickému modelu pseudoprvého poriadku a údaje pre BC_ORCH lepšie kinetickému modelu pseudodruhého poriadku. Stanovil sa optimálny čas potrebný na adsorpciu metribuzínu z vodného roztoku. Pre spoľahlivé dosiahnutie adsorpčnej rovnováhy u všetkých adsorbentov bol určený na 24 hodín.

Pre zhodnotenie adsorpcie boli z priemerných hodnôt získaných údajov zhotovené adsorpčné izotermy – lineárna, Langmuirova a Freundlichova adsorpčná izoterma. Podľa štatistického zhodnotenia proces adsorpcie metribuzínu na všetkých nami testovaných biochars najlepšie popisuje model lineárnej a Freundlichovej izotermy, ktorý vhodne opísal experimentálne získané dáta a získal najvyššie hodnoty koeficienta determinácie R^2 . Najmenej vyhovujúci bol Langmuirov model.

Na základe výsledkov z experimentov sme zistili, že všetky testované alternatívne adsorbenty vykazujú schopnosť adsorbovať metribuzín z vodných roztokov. Avšak kľúčovými faktormi pri zlepšovaní účinnosti odstránenia metribuzínu z vodného roztoku je počiatočná koncentrácia roztoku, pH roztoku, množstvo návažku adsorbenta a doba kontaktu adsorbátu

s adsorbentom. Najvyššia účinnosť odstránenia metribuzínu z vodného roztoku bola dosiahnutá pri počiatočnej koncentrácii 20 mg l⁻¹, pH 2 roztoku metribuzínu a navýšení množstva návažku adsorbenta na 0,1 g s dobou kontaktu 24 hodín pre všetky testované vzorky biochars. Po porovnaní vykazovali testované vzorky biochars nasledovné hodnoty účinnosti odstránenia metribuzínu: BC_BRV (97,93 %) > BC_BUK (97,52 %) > BC_SMR (97,30 %) > BC_DUB (92,39 %) > BC_ORCH (92,28 %) > BC_JSN (90,32 %). Na základe dosiahnutých výsledkov sme kombináciou týchto podmienok dokázali zvýšiť účinnosť odstránenia metribuzínu na takmer 98 % pri vzorke BC_BRV. Vzhľadom na využiteľnosť v praxi bola adsorpcia metribuzínu hodnotená aj pri pH 7, kedy pri zachovaní rovnakých podmienok bola dosiahnutá účinnosť odstránenia necelých 94 %.

Ďalej sme predpokladali, že modifikáciou povrchu adsorbenta zlepšime jeho adsorpčné vlastnosti. Vzhľadom k tomu, že zo všetkých testovaných vzoriek adsorbentov preukázala vzorka pyrolyzovanej borovice (BC_BRV) najlepšie adsorpčné vlastnosti, bol tento adsorbent podrobený modifikáciám s cieľom zvýšenia adsorpčnej kapacity. Najlepšie výsledky v porovnaní s nemodifikovanou vzorkou BC_BRV dosiahla vzorka aktivovaná 85 % H₃PO₄ pred pyrolýzou a to pri rôznych hmotnostných návažkoch adsorbenta.

Na záver sme zväžili aj niekoľko postupov ako regenerovať použité vzorky biochars. Vykonali sme sériu experimentov s rôznymi desorpčnými činidlami akými boli voda, voda:metanol (1:2), 0,3 M HCl, 0,3 M NaOH a etylacetát:hexán (7:3) na vybranej vzorke biochar (BC_BRV). Z porovnania výsledkov možno konštatovať, že ako najúčinnšie desorpčné činidlo sa preukázal roztok voda:metanol (1:2). Ďalej sme na základe výsledkov z termogravimetrickej analýzy posúdili využiteľnosť termickej regenerácie, pričom výsledky naznačili, že regenerácia biochar pomocou zvýšenej teploty by bola v tomto prípade neuskutočniteľná.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

AHMED, M.J. HAMEED, B.H. 2020. Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review. In *Journal of Cleaner Production*. vol. 265. 121762. ISSN: 0959-6526

BUZZIN. 2023. Sharda Slovakia. KBÚ. [cit. 2023-04-04]. Dostupné na internete: <<https://shardacropchem.sk/herbicides/buzzin/>>

CABALLERO, B., FINGLAS, P., TOLDRÁ, F. 2015. *The Encyclopedia of Food and Health*. 1st edition. Imprint: Academic Press. pp. 4006. ISBN 978-0-12-384953-3

CASSOU, E., 2018. Agricultural pollution: pesticides. March, 2018, No. 124345, pp. 1-6, [cit. 2023-01-02]. Dostupné na internete: <<https://sdu.sk/qlrgS>>

DEMIRBAS, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 72(2), pp. 243-248. ISSN 0165-2370

DING, H., TONG, G., SUN, S., OUYANG, J., ZHU, F., ZHOU, Z., ZHOU, N., ZHONG, M. 2023. Regeneration of methylene blue-saturated biochar by synergistic effect of H₂O₂ desorption and peroxymonosulfate degradation. In *Chemosphere*. vol. 316.137766. ISSN 0045-6535

FRIŠTÁK, V., PIPÍŠKA, M. SOJA, G. 2018a. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. In *Journal of Cleaner Production*. vol. 172. pp. 1772-1778. ISSN 0959-6526

FRIŠTÁK, V., PIPÍŠKA, M. SOJA, G. 2018b. Využitie biouhlia na imobilizáciu ťažkých kovov v pôdach zaťažných hutníckym priemyslom/Utilization of Biochar for Heavy Metals Immobilization in Smelter-Contaminated Soils. In *Prírodné vedy/Scientia et Eruditio*. Pedagogická fakulta: Trnavská univerzita v Trnave. no. 1, pp. 17-15. ISSN 2585-8556

GEMBALOVÁ, L., KLOUDA, K., ROUPCOVÁ, P., RUSÍN, J., PRYSZCZ, A. WEISHEITLOVÁ, M. 2016. Biochar - ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. In *Ochrana obyvatelstva – zdravotní záchranářství*. Ostrava: SPBI. pp. 24 – 31. ISSN 1803-7372

HAQ, A.U., SAEED, M., MUNEER, M, JAMAL, M.A, MAQBOOL, T., TAHIR, T. 2022. Biosorption of metribuzin pesticide by Cucumber (*Cucumis sativus*) peels-zinc oxide nanoparticles composite. In *Scientific Reports*. vol. 12. 5840. DOI: 10.1038/s41598-022-09860-z

HIEN LE, T.D, SCHARMÜLLER, A., KATTWINKEL, M., KÜHNE, R., SCHÜÜRMAN, G., SCHÄFER, R.B. 2017. Contribution of waste water treatment plants to pesticide toxicity in agriculture catchments. In *Ecotoxicology and Environmental Safety*. vol. 15. pp. 135-141. ISSN 0147-6513

HUSSAIN, M., FAROOQ, M., NAWAZ, A., AL-SADI, A.M., SOLAIMAN, Z.M., ALGHAMDI, S.S., AMMARA, U., OK, Y.S., SIDDIQUE, K.H.M. 2016. Biochar for crop production: potential benefits and risks. In *Soils Sediments*. vol. 17. pp. 685–716. DOI: 10.1007/s11368-016-1360-2

HVĚZDOVÁ, M., KOSUBOVÁ, P., KOŠÍKOV, M., SCHERR, K.E., ŠIMEK, Z. et al. 2018. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. In *Science of The Total Environment*. vol. 613–614. pp 361-370. ISSN 0048-9697

ILAVSKÝ, J., BARLOKOVÁ, J., MARTON, M. 2020. Odstraňovanie vybraných pesticídov z vody granulovaným aktívnym uhlím. In Zborník prednášiek z konferencie VODA ZLÍN 2020. pp. 37-42. ISBN 978-80-905716-6-2

INTISAR, A., RAMZAN, A., SAWAIRA, T., KAREEM, A.T., HUSSAIN, N., DIN, MI, BILAL, M., IQBAL, H.M.N. 2022. Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials - A review. In Chemosphere. vol. 293.133538. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133538.

KROČKOVÁ B. 2021. Spotreba priemyselných hnojív a pesticídov. In Enviroportal. [cit. 2021-05-03]. Dostupné na internete: <<https://www.enviroportal.sk/indicator/detail?id=621&print=yes> >

KUMAR, Y., SINGH, N., SINGH, S. 2017. Removal of herbicides mixture of atrazine, metribuzin, metolachlor and alachlor from water using granular carbon. In Indian Journal of Chemical Technology. 24(4).400-404.

KUPPUSAMY, S., THAVAMANI, P., MEGHARAJ, M., VENKATESWARLU, K., NAIDU, R. 2016. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. In Environment International. vol. 87. pp. 1-12. ISSN 0160-4120

LI, L., ROWBOTHAM, J.S., GREENWELL, H.C., DYER, P.W. 2013. An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. In New and Future Developments in Catalysis. Amsterdam: Elsevier. pp. 173-208. ISBN 9780444538789

OTHMANI, A., JOHN, J., RAJENDRAN, H., MANSOURI, A., SILLANPÄÄ, M., CHELLAM, P.V. 2021. Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight. In Separation and Purification Technology. vol. 274. 119062. ISSN: 1383-5866

PENG, J., GAN, J., JU, X., LIU, T., CHEN, J., HE L. 2021. Analysis of triazine herbicides in fish and seafood using a modified QuEChERS method followed by UHPLC-MS/MS. In Journal of Chromatography B. vol. 1171, 122622. ISSN 1570-0232

PIPIŠKA, M., REMENÁROVÁ, L. 2014. Environmentálne biotechnológie In Biosorpcia toxických látok. Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave Fakulta prírodných vied.1. vydanie. Trnava. 182 pp. ISBN 978-80-8105-531-7

QIU, B., SHAO, Q., SHI, J., YANG, C., CHU, H. 2022. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. In Separation and Purification Technology. vol. 300. 121925. ISSN 1383-5866

RUAN, X., SUN, Y., DU, W., TANG, Y., LIU, Q., ZHANG, Z., DOHERTY, W., FROST, R.L., QIAN, G., TSANG, D.C.W. 2019. Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: A review. In Bioresource Technology. vol. 281. pp. 457-468. ISSN 0960-8524

RUŽEK, I., BRISUDA, J., NEVŘELOVÁ, M. 2020. Obrazový atlas drevín. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta ISBN: 978-80-223-4017-5. [cit. 2023-12-05]. Dostupné na internete: <<http://www.fyzickageografia.sk/atlas/atlasdrevin.html>>

SIROTIK, M., MICHALÍKOVÁ, A. 2015. Environmentálna chémia: návody na cvičenia. Trnava: AlumniPress. 224 s. ISBN 978-80-8096-222-7

SIROTIK, M., MICHÁLIKOVÁ, A., VÁCLAVÍK, J. 2018. Pyrolyzovaná biomasa ako sorbent priemyselných kontaminantov. In *Nástroje environmentálnej politiky 2018/ Environmental Policy Tools*. Bratislava. Žilina: Strix et SSŽP, Edition ESE-40. ISBN 978-80-89753-28-4

SUO, F., YOU, X., MA, Y., LI, Y. 2019. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. In *Chemosphere*. vol. 235. pp. 918-925. ISSN 0045-6535

TAN, Z., LIN, C.S.K., JI, X., RAINEY, T. 2017. Returning biochar to fields: A review. In *Applied Soil Ecology*. vol. 116. pp. 1-11. ISSN 09291393

Van de MERWE J., NEALE, P.A., MELVIN, S.D., LEUSCH, F. 2018. In vitro bioassays reveal that additives are significant contributors to the toxicity of commercial household pesticides. In *Aquatic Toxicology* 2018. vol. 199. pp 263-268. DOI: 10.1016/j.aquatox.2018.03.033

WANG, H., YANG, L., QIN, Y., CHEN, Z., WANG, T., SUN, W., WANG, C. 2023. Highly effective removal of methylene blue from wastewater by modified hydroxyl groups materials: adsorption performance and mechanisms. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. vol. 656. 130290. ISSN: 0927-7757

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. In *Fuel*. vol. 86(12-13). pp. 1781-1788. ISSN 0016-2361

ZHANG, Y.P., KURNIA ADI, V.S., HUANG, H.L., LIN, H.P., HUANG, Z.H. 2019. Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: Adsorption isotherm and process simulation. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. vol. 76, pp. 240-244. ISSN 1226-086X

ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI AUTORA

Pracovisko: M5000 - MTF. Ústav integrovanej bezpečnosti

Triedenie: Meno prvého autora

V2 Vedecký výstup publikačnej činnosti ako časť editovanej knihy alebo zborníka

- V2_01 KVORKOVÁ, Veronika - SIROTIK, Maroš. Riziká spojené s používaním biochar vyrobeného z rôznych druhov biomasy. In ŠTEFKO, Tomáš. *Advances in Fire and Safety Engineering 2020 : Recenzovaný zborník pôvodných vedeckých prác z IX. ročníka medzinárodnej vedeckej konferencie, Trnava, 22.10.2020*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2020, S. 135-144. ISBN 978-80-8096-272-2.
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_02 KVORKOVÁ, Veronika - PASTIEROVÁ, Alica - MICHÁLEK, Juraj. Pesticídy a ich dopad na životné prostredie. In *Nástroje environmentálnej politiky 2020 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 17.1.2020, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : SSŽP, 2020, S. 146-154. ISBN 978-80-973460-6-5.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_03 KVORKOVÁ, Veronika - BLINOVÁ, Lenka - MICHÁLEK, Juraj. Porovnanie sorpčnej účinnosti biochar a modifikovaného biochar pri odstraňovaní metylénovej modrej z vodného roztoku. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2021 : recenzovaný zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie konanej 21.júna 2021 v Bratislave*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2021, S. 21-28. ISBN 978-80-973844-2-5.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_04 MICHÁLEK, Juraj - BLINOVÁ, Lenka - KVORKOVÁ, Veronika. Posúdenie starnutia tesniacej dosky na báze kaučuku. In *Nástroje environmentálnej politiky 2020 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 17.1.2020, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : SSŽP, 2020, S. 43-52. ISBN 978-80-973460-6-5.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_05 MICHÁLEK, Juraj - BLINOVÁ, Lenka - KVORKOVÁ, Veronika. Posúdenie účinnosti odstraňovania kongočervene pomocou persiranu aktivovaného UV žiarením. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2021 : recenzovaný zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie konanej 21.júna 2021 v Bratislave*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2021, S. 98-102. ISBN 978-80-973844-2-5.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_06 PASTIEROVÁ, Alica - KVORKOVÁ, Veronika - MICHÁLEK, Juraj - RANTUCH, Peter. Nové trendy v BOZP. In *Advances in Fire & Safety Engineering 2021 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 21. október 2021, Zvolen, SR*. 1. vyd. Zvolen : Technická univerzita, 2021, S. 85-93. ISBN 978-80-228-3284-7.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_07 SIROTIK, Maroš - KVORKOVÁ, Veronika - ČERNEKOVÁ, Natália. Posúdenie možnosti odstraňovania nutričov z vôd využitím pyrochars. In *Globálne existenciálne riziká 2019 : IX. medzinárodná vedecká konferencia, 2.12.2019 Bratislava, SR*. 1. vyd. Žilina : Strix, 2019, S. 125-131. ISBN 978-80-89753-35-2.
Kategória publikácie do 2021: AFD

V3 Vedecký výstup publikačnej činnosti z časopisu

- V3_01 KVORKOVÁ, Veronika - IVANOVA, Tatiana - MICHÁLEK, Juraj - FILIPOVA, Margarita - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - SOLDÁN, Maroš. The use of red mud and black nickel mud in sorption of 3,5-dichlorophenol. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 73-80. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF
- V3_02 KVORKOVÁ, Veronika - SIROTIK, Maroš - HAJZLER, Ján. Biochar derived from slow pyrolysis and its application as sorbent in removal of methylene blue from aqueous solution. In *MM Science Journal*. October (2022), s. 5831-5838. ISSN 1803-1269(P) (2021: 0.235 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.17973/MMSJ.2022_10_2022064 ; SCOPUS: 2-s2.0-85139130382; WOS: 000858496500001.
Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie do 2021: ADM
- V3_03 MICHÁLEK, Juraj - DOMNINA, Kseniia - KVORKOVÁ, Veronika - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - MONČEKOVÁ, Klaudia - SOLDÁN, Maroš. Heterogeneous fenton-like oxidation of methylene blue using alternative catalysts. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s.91-97. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF
- V3_04 MICHÁLEK, Juraj - KVORKOVÁ, Veronika - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - KUCMANOVÁ, Alexandra - SOLDÁN, Maroš. The Usage of Red Mud and Black Nickel Mud for Removal of Methylene Blue. In *Acta Montanistica Slovaca*. Vol. 26, iss. 3 (2021), s. 546-554. ISSN 1335-1788 (2021: 1.833 - IF, Q3 - JCR Best Q, 0.284 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.46544/AMS.v26i3.12 ; SCOPUS: 2-s2.0-85122089996 ; WOS: 000754373800002.
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADN
- V3_05 ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - BODÍK, Igor - KVORKOVÁ, Veronika - MICHÁLEK, Juraj - KORSHUNOV, Aleksandr Ivanovich - SOLDÁN, Maroš. Influence of selected pharmaceuticals on biogas production in mesophilic anaerobic fermentation. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 149-157. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF

Štatistika: kategória publikačnej činnosti od 2022

V2	Vedecký výstup publikačnej činnosti ako časť editovanej knihy alebo zborníka	7
V3	Vedecký výstup publikačnej činnosti z časopisu	5
Súčet		12

SÚHRN

Kľúčové slová: účinnosť adsorpcie, parametre adsorpcie, biochar, metribuzín

Znečistenie povrchovej a podzemnej vody rôznymi kontaminantmi (napr. pesticídmi) patrí k závažným problémom životného prostredia. Riešením tohto problému môže byť použitie procesu adsorpcie s využitím alternatívnych adsorbentov, ktorým môže byť biochar.

Cieľom dizertačnej práce bolo zhodnotiť možnosť použitia biochars vyrobeného z rôznych druhov drevnej biomasy ako alternatívneho adsorpčného materiálu. Účinnosť odstránenia pesticídu – metribuzínu z vodného roztoku bola skúmaná na biochars vyrobenom pomalou pyrolýzou biomasy piliny smreka obyčajného (BC_SMR), borovice lesnej (BC_BRV), buka lesného (BC_BUK), duba letného (BC_DUB) orecha kráľovského (BC_ORCH) a jaseňa štíhleho (BC_JSN) pri teplote 500 °C v atmosfére dusíka. V práci sme charakterizovali proces adsorpcie, zaoberali sme sa skúmaním vplyvu fyzikálno-chemických podmienok na jej priebeh, posudzovali sme možnosti zlepšenia adsorpčnej účinnosti vhodnou metódou aktivácie a tiež posudzovali možnosť opätovného použitia adsorbentov vhodnou metódou regenerácie. Adsorpčná účinnosť bola stanovená meraním absorbancie roztokov v UV oblasti pri 294 nm.

Na základe výsledkov z experimentov sme zistili, že všetky testované alternatívne adsorbenty vykazujú schopnosť adsorbovať metribuzín z vodných roztokov, avšak zo všetkých testovaných vzoriek adsorbentov preukázala vzorka BC_BRV najlepšie adsorpčné vlastnosti. Najvyššia účinnosť odstránenia metribuzínu z vodného roztoku bola dosiahnutá pri počiatočnej koncentrácii 20 mg l⁻¹, pH 2 roztoku a navýšení množstva návažku adsorbenta na 0,1 g. Najlepšie výsledky v porovnaní s nemodifikovaným adsorbentom z borovice dosiahla vzorka aktivovaná 85 % H₃PO₄ pred pyrolýzou a to pri rôznych hmotnostných návažkách adsorbenta. Ako najúčinnnejšie desorpčné činidlo (na vybranej vzorke BC_BRV) sa preukázal roztok voda:metanol (1:2). Výsledky z termogravimetrickej analýzy naznačili, že termická regenerácia BC pomocou zvýšenej teploty by bola v tomto prípade neuskutočniteľná.

ABSTRACT

Key words: adsorption efficiency, adsorption parameters, biochar, metribuzin

Pollution of surface and underground water by various contaminants (e.g., pesticides) can be a serious environmental problem. One potential solution is the utilization of an adsorption process employing alternative adsorbents, such as biochar.

The aim of the dissertation was to evaluate the potential use of biochars derived from various types of wood biomass as alternative adsorption materials. The removal efficiency of the pesticide metribuzin from an aqueous solution was investigated using biochars produced by the slow pyrolysis of sawdust biomass from Norway spruce (BC_SMR), Scots pine (BC_BRV), Scots beech (BC_BUK), English oak (BC_DUB), English walnut (BC_ORCH), and European ash (BC_JSN) at a temperature of 500 °C under a nitrogen atmosphere. The study involved characterizing the adsorption process, examining the influence of physicochemical conditions on its progression, assessing the potential for enhancing adsorption efficiency through appropriate activation methods, and evaluating the possibility of reusing adsorbents through suitable regeneration methods. The adsorption efficiency was determined by measuring the absorbance of the solutions in the UV region at 294 nm.

Based on the experimentally obtained results, all the tested alternative adsorbents demonstrated the capability to adsorb metribuzin from aqueous solutions. However, among all the tested adsorbent samples, the BC_BRV sample exhibited the most favorable adsorption properties. The highest removal efficiency of metribuzin from the aqueous solution was achieved at an initial concentration of 20 mg l⁻¹, pH 2 of the solution, and an amount of adsorbent 0,1 g. The modified biochar sample, treated with 85 % H₃PO₄ before pyrolysis, showed better results compared to the unmodified sample of biomass (from pine) by using different amounts of biochar. The most effective desorption eluent type proved to be water:methanol (1:2) solution for the selected sample of biochar (BC_BRV). The thermogravimetric analysis indicated that thermal regeneration of BC using increased temperature would not be feasible in this particular case.