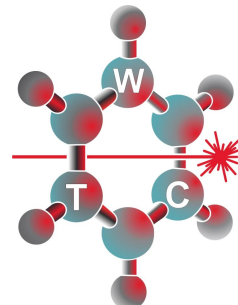


WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

im. Jarosława Dąbrowskiego
WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



AUTOREFERAT (Załącznik 2a)

dr Krzysztof Kuśmierek
Instytut Chemii
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna

WARSZAWA - 2017

1. Imię i nazwisko:

Krzysztof Kuśmierk

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

- 2002 dyplom magistra ochrony środowiska w specjalności analiza skażeń środowiska
Wydział Biologii i Ochrony Środowiska
Uniwersytet Łódzki
- 2007 uzyskany stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii, specjalność: chemia
analityczna
Wydział Fizyki i Chemii
Uniwersytet Łódzki
Tytuł pracy: „Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w nadfiolecie
w analizie moczu na zawartość endogennych i egzogennych tioli”.
Promotor: Prof. dr hab. Edward Bald

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu:

- 01.04.2008 – obecnie adiunkt naukowo-dydaktyczny w Instytucie Chemii na Wydziale
Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii
Technicznej w Warszawie
- 01.10.2002 – 26.09.2007 asystent/doktorant w Zakładzie Chemii na Wydziale Fizyki
i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

4. Liczbowe zestawienie dorobku naukowego:

całkowita liczba publikacji:	53
przed uzyskaniem stopnia doktora:	11
po uzyskaniu stopnia doktora:	42
- prace oryginalne z listy Journal Citation Reports (JCR):	33
- prace oryginalne z poza listy JCR:	7
- prace przeglądowe z listy JCR:	2
liczba publikacji wchodzących w skład cyklu:	15
sumaryczny IF dla wszystkich publikacji (wg roku publikacji):	71,52
sumaryczny IF publikacji z cyklu (wg roku publikacji):	22,51
liczba cytowań wszystkich publikacji wg bazy Web of Science	
- całkowita:	540
- bez autocytowań:	445
indeks Hirscha:	12

5. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Usuwanie związków chloroorganicznych z wody”

5.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

Prace stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem H oraz uszeregowane w kolejności ich omawiania w tekście autoreferatu. Komentarz zawarty w autoreferacie stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych.

H1. K. Kuśmierek ✉, M. Sankowska, K. Skrzypczyńska, A. Świątkowski, The adsorptive properties of powdered carbon materials with a strongly differentiated porosity and their applications in electroanalysis and SPME-GC. *Journal of Colloid and Interface Science* 446 (2015) 91-97. (IF₂₀₁₅ = 3,782)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań adsorpcyjnych, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji, prowadzeniu korespondencji z edytorem. Mój udział szacuję na 40%.

H2. K. Kuśmierek ✉, M. Sankowska, A. Świątkowski, Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 178-183. (IF₂₀₁₄ = 1,173)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy i badaniach adsorpcyjnych, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji i prowadzeniu korespondencji z edytorem. Mój udział szacuję na 50%.

H3. W. Kamiński, K. Kuśmierek ✉, A. Świątkowski, Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN. *Adsorption* 20 (2014) 899-904. (IF₂₀₁₄ = 1,773)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań adsorpcyjnych, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel zamieszczonych w pracy, współredagowaniu publikacji i prowadzeniu korespondencji z edytorem. Mój udział szacuję na 50%.

H4. K. Kuśmierek ✉, A. Świątkowski, Influence of pH on adsorption kinetic of monochlorophenols from aqueous solutions on granular activated carbon. *Ecological Chemistry and Engineering S* 22/1 (2015) 95-105. (IF₂₀₁₅ = 0,552)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich eksperymentów, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy i prowadzeniu korespondencji z edytorem. Mój udział szacuję na 70%.

H5. K. Kuśmierek ✉, A. Świątkowski, The influence of an electrolyte on the adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon and multi-walled carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment* 56 (2015) 2807-2816. (IF₂₀₁₅ = 1,272)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań adsorpcyjnych, opracowaniu wyników, przygotowaniu

rysunków i tabel zamieszczonych w pracy, napisaniu pracy, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 60%.

- H6. K. Kuśmierk** ✉, A. Świątkowski, The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 116 (2015) 261-271. (IF₂₀₁₅ = 1,265)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań adsorpcyjnych i obliczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, napisaniu pracy, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 70%.
- H7. K. Kuśmierk** ✉, M. Szala, A. Świątkowski, Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63 (2016) 371-378. (IF₂₀₁₅ = 2,802)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań adsorpcyjnych, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, współredagowaniu publikacji, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 50%.
- H8. A. Deryło-Marczewska, M. Zienkiewicz-Strzałka, K. Skrzypczyńska, A. Świątkowski, K. Kuśmierk**, Evaluation of the SBA-15 materials ability to accumulation of 4-chlorophenol on carbon paste electrode. *Adsorption* 22 (2016) 801-812. (IF₂₀₁₅ = 1,870)
Mój wkład powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań adsorpcyjnych, przygotowaniu części rysunków i tabel, współudziale w opracowaniu wyników i współredagowaniu publikacji. Mój udział szacuję na 35%.
- H9. K. Kuśmierk** ✉, A. Świątkowski, Removal of chlorophenols from aqueous solutions by sorption onto walnut, pistachio and hazelnut shells. *Polish Journal of Chemical Technology* 17/1 (2015) 23-31. (IF₂₀₁₅ = 0,575)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, napisaniu pracy, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 70%.
- H10. K. Kuśmierk** ✉, K. Zarębska, A. Świątkowski, Hard coal as a potential low-cost absorbent for removal of 4-chlorophenol from water. *Water Science & Technology* 73/8 (2016) 2025-2030. (IF₂₀₁₅ = 1,064)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań adsorpcyjnych, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, współredagowaniu publikacji, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 60%.
- H11. K. Kuśmierk** ✉, A. Świątkowski, Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on fly ash. *Water Environment Research* 88/3 (2016) 231-238. (IF₂₀₁₅ = 0,659)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, napisaniu pracy, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 70%.

- H12. K. Kuśmierek**, L. Dąbek, A. Świątkowski, A comparative study on oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ammonium persulfate. *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 1098-1106. (IF₂₀₁₅ = 1,272)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań adsorpcyjnych, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, współredagowaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 60%.
- H13. K. Skrzypczyńska, K. Kuśmierek** ✉, A. Świątkowski, Carbon paste electrodes modified with various carbonaceous materials for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by differential pulse voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 766 (2016) 8-15. (IF₂₀₁₅ = 2,822)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań adsorpcyjnych i chromatograficznych, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, współredagowaniu publikacji, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział szacuję na 50%.
- H14. K. Kuśmierek**, A. Świątkowski, Degradacja 2-chlorofenolu w roztworach wodnych w obecności nadtlenu wodoru i różnych materiałów węglowych. *Przemysł Chemiczny* 94/12 (2015) 2126-2129. (IF₂₀₁₅ = 0,367)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, współredagowaniu publikacji. Mój udział szacuję na 70%.
- H15. K. Kuśmierek** ✉, The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H₂O₂ oxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 119 (2016) 19-34. (IF₂₀₁₅ = 1,265)
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich badań i obliczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków i tabel, napisaniu pracy, prowadzeniu korespondencji z edytorem i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział wynosi 100%.

5.3. Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników

I. WSTĘP

Rozwój przemysłu oraz rolnictwo nastawione na intensyfikację produkcji powodują wzrost zanieczyszczenia środowiska niebezpiecznymi dla ekosystemu i zdrowia człowieka, związkami chloroorganicznymi. Do grupy tej zalicza się m.in. chlorofenole oraz herbicydy chlorofenoksyoctowe. Te pierwsze dostają się do środowiska (wód powierzchniowych i gruntowych) wraz ze ściekami pochodzącymi z przemysłu chemicznego, podczas produkcji środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych i barwników oraz jako produkty uboczne podczas dezynfekcji wody i ścieków chlorem; natomiast herbicydy głównie w wyniku oprysków obszarów uprawnych [1].

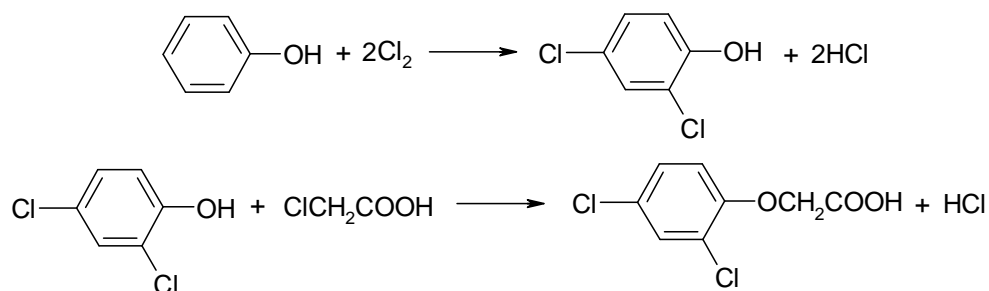
Chlorofenole wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne, a niektóre są silnie toksyczne [2]. Ich nawet niewielka zawartość w wodzie (już stężenia rzędu dziesiątych części $\mu\text{g/L}$) znacznie pogarsza jej właściwości organoleptyczne nadając wodzie charakterystyczny smak i nieprzyjemny zapach.

Herbicydy z grupy kwasów fenoksyalkanokarboksyłowych są podstawowymi substancjami stosowanymi w ochronie zbóż przed chwastami dwuliściennymi. Dwie najważniejsze substancje z tej grupy to 2,4-D i MCPA – odpowiednio kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy i kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy. W samej tylko Polsce związki te są produkowane w skali tysięcy ton rocznie, co stanowi ok. 5-7% produkcji światowej w/w substancji [3]. Podobnie jak chlorofenole, związki te są toksyczne dla zwierząt oraz człowieka – podejrzewane są m.in. o właściwości kancerogenne i mutagenne [4].

Tak szerokie i powszechne zastosowanie związków chloroorganicznych skutkuje ich obecnością w środowisku naturalnym (wodach powierzchniowych, podziemnych, glebie) co stanowi realne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Szczególnie niebezpieczna jest ich obecność w wodzie, która stanowi główne źródło narażenia człowieka na ich toksyczne działanie. Obecność chlorofenoli stwierdzono m.in. w wodzie Wisły na wysokości Gdańska i Warszawy [5] oraz w wodzie pitnej przeznaczonej dla Łodzi, Poznania, Warszawy i Wrocławia [6]. Z kolei obecność herbicydu 2,4-D stwierdzono np. w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych Wielkopolski [7] i Dolnego Śląska [8].

Chlorofenole oraz herbicydy chloroorganiczne są ze sobą ściśle związane i często mogą występować w środowisku równocześnie. Technologia produkcji 2,4-D jest oparta na

reakcji 2,4-dichlorofenolu z kwasem chlorooctowym (Rys. 1). 2,4-Dichlorofenol jest też głównym produktem pośrednim degradacji herbicydu np. na drodze utleniania lub biodegradacji.



Rys. 1. Schemat reakcji syntezy kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [3].

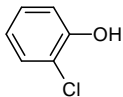
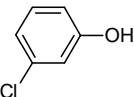
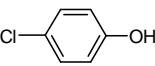
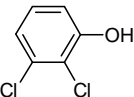
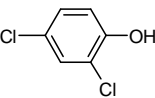
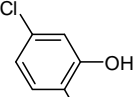
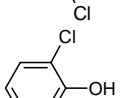
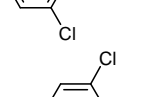
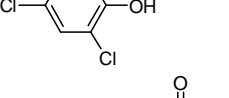
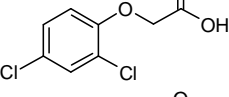
Obecność związków chloroorganicznych w wodzie, głównie ze względu na ich toksyczność i wysoką trwałość, już od szeregu lat stanowi poważny problem wymagający szybkiego działania. W obecnych realiach gospodarczych rezygnacja ze stosowania chlorofenoli czy też środków ochrony roślin jest niemożliwa, rozwiązaniem pozostaje więc zastosowanie odpowiednich metod ich usuwania i degradacji. Zagadnieniu temu poświęcone jest bogate piśmiennictwo; temat ten wciąż cieszy się niesłabnącym zainteresowaniem wielu krajowych i światowych ośrodków badawczych. Chociaż grupę chlorofenoli stanowi 19 głównych kongenerów w praktyce najczęściej badane są monochlorofenole, dichlorofenole oraz 2,4,6-trichlorofenol. Najważniejsze właściwości fizykochemiczne wybranych chlorofenoli oraz dwóch herbicydów – 2,4-D i MCPA przedstawiono w tabeli 1.

Do tej pory opracowano wiele metod mających na celu usuwanie związków organicznych ze środowiska wodnego opartych albo na ich destrukcji albo na ich wydzieleniu np. w procesie adsorpcji. W tym pierwszym przypadku zanieczyszczenia są eliminowane z wód i ścieków na drodze biodegradacji (z udziałem enzymów, bakterii, grzybów) lub destrukcji w procesach chemicznych: zaawansowanych technikach utleniania, utleniania fotochemicznego, utleniania fotokatalitycznego [9]. Metody te często są jednak stosunkowo drogie, bądź nie zapewniają całkowitej mineralizacji. Mogą również generować toksyczne produkty pośrednie rozkładu, niejednokrotnie bardziej niebezpieczne niż związek wyjściowy.

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody na drodze adsorpcji jest wciąż chyba najpowszechniej stosowaną metodą [10,11]. Proces adsorpcji charakteryzuje się stosunkowo niskimi kosztami, prostotą, ponadto nie generuje dodatkowych zanieczyszczeń (produktów ubocznych), jak to ma miejsce w przypadku utleniania zanieczyszczeń. Najczęściej stosowanymi na szeroką skalę adsorbentami są węgle aktywne. Pewien problem stanowi

jednak zagospodarowanie zużytego adsorbentu wysyconego tymi szkodliwymi związkami. Prace badawcze nakierowane są na opracowanie nowych, coraz to bardziej skutecznych (ale równocześnie szybkich i możliwie jak najtańszych) metod degradacji i usuwania związków chloroorganicznych z wody.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych związków chloroorganicznych.

Związek	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa	Rozpuszczalność w wodzie* (g/L)	pK _a
2-CP		128,56	23,3	8,5
3-CP		128,56	22,2	8,9
4-CP		128,56	26,4	9,2
2,3-DCP		163,00	8,2	7,1
2,4-DCP		163,00	5,5	7,8
2,5-DCP		163,00	4,5	7,0
2,6-DCP		163,00	2,6	7,2
2,4,6-TCP		197,45	0,70	6,2
2,4-D		221,04	0,89	2,8
MCPA		200,62	0,82	3,0

* w temp. 25°C

II. ADSORPCJA ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH

Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych na powierzchni ciała stałego jest jednym z najefektywniejszych i najpowszechniej stosowanych sposobów oczyszczania wody. Eksperymenty adsorpcyjne obejmują badania kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji w warunkach równowagowych. Do opisu kinetyki procesu stosowane są najczęściej równania kinetyczne pseudo I [12] i pseudo II rzędu [13], najczęściej w postaci prostoliniowej (1) i (2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

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

gdzie: q_e – adsorpcja w warunkach równowagowych (mmol/g), q_t – ilość adsorbentu, która uległa adsorpcji w czasie t (mmol/g), k_1 (1/min) i k_2 (g/mmol·min) – stałe szybkości adsorpcji pseudo I i pseudo II rzędu.

Do opisu i interpretacji adsorpcji w warunkach równowagowych stosuje się głównie równania izoterm Freundlicha (3) [14] oraz Langmuira (4) [15].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

gdzie: K_F – stała równania Freundlicha ((mmol/g)·(L/mmol)^{1/n}), n – wykładnik równania Freundlicha, q_m – maksymalna pojemność adsorpcyjna na powierzchni adsorbentu (mmol/g), b – stała równania Langmuira (L/mmol).

Inne równania matematyczne opisujące kinetykę (np. model Webera-Morrisa) czy adsorpcję równowagową (równania dwu-, trój- a nawet czteroparametrowe) są stosowane zdecydowanie rzadziej. Taki sposób opisu uzyskanych danych eksperymentalnych był również stosowany w moich pracach wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego. Na pierwszy rzut oka wydaje się to mało nowatorskie, niemniej jednak tylko zastosowanie takiej, wręcz rutynowej, metodyki pozwala na prawidłową ocenę zdolności adsorpcyjnych zastosowanych adsorbentów oraz ich porównanie z danymi literaturowymi.

II a. Materiały węglowe

Zdecydowanie najczęściej stosowanymi adsorbentami w oczyszczaniu wody są węgle aktywne (AC), co wynika głównie z ich dużej powierzchni właściwej rzędu 1000 m²/g i więcej. Proces adsorpcji zależy od właściwości fizykochemicznych węgla aktywnego (jego powierzchni właściwej, rozkładu objętości porów wg rozmiarów, obecności i rodzaju grup funkcyjnych na powierzchni) oraz właściwości samego adsorbentu (masy cząsteczkowej, polarności, rozpuszczalności, budowy strukturalnej, pK_a) [11,16].

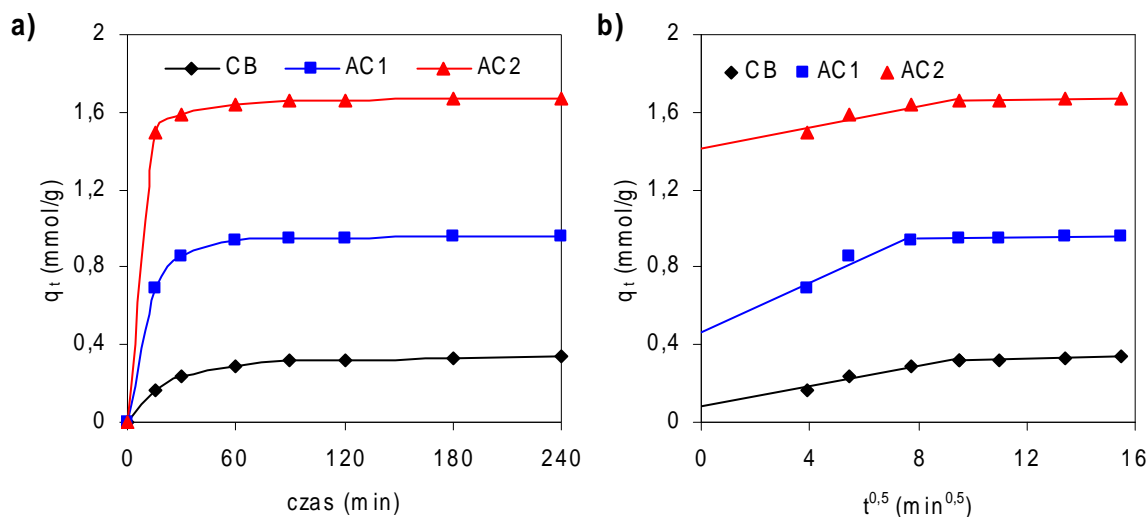
Zdolności adsorpcyjne materiałów węglowych, co zrozumiałe, są ściśle skorelowane z ich strukturą porowatą. Dobitnie potwierdzają to wyniki eksperymentów dotyczące adsorpcji 4-chlorofenolu na pylistych materiałach węglowych o silnie zróżnicowanej strukturze porowatej [H1]. Jako adsorbenty wytypowano trzy materiały węglowe – sadzę Vulcan XC72 (Cabot Corporation), pylisty węgiel aktywny L2S (Ceca) oraz modyfikowany (sproszkowany) węgiel aktywny R3ex (Norit). Dla wszystkich trzech materiałów wyznaczono izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K i na ich podstawie obliczono wielkości powierzchni właściwej S_{BET} , objętości mikroporów V_{mi} i mezoporów V_{me} . Powierzchnia właściwa wynosiła odpowiednio 230 m²/g (sadza), 925 m²/g (węgiel aktywny L2S) i 1530 m²/g (węgiel aktywny R3ex). Równowaga adsorpcyjna dla adsorpcji 4-chlorofenolu ustalała się po około 90 min w przypadku sadzy, po 60 min w przypadku węgla R3ex i zaledwie po 30 minutach w przypadku węgla aktywnego L2S (Rys. 2a). Kinetyka adsorpcji 4-CP przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo II rzędu. W celu zbadania mechanizmu adsorpcji 4-CP na rozpatrywanych adsorbentach zastosowano model dyfuzji wewnątrzcząstkowej [17]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (5)$$

gdzie: k_i jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej (mmol/g·min^{-0.5}), natomiast C_i odpowiada grubości warstwy granicznej (mmol/g).

Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji 4-chlorofenolu na wszystkich trzech adsorbentach została przedstawiona na rysunku 2b w postaci zależności $q_t = f(t^{0.5})$. Przedstawiona zależność pozwala na identyfikację mechanizmu adsorpcji. Jeżeli adsorpcja zachodziłaby wyłącznie za sprawą dyfuzji wewnątrzcząstkowej wtedy zależność $q_t = f(t^{0.5})$ byłaby prostoliniowa w całym zakresie, ponadto krzywa przechodziłaby przez początek układu współrzędnych. Brak liniowości (linia łamana na wykresie) wskazuje z kolei na fakt, że za proces adsorpcji odpowiada kilka procesów, a nie tylko dyfuzja wewnątrzcząstkowa. Pierwszy, stromy odcinek odpowiada adsorpcji na powierzchni zewnętrznej ziarna adsorbentu

lub etapowi natychmiastowej adsorpcji. Drugi odcinek odpowiada etapowi stopniowej, łagodnej adsorpcji, gdzie dyfuzja wewnątrzcząstkowa jest etapem kontrolującym szybkość całego procesu adsorpcji. Jak pokazano na rysunku 2b, żadna z krzywych nie przechodziła przez początek układu współrzędnych co sugeruje, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa nie jest jedynym etapem limitującym proces adsorpcji 4-CP z wody.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji 4-chlorofenolu (0,5 mmol/L) na sadzy Vulcan XC72 (CB), pylistym węglu aktywnym L2S (AC1) oraz modyfikowanym węglu aktywnym R3ex (AC2) **a)** oraz kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej **b)** [H1].

Izotermy adsorpcji zostały opisane równaniami Freundlicha i Langmuira. Nieznacznie lepsze rezultaty (większe wartości R^2) uzyskano dla równania izotermy Langmuira ($> 0,99$). Obliczone wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej (q_m) dla sadzy oraz węgla aktywnych L2S i R3ex wynosiły odpowiednio: 0,526; 1,981 i 3,004 mmol/g. Zdolności adsorpcyjne materiałów węglowych w stosunku do 4-CP były więc ściśle skorelowane z ich powierzchnią właściwą. Wszystkie trzy adsorbenty zostały zastosowane do przygotowania nowych włókien do mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (*Solid Phase Microextraction – SPME*) oraz modyfikacji węglowych elektrod pastowych o czym zostanie wspomniane w dalszej części autoreferatu.

Równie istotną rolę w adsorpcji związków organicznych na węglach aktywnych odgrywa charakter ich powierzchniowych grup funkcyjnych. Grupy funkcyjne nadają powierzchni węgla charakter amfoteryczny a tym samym, w zależności od warunków (m.in. pH roztworu czy też natury chemicznej adsorbentu), mogą zwiększać lub zmniejszać jego zdolności adsorpcyjne [16]. W przypadku zarówno chlorofenoli jak i herbicydów

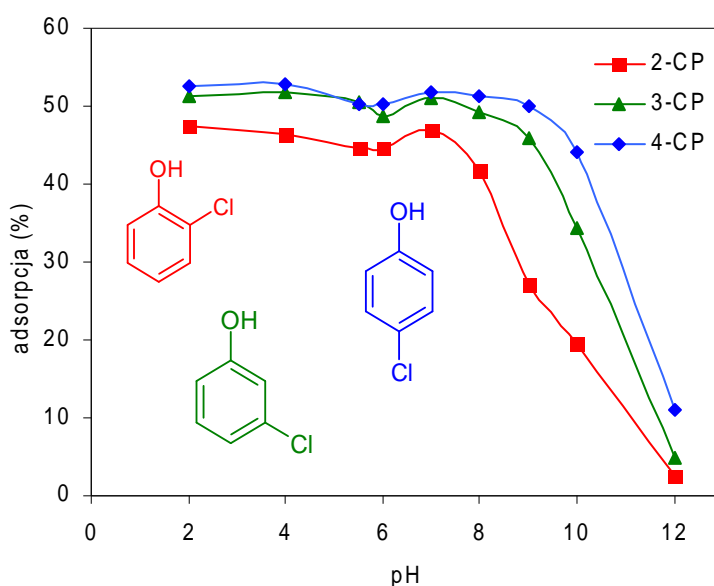
chloroorganicznych najlepszymi adsorbentami okazały się węgle aktywne o zasadowym charakterze powierzchni, najgorsze właściwości adsorpcyjne zaobserwowano dla adsorbentów o kwasowych właściwościach (zawierających kwasowe powierzchniowe grupy tlenowe) [18,19]. W przypadku adsorpcji na tym samym węglu aktywnym powinowactwo adsorpcyjne chlorofenoli i kwasów fenoksyoctowych zwiększa się wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce adsorbentu. Najslabiej adsorbują się monochlorofenole, następnie di-, tri- itd., co jest ściśle skorelowane ze wzrostem masy cząsteczkowej i rozmiaru cząsteczki oraz zmniejszającą się sukcesywnie rozpuszczalnością adsorbatów w wodzie [18,20,21]. Zagadnienia dotyczące wpływu właściwości fizykochemicznych węgla aktywnych na adsorpcję zarówno chlorofenoli jak i herbicydów są stosunkowo dobrze poznane i opisane. Badania adsorpcyjne dotyczyły jednak z reguły albo samych chlorofenoli albo herbicydów (a nie obydwu grup na raz), dlatego też porównanie adsorpcji obydwu grup związków miało wyłącznie charakter pośredni.

W ramach cyklu prac habilitacyjnych zbadano równoczesną adsorpcję chlorofenoli (2-CP, 3-CP, 4-CP) jak i herbicydów chloroorganicznych (2,4-D i MCPA) na granulowanym węglu aktywnym F-300 (Chemviron) [H2]. Równowaga kinetyczna ustalała się po około 5-6 godzinach; kinetyka przebiegała zgodnie z modelem pseudo II rzędu. Szybkość procesu zwiększała się w kolejności 4-CP = 3-CP < 2,4-D < MCPA < 2-CP. W przypadku adsorpcji równowagowej, większe wartości współczynników korelacji (R^2), świadczące o lepszym dopasowaniu modelu matematycznego do wyników eksperymentalnych, zaobserwowano dla równania izotermy Freundlicha. Obliczone wartości stałej Freundlicha K_F , a tym samym powinowactwo adsorpcyjne adsorbatów, zmniejszało się w kolejności: 4-CP > 3-CP > 2-CP > MCPA > 2,4-D.

Zbadano również konkurencyjną adsorpcję 2,4-D i MCPA na węglu F-400 (Chemviron) [H3]. Adsorbenty były adsorbowane indywidualnie z roztworów zawierających 100% 2,4-D lub MCPA oraz z ich dwuskładnikowych mieszanin zawierających 25/75, 50/50 lub 75/25% (mol/mol) 2,4-D i MCPA. Do opisu wyznaczonych izoterm adsorpcji zastosowano równania Freundlicha i Langmuira. Uzyskane z regresji prostoliniowej współczynniki korelacji pokazały, że adsorpcja obydwu adsorbatów jest lepiej opisana równaniem izotermy Freundlicha. Wartości K_F obliczone dla roztworów zawierających wyłącznie 2,4-D ($2,235 \text{ (mmol/g)} \cdot (\text{L/mmol})^{1/n}$) były zdecydowanie niższe niż te uzyskane dla MCPA ($3,521 \text{ (mmol/g)} \cdot (\text{L/mmol})^{1/n}$) co sugeruje, że MCPA charakteryzuje się większym powinowactwem adsorpcyjnym do adsorbentu niż 2,4-D. Opisanie izotermy adsorpcji wieloskładnikowej mieszaniny za pomocą jednego równania Freundlicha dla wszystkich

możliwych kompozycji nie jest jednak możliwe. Dlatego też do opisu równoczesnej adsorpcji 2,4-D i MCPA z ich mieszanin o różnym składzie zastosowano sztuczne sieci neuronowe (*Artificial Neural Network* – ANN). W rezultacie obliczeń z wykorzystaniem ANN uzyskano równowagi adsorpcyjne w zależności od składu i stężenia roztworu w stanie równowagi (30 punktów dla 2,4-D i 30 punktów dla MCPA). Rezultaty końcowe wykazały przydatność sieci neuronowych do obliczeń izoterm adsorpcji 2,4-D i MCPA zarówno w roztworach jednoskładnikowych jak i ich mieszaninach. Adsorpcja herbicydów 2,4-D i MCPA z roztworów wodnych pokazała konkurencyjność oraz dominację (większą adsorpcję) MCPA.

W przypadku adsorpcji z wody istotne znaczenie mają również właściwości fazy ciekłej (roztworu) takie jak pH, siła jonowa czy też temperatura [16]. Znajomość wpływu tych wszystkich parametrów pozwala na dobranie optymalnego adsorbentu w stosunku do konkretnego adsorbentu, co z reguły wiąże się ze znacznym zwiększeniem efektywności całego procesu oczyszczania. O ile wpływ właściwości fizykochemicznych węgla aktywnego na adsorpcję chlorofenoli został już dosyć dobrze poznany, o tyle wpływ właściwości fazy ciekłej wymagał kompleksowych badań. Właściwości kwasowo-zasadowe roztworu wpływają na adsorpcję związków organicznych na węglu aktywnym, poprzez zmianę ładunku elektrycznego na powierzchni adsorbentu oraz stopnia jonizacji adsorbentu. Wpływ pH na adsorpcję 2-, 3- i 4-chlorofenolu na granulowanym węglu aktywnym Norit R3ex [H4] przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ pH roztworu na adsorpcję monochlorofenoli na granulowanym węglu aktywnym Norit R3ex [H4].

Przebieg krzywych zależności adsorpcji od pH jest bardzo zbliżony dla wszystkich adsorbatów, co wynika z ich podobnych właściwości fizykochemicznych. Wartość pK_a dla monochlorofenoli zwiększają się od 8,5 (2-CP) do 9,5 (4-CP). Oznacza to, że w środowisku o $pH < pK_a$ związki występują w postaci sprotonowanej, natomiast w roztworach o $pH > pK_a$ w postaci zdysocjowanej jako obdarzone ładunkiem ujemnym fenolany. Wyznaczona eksperymentalnie wartość punktu zerowego ładunku (pH_{PZC}) adsorbentu wynosiła 7,1. Punkt zerowego ładunku jest to wartość pH, przy którym powierzchnia adsorbentu ma elektryczny ładunek zerowy. W środowisku o pH powyżej punktu zerowego ładunku powierzchnia węgla aktywnego jest naładowana ujemnie, natomiast gdy pH jest mniejsze od pH_{PZC} , wówczas powierzchnia jest naładowana dodatnio. W przypadku chlorofenoli najlepszą skuteczność adsorpcji zaobserwowano w środowisku o pH poniżej ich wartości pK_a . Sugeruje to, że najbardziej korzystne oddziaływanie ma miejsce w przypadku obojętnych elektrycznie cząsteczek adsorbentu i dodatnio naładowanej powierzchni węgla aktywnego. Najgorzej adsorpcja przebiegała w środowisku alkalicznym, co było rezultatem negatywnego oddziaływania zdysocjowanych, posiadających ujemny ładunek cząsteczek adsorbatów z ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentu. W pracy zbadano również wpływ rodzaju kwasu (zastosowano trzy kwasy organiczne i trzy kwasy nieorganiczne) oraz zasady (NaOH i NH_4OH) użytych do zakwaszenia lub alkalizacji środowiska; jak również wpływ pH na kinetykę adsorpcji. Uzyskane wyniki pokazały, że rodzaj zastosowanego kwasu lub zasady do zmiany pH nie wpływa znacząco na efektywność adsorpcji. pH odgrywa natomiast istotną rolę w przypadku kinetyki adsorpcji chlorofenoli na węglu aktywnym, zwłaszcza w pH powyżej wartości ich pK_a . W środowisku o pH poniżej wartości pK_a chlorofenoli wpływ ten jest znikomy. Uzyskane wartości k_2 w przypadku wszystkich chlorofenoli były mniej więcej na stałym poziomie w przedziale pH od 2 do 8, natomiast w pH powyżej 9 (powyżej wartości pK_a) obniżały się znacząco [H4].

Obecność soli w wodzie może wpływać na adsorpcję na skutek interakcji jonów elektrolitu z adsorbentem w roztworze i na powierzchni adsorbentu, jak również poprzez modyfikację ładunku na powierzchni adsorbentu. Te oddziaływania, w zależności od właściwości adsorbentu i adsorbentu, mogą zwiększać lub zmniejszać adsorpcję. W celu wyjaśnienia tego zjawiska zbadano adsorpcję 4-chlorofenolu z wody dejonizowanej oraz roztworów soli nieorganicznych na granulowanym węglu aktywnym F-400 (Chemviron) oraz wielościennych nanorurkach węglowych (Chengu Organic Chemical Co. Ltd) [H5]. Kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo II rzędu. Obecność soli w roztworze zwiększała szybkość adsorpcji 4-CP na nanorurkach, ale nie wpływała znacząco

na kinetykę adsorpcji na węglu aktywnym. Zbadano również adsorpcję w warunkach równowagowych z wody oraz roztworów trzech soli (NaCl, NaNO₃ i Na₂SO₄ o różnych stężeniach). Uzyskane eksperymentalnie izotermy były dobrze opisane równaniem Freundlicha ($R^2 > 0,99$). Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do 4-CP zwiększała się w roztworach soli. Przy takich samych stężeniach soli w fazie ciekłej (0,05 lub 0,1 mol/L) 4-CP najlepiej adsorbował się z roztworów Na₂SO₄. Adsorpcja z roztworów zawierających NaCl i NaNO₃ była na tym samym poziomie. Sugeruje to, że na adsorpcję wpływa nie tyle obecność soli w fazie ciekłej (czy też rodzaj zastosowanego elektrolitu) ile raczej siła jonowa roztworu. Przy identycznych stężeniach soli, siła jonowa roztworów NaCl i NaNO₃ jest taka sama, podczas gdy roztworu Na₂SO₄ jest trzykrotnie większa. Adsorpcja 4-CP z 0,0167 mol/L roztworu Na₂SO₄ była praktycznie na takim samym poziomie jak z roztworów NaCl i NaNO₃ o stężeniu 0,05 mol/L (K_F równe odpowiednio 3,513, 3,551 i 3,498 (mmol/g)·(L/mmol)^{1/n}) co było spowodowane taką samą siłą jonową roztworów (0,05 mol/L). Nie zaobserwowano natomiast wpływu siły jonowej roztworu na adsorpcję 4-CP na wielościennych nanorurkach węglowych. Wyznaczone wartości K_F dla wody oraz roztworów Na₂SO₄, NaCl i NaNO₃ wynosiły odpowiednio 0,259, 0,270, 0,271 i 0,269 (mmol/g)(L/mmol)^{1/n}. Wyjaśnieniem tego fenomenu może być zjawisko agregacji nanorurek w obecności elektrolitu, które zmniejsza ich wymiary przy równoczesnym zwiększeniu gęstości i tym samym wpływa niekorzystnie na adsorpcję związków organicznych [22].

Eksperymenty adsorpcyjne są prowadzone standardowo w kolbach Erlenmeyera zawierających znaną objętość roztworu adsorbentu (o znanym stężeniu) i znaną ilość adsorbentu. Zawartość kolb jest następnie mieszana aż do osiągnięcia stanu równowagi. Wpływ sposobu mieszania jest jednak najczęściej ignorowany.

Jak się wydaje, po raz pierwszy zbadano wpływ mieszania roztworów na adsorpcję, w tym konkretnym przypadku 4-chlorofenolu na granulowanym węglu aktywnym Organosorb-10 [H6]. Zbadano wpływ kształtu naczynia, w którym prowadzone są eksperymenty (kolba Erlenmeyera vs. kolba okrągłodenna), rodzaju zastosowanego mieszadła (wytrząsarka laboratoryjna, mieszadło magnetyczne, łopatkowe mieszadło mechaniczne), jak również mieszania za pomocą przepływającego gazu (N₂ vs. powietrze). Zbadano również wpływ szybkości mieszania na kinetykę adsorpcji 4-CP. Zbiórcze wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ różnych technik i warunków mieszania roztworów na kinetykę adsorpcji 4-CP na węglu aktywnym. Warunki eksperymentalne: stężenie początkowe 4-CP = 1,0 mmol/L, objętość roztworu = 0,05 L, masa adsorbentu = 0,025 g, temperatura 25°C [H6].

Sposób mieszania	Kinetyka adsorpcji	Pojemność adsorpcyjna
	k_2 (g/mmol·min)	q_e (mmol/g)
wytrząsarka	kolba okrągłodenna V = 200 obr./min	
	0,442 ± 0,017	1,290 ± 0,031
	kolba Erlenmeyera V = 200 obr./min	
mieszadło mechaniczne	0,597 ± 0,013	1,359 ± 0,022
	V = 100 obr./min	
	0,577 ± 0,007	1,385 ± 0,050
	V = 200 obr./min	
	0,701 ± 0,050	1,442 ± 0,034
	V = 300 obr./min	
mieszadło magnetyczne	0,850 ± 0,033	1,464 ± 0,052
	V = 500 obr./min	
	1,264 ± 0,097	1,520 ± 0,066
	V = 100 obr./min	
	0,577 ± 0,007	1,385 ± 0,050
	V = 200 obr./min	
powietrze	0,701 ± 0,050	1,442 ± 0,034
	V = 300 obr./min	
	0,850 ± 0,033	1,464 ± 0,052
	V = 500 obr./min	
azot	1,264 ± 0,097	1,520 ± 0,066
	0,672 ± 0,005	1,520 ± 0,029
	0,669 ± 0,031	1,545 ± 0,057

Adsorpcja przebiegała szybciej w kolbach płaskodennych (Erlenmeyera) niż w kolbach okrągłodennych. Przy takiej samej prędkości mieszania (200 obr./min) adsorpcja przebiegała wolniej i mniej efektywnie przy użyciu wytrząsarki laboratoryjnej niż mieszadeł magnetycznego i mechanicznego (różnica między tymi dwoma ostatnimi nie była istotna statystycznie). Było to wynikiem mechanicznego rozdrobnienia adsorbentu w wyniku kontaktu jego cząstek z mieszadłem (dipolem) magnetycznym i łopatkami mieszadła mechanicznego. W przypadku zastosowania gazów (prędkość przepływu 1,5 dm³/min) skuteczność adsorpcji była porównywalna z wynikami uzyskanymi podczas mieszania magnetycznego i mechanicznego z prędkością 200 obr./min. Nie zaobserwowano różnicy między azotem i powietrzem (warunki beztlenowe i tlenowe). Szybkość adsorpcji 4-CP na węglu aktywnym wzrastała również wraz ze wzrostem prędkości mieszania. Najlepsze efekty uzyskano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego i mechanicznego przy prędkości 500 obr./min. Takie warunki wydają się więc najlepsze, niemniej jednak są one trochę

zafałszowane (sztucznie zawyżone) na skutek destrukcji struktury adsorbentu podczas mieszania. W wyborze optymalnej techniki laboratoryjnej należy również wziąć pod uwagę jej przepustowość – możliwość badania kilku próbek równocześnie. W takim przypadku najlepszym rozwiązaniem wydaje się wytrząsarka laboratoryjna, za pomocą której można mieszać równocześnie od kilku do nawet kilkudziesięciu próbek, a ponadto odbywa się to bez zmiany struktury adsorbentu. Wyniki badań jasno pokazały, że mieszanie roztworów adsorbatów jest ważnym czynnikiem wpływającym na ich kinetykę adsorpcji na węglu aktywnym i powinno być brane pod uwagę w planowaniu tego typu eksperymentów.

Chociaż do oczyszczania wody na skalę przemysłową wykorzystywany jest przede wszystkim węgiel aktywny równolegle prowadzone są intensywne badania dotyczące zastosowania nowych materiałów w procesach adsorpcji. Do takich nowych, potencjalnych adsorbentów można niewątpliwie zaliczyć materiały węglowe C-C₂Cl₆ i C-C₆Cl₆ otrzymane metodą syntezy spaleniowej mieszanin zawierających heksachloroetan lub heksachlorobenzen z azydkiem sodu [23]. Materiały te zbadano pod kątem ich adsorpcyjnych właściwości w stosunku do 2,4-dichlorofenolu i kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [H7]. Powierzchnia właściwa S_{BET} C-C₂Cl₆ wynosiła 99 m²/g natomiast C-C₆Cl₆ 228 m²/g. Jako materiały referencyjne zastosowano komercyjne sadze Carbopack B (Supelco) i Vulcan XC72 (Cabot Corporation) o powierzchniach właściwych, odpowiednio 100 m²/g i 230 m²/g. Zbadano zarówno kinetykę adsorpcji jak i adsorpcję w warunkach równowagowych. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30 min na materiałach C-C₂Cl₆ i C-C₆Cl₆ oraz po około 90-120 min na komercyjnych sadzach. Kinetyka adsorpcji obydwu adsorbatów przebiegała zgodnie z równaniem pseudo II rzędu. Na każdym adsorbencie szybciej adsorbował się chlorofenol. Dla obydwu adsorbatów większe wartości współczynników k_2 zaobserwowano dla materiałów C-C₆Cl₆ i C-C₂Cl₆ niż dla referencyjnych adsorbentów komercyjnych. Izotermy adsorpcji 2,4-DCP i 2,4-D były dobrze opisane zarówno za pomocą modelu Freundlicha jak i Langmuira. Wartości parametrów q_m i K_F , opisujące właściwości adsorpcyjne adsorbatów, wzrastały w kolejności C-C₂Cl₆ < CB-C < CB-V < C-C₆Cl₆ w przypadku obydwu adsorbatów. Wyniki pokazały, że adsorpcja 2,4-DCP i 2,4-D jest ściśle skorelowana z właściwościami fizykochemicznymi zastosowanych adsorbatów. Obydwa adsorbaty lepiej adsorbowały się na C-C₆Cl₆ oraz sadzy Vulcan XC 72, które charakteryzowały się ponad dwukrotnie większą powierzchnią S_{BET} niż C-C₂Cl₆ i CB-C. Porównując ze sobą materiały o takich samych powierzchniach właściwych, lepszym adsorbentem okazała się sadza Carbopack B ($S_{\text{BET}} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$) niż C-C₂Cl₆ ($S_{\text{BET}} = 99 \text{ m}^2/\text{g}$).

Różnice te wynikały z różnej chemii powierzchni obydwu adsorbentów. Na powierzchni C-C₂Cl₆ znajdowało się więcej grup tlenowych (ketonowych, karboksylowych, fenolowych, eterowych lub laktonowych), których obecność nie sprzyjała adsorpcji związków chloroorganicznych. Najlepszym adsorbentem okazał się C-C₆Cl₆, którego pojemność adsorpcyjna okazała się większa niż referencyjnej sadzy Vulcan XC72. Te różnice były spowodowane różną strukturą porowatą obydwu materiałów – chociaż miały takie same powierzchnie S_{BET} . C-C₆Cl₆ charakteryzował się lepiej rozwiniętą strukturą mezoporowatą, która determinowała jego większą pojemność adsorpcyjną i w konsekwencji większą skuteczność w usuwaniu 2,4-DCP i 2,4-D z wody. Obydwa materiały węglowe C-C₂Cl₆ i C-C₆Cl₆ charakteryzowały się relatywnie dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi – zadowalającą pojemnością adsorpcyjną i bardzo dobrymi parametrami kinetycznymi. Z uwagi na fakt, że ich produkcja metodą syntezy spaleniowej jest skomplikowana i kosztowna, zastosowanie tych materiałów do oczyszczania wody w charakterze tradycyjnych adsorbentów jest nieekonomiczne. Niemniej jednak ich bardziej specyficzne zastosowanie np. do przygotowywania włókien do ekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME), wydaje się być bardzo interesujące.

II b. Adsorpcja na materiałach krzemionkowych

Materiały krzemionkowe stanowią stosunkowo nową i całkiem odmienną od węgla aktywnych grupę adsorbentów. Do grupy tej zalicza się żele krzemionkowe (silikażele) oraz tzw. uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (*Ordered Mesoporous Silicas*), do których najbardziej znanych przedstawicieli należą MCM-41 i SBA-15. Materiały te charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania oraz dużymi możliwościami modyfikacji powierzchni, dzięki czemu, przynajmniej w teorii, mogą świetnie sprawdzać się w roli adsorbentów. Pomimo kilkakrotnie podejmowanych prób, ich przydatność do usuwania związków chloroorganicznych z wody nie została jasno sprecyzowana. Adsorpcję 4-chlorofenolu na krzemionce SBA-15 opisali w swoich pracach *Anbia i Amirmahmoodi* [24], *Toufaily* [25] oraz *Moritz* [26], ale wyniki znacznie się od siebie różnią. Izotermy adsorpcji były opisane lepiej, raz równaniem Freundlicha [24], a innym razem modelem Langmuira [25,26]. Również uzyskane wartości pojemności adsorpcyjnych (q_m) różniły się znacząco (57,5 mg/g [24], 0,3 mg/g [25] i 9,6 mg/g [26]) mimo iż powierzchnie właściwe adsorbentów były porównywalne (812 m²/g [24], 678 m²/g [25] i 828 m²/g [26]).

Dlatego też, zbadano adsorpcję 4-chlorofenolu na uporządkowanej mezoporowatej krzemionce SBA-15 [H8]. Jako adsorbenty zastosowano krzemionkę komercyjną SBA-15-

Sigma (Sigma-Aldrich) oraz zsyntetyzowane w Zakładzie Fizykochemii Powierzchni Ciała Stałego Wydziału Chemii UMCS: niemodyfikowaną krzemionkę SBA-15 i krzemionkę funkcjonalizowaną grupami aminowymi SBA-15-NH₂. Adsorpcja 4-CP była dobrze opisana równaniem Langmuira; obliczone wartości pojemności adsorpcyjnych (q_m) zwiększały się w kolejności: SBA-15 < SBA-15-Sigma < SBA-15-NH₂. Pojemności adsorpcyjne niemodyfikowanych krzemionek były zdecydowanie mniejsze niż modyfikowanej grupami – NH₂. Komercyjna krzemionka SBA-15-Sigma okazała się nieznacznie lepszym adsorbentem ($q_m = 29,3 \mu\text{mol/g}$) niż zsyntetyzowana krzemionka SBA-15 ($q_m = 28,4 \mu\text{mol/g}$), co wynikało najprawdopodobniej z jej większej powierzchni właściwej (517 vs. 464 m²/g). Mimo najmniejszej powierzchni właściwej (307 m²/g) najlepszym adsorbentem okazała się krzemionka SBA-15-NH₂ ($q_m = 71,6 \mu\text{mol/g}$). Było to wynikiem korzystniejszej interakcji pomiędzy 4-CP i adsorbentem ze względu na obecność wolnej pary elektronów oraz zasadowego charakteru powierzchni modyfikowanej krzemionki. Uzyskane wyniki, jak i rezultaty przedstawione w literaturze, pokazują, że krzemionka SBA-15 jest bardzo nieprzewidywalnym adsorbentem w stosunku do 4-CP. Dodatkowo, pomimo stosunkowo dużej powierzchni właściwej (rzędu kilkuset m²/g) jej zdolność do adsorpcji 4-CP jest bardzo mała, zwłaszcza w porównaniu do węgla aktywnych. Dlatego też zastosowanie SBA-15 jako adsorbentu do usuwania chlorofenoli z wody jest nieracjonalne. Wszystkie trzy materiały okazały się jednak o wiele bardziej interesujące jako modyfikatory węglowych elektrod pastowych, co zostanie omówione w dalszej części autoreferatu.

II c. Sorpcja na materiałach typu „low cost”

W praktyce jako adsorbenty najczęściej stosowane są węgle aktywne. Największym problemem związanym ze stosowaniem węgla aktywnych jest konieczność ich okresowej regeneracji, co jest kosztowne i niepraktyczne na dużą skalę oraz dodatkowo generuje duże ilości ścieków. Z tego powodu coraz większym zainteresowaniem – jako możliwa alternatywa dla węgla aktywnych – cieszą się tzw. tanie sorbenty określane w literaturze anglojęzycznej jako „low cost”. Materiały takie powinny być przede wszystkim tanie, dostępne na dużą skalę, nie wymagać regeneracji oraz być łatwe do utylizacji [27-29]. W praktyce stosuje się różne nieorganiczne i biologiczne materiały naturalne oraz materiały odpadowe z działalności rolniczej oraz przemysłowej. Według klasyfikacji zaproponowanej przez *Ali'ego* [29] sorbenty tego typu można podzielić na:

- odpady domowe (odpady z owoców, skorupy orzechów, zużyte opony);

- produkty rolne (kora, pyły, trociny i inne pozostałości po obróbce drewna, łuski ryżu, inne odpady rolne);
- odpady przemysłowe (odpady ropopochodne, popioły lotne, odpady z przemysłu cukrowniczego, czerwony szlam, żużel wielkopiecowy)
- materiały pochodzenia morskiego (chitozan i odpady przetwórstwa owoców morza, wodorosty i algi, pozostałe odpady);
- gleba i złoża mineralne (zeolity, gleby i osady);
- tlenki i wodorotlenki metali.

Interesującymi materiałami, spełniającymi wszelkie kryteria, jakimi powinien charakteryzować się tani adsorbent, wydają się być łupiny orzechów. Zbadano kinetykę oraz sorpcję równowagową trzech monochlorofenoli (2-CP, 3-CP i 4-CP) na łupinach orzechów włoskich, laskowych i pistacjowych [H9]. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 2 godzinach, sorpcja przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo II rzędu. Obliczone wartości stałych kinetycznych k_2 zwiększały się w kolejności 4-CP < 3-CP < 2-CP. Rodzaj sorbentu nie wpływał znacząco na szybkości adsorpcji poszczególnych adsorbatów. Adsorpcja chlorofenoli okazała się być silnie zależna od pH fazy ciekłej na tej samej zasadzie jak miało to miejsce podczas adsorpcji na węglu aktywnym [H4]. Adsorpcja w warunkach równowagowych zachodziła zgodnie z modelem Freundlicha. Najlepszym sorbentem do usuwania chlorofenoli z wody okazały się łupiny pistacji, a najgorszym łupiny orzecha laskowego. Różnice te były jednak niewielkie, podobnie jak i różnice pomiędzy adsorpcją poszczególnych chlorofenoli na tym samym sorbencie.

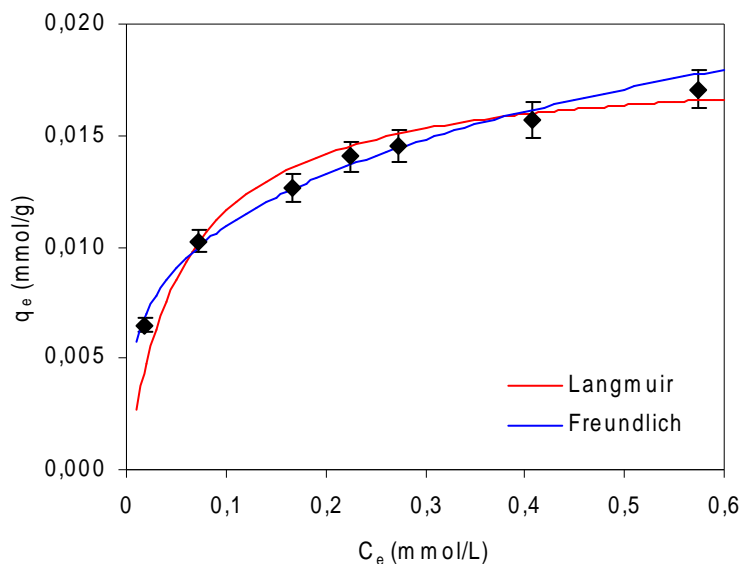
Zbadano również adsorpcję 4-chlorofenolu na trzech węglach kamiennych z polskich kopalń: „Zofiówka” (HC-Z), „Pniówek” (HC-P) oraz “Jas-Mos Ruch Moszczenica” (HC-M) [H10]. Węgłe kamienne nie należą do typowych sorbentów typu „low cost” (nie są odpadem), niemniej jednak spełniają pozostałe kryteria dla tego typu materiałów – są tanie i dostępne na szeroką skalę. Adsorpcja 4-CP zmniejszała się wraz ze zwiększaniem początkowego pH roztworu z 7,0 do 10,5; oraz zwiększała się ze wzrostem siły jonowej roztworu. Zależności te były bardzo zbliżone do tych obserwowanych w przypadku węgla aktywnych [H4]. Kinetyka procesu była dobrze opisana równaniem pseudo II rzędu; równowaga ustalała się po około 2 godzinach. Szybkość adsorpcji 4-CP na węglach kamiennych zwiększała się w kolejności: HC-Z < HC-P < HC-M. Izotermy adsorpcji były najlepiej opisane równaniem izotermy Langmuira, chociaż niewiele mniejsze wartości współczynników korelacji uzyskano dla

pozostałych modeli (Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Sipsa i Redlicha-Petersona). Obliczone wartości pojemności adsorpcyjnej Langmuira (q_m) wynosiły 0,0223, 0,0203 i 0,0195 mmol/g odpowiednio dla węgla HC-Z, HC-P i HC-M.

W celu prawidłowej oceny sorpcyjnych właściwości zastosowanych materiałów konieczne jest ich porównanie z innymi adsorbentami. Porównanie takie nie jest jednak proste z uwagi na fakt, że dane literaturowe nie są ustandaryzowane. Autorzy prowadzą badania w różnych warunkach (w różnych pH, zakresach stężeń, temperaturach), stosują różne jednostki (miligramy lub milimole) oraz różne równania izoterm do opisu adsorpcji. Dlatego łupiny orzechów i węgle kamienne zostały porównane wyłącznie z materiałami, które badano w zbliżonych warunkach laboratoryjnych w stosunku do 4-chlorofenolu. Wartości stałych Freundlicha K_F opisujące wielkość adsorpcji 4-CP na łupinach orzechów włoskich, laskowych i pistacji wynosiły odpowiednio 0,008, 0,008 i 0,012 (mmol/g)·(L/mmol)^{1/n} [H9]. W przypadku sorpcji 4-CP na węglach kamiennych wartości K_F wynosiły od 0,0272 do 0,0324 [H10], 0,025 na bentonicie [30], 0,037 na torfie [31], 0,118 na zmodyfikowanych osadach ściekowych [32], 0,467 na sadzy Vulcan XC72 [H1], 2,153 na węglu aktywnym L2S [H1] czy też aż 2,856 (mmol/g)·(L/mmol)^{1/n} na modyfikowanym węglu R3ex [H1]. Wyznaczone na podstawie równania Langmuira wartości q_m dla węgla kamiennych wahały się w granicach od 0,0195 do 0,0223 mmol/g [H10]. Maksymalna pojemność sorpcyjna dla 4-CP wynosiła 0,020 mmol/g na chitozanie [33], 0,023 mmol/g przy użyciu miazgi węglowej [34], czy też 3,004 mmol/g na węglu aktywnym [H1]. Jak widać pojemność sorpcyjna łupin orzechów i węgla kamiennych, zwłaszcza w porównaniu do węgla aktywnych, nie wygląda imponująco. Tak duże różnice są efektem znacznych dysproporcji w powierzchni właściwej tych materiałów – dla węgla aktywnych wynosi ona około 1000 m²/g, jest więc kilkaset razy większa niż łupin orzechów czy węgla kamiennych. Na tle innych tanich sorbentów zastosowane materiały wypadają porównywalnie dobrze.

Przeprowadzono również badania mające na celu ocenę przydatności popiołu z węgla brunatnego jako potencjalnego adsorbentu do usuwania kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z wody [H11]. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po mniej więcej 60 minutach. Izotermy adsorpcji 2,4-D przedstawiono na rysunku 4. Obliczone na podstawie równań izoterm Freundlicha i Langmuira parametry adsorpcyjne wynosiły: $K_F = 0,021$ (mmol/g)·(L/mmol)^{1/n}, $n = 3,536$ ($R^2 = 0,989$) oraz $q_m = 0,018$ mmol/g, $b = 17,15$ L/mmol ($R^2 = 0,995$). Pojemność adsorpcyjna popiołu była porównywalna z innymi sorbentami typu “low cost”; wartość q_m dla biomasy wynosiła 0,400 mmol/g [35], a dla łupków bitumicznych 0,005 mmol/g [36]. Zbadano również wpływ masy początkowej adsorbentu, pH i siły jonowej roztworu oraz

temperatury na proces adsorpcji. Wyznaczono parametry termodynamiczne procesu adsorpcji, m.in. entalpię ($\Delta H^\circ = 5,694$ kJ/mol), entropię ($\Delta S^\circ = 0,039$ kJ/mol·K) i energię swobodną Gibbsa (ΔG° wynosiło od $-6,838$ (50°C) do $-5,874$ (25°C)). Ujemne wartości ΔG° oraz dodatnie wartości ΔH° wskazują na spontaniczny i endotermiczny charakter adsorpcji 2,4-D.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji 2,4-D na popiele z węgla brunatnego [H11].

Wobec stosunkowo niewielkiej pojemności sorpcyjnej materiałów typu „low cost” zastąpienie nimi węgla aktywnego, np. w stacjach uzdatniania wody, jest nieracjonalne. Jednak ich zastosowanie do tworzenia barier ochronnych oraz ekranów ograniczających przenikanie i migrację zanieczyszczeń organicznych do wód powierzchniowych i podziemnych (np. odpadów pestycydowych z mogilników) wydaje się być bardzo interesujące. Zastosowanie takich alternatywnych materiałów jako adsorbentów może być również interesujące z komercyjnego punktu widzenia, ze względu na ich niski koszt i dużą dostępność. Średni koszt usunięcia 1 kg 4-CP za pomocą węgla kamiennego wynosi około 15 € dla porównania przy użyciu komercyjnego węgla aktywnego wynosi około 100 €[H10].

III. UTLENIANIE ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH

Drugą równie popularną grupą metod eliminacji związków chloroorganicznych z wód czy ścieków jest ich destrukcja w procesach chemicznych, głównie za pomocą tzw. zaawansowanych technik utleniania (*Advanced Oxidation Processes* – AOP). Metody te

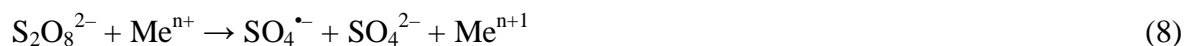
polegają na wytworzeniu reaktywnych rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) o wysokim potencjale oksydoredukcyjnym (2,8 V) [9]. Rodniki hydroksylowe powstają w efekcie działania promieniowania UV na ozon lub nadtlenek wodoru, w reakcji Fentona, czy też przy udziale katalizatorów np. TiO_2 [9]. Wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe reagują ze związkami organicznymi tworząc rodniki organiczne ($\text{R}\cdot$ i $\text{ROO}\cdot$), które inicjują dalsze reakcje utleniania i degradacji [9]. Efektem tego wszystkiego jest praktycznie całkowita mineralizacja związku organicznego prowadząca do powstania wody, ditlenku węgla i związków nieorganicznych. Dlatego też utlenianie metodami AOP staje się coraz popularniejsze jako uzupełnienie lub wręcz zastąpienie metod konwencjonalnych. Pewnym ograniczeniem metod AOP jest stosunkowo niewielka trwałość nadtlenku wodoru i ozonu w środowisku wodnym.

III a. Nadtlenodisiarczan(VI) diamonu

Interesującą alternatywą, lub też uzupełnieniem technik AOP, może być zastosowanie w charakterze utleniacza jonów nadtlenodisiarczanowych(VI) ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Anion nadtlenodisiarczanowy jest najmocniejszym utleniaczem z rodziny związków nadtlenowych. Standardowy potencjał reakcji utleniania-redukcji wynosi $E^\circ \sim 2,1$ V dla reakcji (6):



Jest więc niższy niż potencjał *redox* rodników hydroksylowych (2,8 V), ale porównywalny z ozonem (2,1 V) i wyższy niż nadtlenku wodoru (1,8 V), manganianu(VII) (1,7 V) czy tlenku chloru(IV) (1,5 V) [37]. Jony $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ są stabilne w temperaturze pokojowej, a ponadto charakteryzują się większą stabilnością w wodzie w porównaniu z ozonem i nadtlenkiem wodoru [38,39]. Dodatkowo mogą być łatwo aktywowane ciepłem (7), promieniowaniem UV (7) lub jonami metali przejściowych (8) tworząc rodnik siarczanowy ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), który ma większy potencjał oksydacyjno-redukcyjny ($E^\circ \sim 2,6$ V).



Tak utworzone rodniki siarczanowe inicjują reakcje z udziałem innych rodników i utleniaczy (równania 9-14), w konsekwencji następuje degradacja zanieczyszczeń organicznych [38,40].





Nadtlenodisiarczan(VI) diamonu został zastosowany do degradacji 2,4-dichlorofenolu oraz kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [H12]. W ramach optymalizacji metody zbadano wpływ stężenia początkowego utleniacza, pH, temperatury i stężenia jonów żelaza(II). Skuteczność i szybkość utleniania zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia utleniacza w roztworze. 2,4-DCP utleniał się szybciej i bardziej skutecznie w warunkach zasadowych (pH 9,0), a 2,4-D w warunkach kwasowych (pH 3,0). Wraz ze wzrostem pH środowiska z 3,0 do 9,0 zaobserwowano zwiększenie skuteczności degradacji 2,4-DCP z 13,6 do 60% oraz znaczne pogorszenie 2,4-D z 25,0 do 5,9%. Wydajność procesu, wzrastała znacznie wraz ze wzrostem temperatury w przedziale od 25 do 50°C oraz w obecności jonów żelaza(II) (optymalny stosunek molowy $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ do Fe^{2+} wynosił 1:2). Najlepsze rezultaty uzyskano w temperaturze 50°C w obecności jonów żelaza(II). W takich warunkach całkowita degradacja 2,4-DCP i 2,4-D obserwowano po odpowiednio 45 i 60 minutach. Chlorofenol utleniał się szybciej i bardziej wydajnie niż 2,4-D co sugeruje, że cząsteczka herbicydu jest bardziej stabilna i mniej podatna na degradację. Uzyskane wyniki pokazały dużą skuteczność nadtlenodisiarczanu(VI) diamonu w usuwaniu związków chloroorganicznych z wody. Ograniczeniem aplikacyjnym metody jest jednak stosunkowo wysoka temperatura oraz odmienne wymagania konieczne do efektywnej degradacji chlorofenoli (środowisko alkaliczne) i herbicydów (środowisko kwasowe).

III b. Elektrotlenianie

Osobną kategorię wśród metod eliminacji związków chloroorganicznych z wód stanowi ich elektrochemiczne utlenianie. Jedną z najczęściej stosowanych technik w badaniach utleniania chlorofenoli i kwasów fenoksyoctowych jest woltamperometria. W ostatnich latach do usuwania związków chloroorganicznych na drodze elektrotleniania zastosowano wiele różnych materiałów elektrodowych, m.in. sadze [41,42], węgle aktywne [19], węgiel szklisty [43], grafit [44], złoto [45], platynę [46] czy diament [47].

Badania podjęte w ramach cyklu prac habilitacyjnych dotyczyły jednak nie tyle elektrodegradacji związków chloroorganicznych, ile wykorzystania procesów elektrotleniania w analityce. Głównym celem było opracowanie nowych pastowych elektrod węglowych (*Carbon Paste Electrodes* – CPEs) i ich zastosowanie w detekcji i oznaczaniu związków chloroorganicznych w wodzie techniką różnicowej woltamperometrii pulsowej (*Differential Pulse Voltammetry* – DPV). Węglowe elektrody pastowe składają się z pasty z proszku grafitowego i oleju parafinowego (substancja wiążąca). Ich niewątpliwą zaletą jest

stosunkowo niska cena oraz łatwość ich modyfikacji poprzez dodawanie do pierwotnego składu grafit-olej parafinowy, trzeciego składnika (modyfikatora) [48,49]. Wszystkie pomiary woltamperometryczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym – węglowa elektroda pastowa służyła jako elektroda pracująca, elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa, zaś elektrodą pomocniczą był drucik platynowy.

Do detekcji 4-chlorofenolu zastosowano elektrody pastowe modyfikowane wspomnianymi wcześniej materiałami krzemionkowymi (SBA-15, SBA-15-Sigma, SBA-15-NH₂) [H8] oraz sproszkowanymi materiałami węglowymi (sadza Vulcan XC72, węgle aktywne L2S i R3ex) [H1]. Obecność modyfikatora w paście elektrod pastowych (grafitowych) powodowała podwyższenie wartości natężenia prądu piku rejestrowanych woltamogramów DPV. Dla każdego modyfikatora zaobserwowano wzrost prądu piku wraz ze zwiększaniem jego udziałem w mieszaninie z grafitem w paście CPE. Wyniki badań pokazały również korelację między natężeniem prądu piku a powierzchnią właściwą S_{BET} zastosowanych modyfikatorów, zarówno krzemionkowych jak i węglowych. Sygnał analityczny wzrastał wraz z rosnącą powierzchnią właściwą zastosowanego modyfikatora.

Podobną prawidłowość zaobserwowano w przypadku detekcji 2,4-D z użyciem elektrod pastowych modyfikowanych materiałami węglowymi o bardzo zróżnicowanej powierzchni właściwej (od 98 do 1530 m²/g) [H13]. Jako modyfikatory zastosowano dwie sadze węglowe Carbopack B i Vulcan XC72, dwa sita molekularne Carboxen 1021 i Carboxen 1000 oraz dwa węgle aktywne L2S i R3ex. Przygotowane elektrody pastowe zawierały 2,5, 5 i 10% mas. modyfikatora w stosunku do grafitu. Stosując zoptymalizowane warunki analityczne (potencjał początkowy +1,54 V, czas akumulacji 8 minut, 10% zawartość modyfikatora w paście) uzyskano liniową zależność prądu piku od stężenia 2,4-D w przedziale od 0,01 do 0,5 mmol/L ($R^2 > 0,99$). W porównaniu do niemodyfikowanej (grafitowej) elektrody wszystkie nowe elektrody pastowe charakteryzowały się większą czułością analityczną. W przypadku elektrody grafitowej granica wykrywalności (*Limit of Detection* – LOD) wynosiła 50 μmol/L. W przypadku elektrod modyfikowanych wartości LOD wahały się w granicach od 3,4 μmol/L (sadza Carbopack B o powierzchni właściwej 98 m²/g) do 0,6 μmol/L (węgiel aktywny R3ex o powierzchni 1530 m²/g). Czułość metody była skorelowana z rodzajem (właściwościami) zastosowanego modyfikatora – zwiększała się wraz ze wzrostem pojemności adsorpcyjnej i powierzchnią właściwą zastosowanych materiałów. Opracowane metody, po ich wcześniejszej kalibracji i walidacji, zostały wykorzystane do oznaczania 2,4-D w próbkach rzeczywistych – wodzie z Wisły wzbogaconej analitem.

Pomimo, że czułość opracowanych metod [H1,H8,H13] jest gorsza niż tych stosowanych rutynowo do oznaczania chlorofenoli i herbicydów chloroorganicznych, metody te mają jednak pewne zalety. Nie wymagają drogiej i skomplikowanej aparatury, co znacznie zmniejsza koszty analizy. Elektrody pastowe w porównaniu z konwencjonalnymi elektrodami charakteryzują się łatwością wytwarzania, dużą aktywnością, prostotą i niskimi kosztami. Ponadto zastosowanie nowych modyfikatorów (np. nanomateriałów) prawdopodobnie daje duże szanse na ich dalsze udoskonalenie.

IV. METODY KOMBINOWANE

Węgłe aktywne, oprócz swojej podstawowej roli jako adsorbentów, mogą również być stosowane jako katalizatory heterogeniczne [50]. Koncepcja usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody za pomocą węgla aktywnego w obecności ozonu lub nadtlenu wodoru jest w swoich założeniach niezwykle interesująca. Węgiel aktywny może w takiej sytuacji pełnić równocześnie rolę adsorbentu jak i katalizatora generującego wolne rodniki hydroksylowe (15) (16) zdolne do utlenienia związków organicznych.



Takie podejście wydaje się więc podwójnie skuteczne, gdyż związek organiczny adsorbuje się na powierzchni adsorbentu oraz równocześnie ulega degradacji na drodze utlenienia. Skuteczność takiego sposobu usuwania zanieczyszczeń została udowodniona m.in. na przykładzie parakwatu [51], ampicyliny [52] barwników [53] oraz chlorofenoli [54-56]. W przypadku tych ostatnich badane były właściwości katalityczne węgla aktywnego, grafitu i żelaza sproszkowanego [55] oraz węgli aktywnych o różnej chemii powierzchni [56]. Badania dotyczyły tylko dwóch wybranych chlorofenoli – 4-CP [55,56] i 2,4,5-trichlorofenolu [54]. Inne kongenery nie były brane pod uwagę. Nie przeprowadzono również żadnych badań porównawczych dotyczących degradacji kilku związków na raz. Autorzy skupiali się na całkowitej skuteczności procesu degradacji, bez rozróżnienia na adsorpcję i utlenianie.

W pierwszym etapie zbadano skuteczność degradacji wybranego chlorofenolu (2-CP) w obecności H_2O_2 i ośmiu różnych materiałów węglowych [H14]. Rozpatrywano zarówno chemię powierzchni jak i powierzchnię właściwą S_{BET} zastosowanych materiałów. Do badań wytypowano trzy granulowane węgle aktywne – węgiel niemodyfikowany (GAC), węgiel

utleniony stężonym kwasem azotowym(V) (GAC-HNO₃) oraz węgiel wygrzewany w amoniaku w temperaturze 900°C (GAC-NH₃) [19]. Ponadto, pylisty węgiel aktywny L2S, wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs), sadzę Vulcan XC72 i dwie grafityzowane sadze Carbopack B i Carbopack C. Zbiorcze wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skuteczność degradacji 2-chlorofenolu nadtlaniem wodoru w obecności różnych materiałów węglowych po czasie 8 godzin. Warunki eksperymentalne: stężenie początkowe 2-CP = 2 mmol/L, stężenie H₂O₂ = 100 mmol/L, objętość roztworu = 0,05 L, masa adsorbentu = 0,05 g, pH = 3,0, temp. 25°C [H14].

Material	S _{BET} m ² /g	Adsorpcja %	Utlenianie %	Całkowity ubytek %
GAC	1390	80,7	13,3	94,0
GAC-HNO ₃	1296	63,0	28,6	91,6
GAC-NH ₃	1212	91,9	4,2	96,1
PAC-L2S	925	70,2	13,2	83,5
Vulcan XC72	230	18,2	8,9	27,1
MWCNTs	181	14,0	6,6	20,7
Carbopack B	95	6,7	4,9	11,6
Carbopack C	10	0,3	0,5	0,8

Adsorpcja 2-CP (bez obecności H₂O₂) przebiegała zgodnie z omówionymi wcześniej prawidłowościami. Była skorelowana z chemią powierzchni węgla aktywnych (najlepszym adsorbentem okazał się węgiel o zasadowym charakterze (GAC-NH₃), najmniejszą pojemnością adsorpcyjną charakteryzował się węgiel GAC-HNO₃ o kwasowych właściwościach powierzchni.

W obecności nadtlenu wodoru sytuacja wyglądała inaczej. Spośród wszystkich trzech granulowanych węgla aktywnych najlepszym katalizatorem okazał się GAC-HNO₃, w obecności którego utleniło się 28,6% 2-CP. Najgorsze właściwości wykazywał węgiel wygrzewany w amoniaku. Właściwości katalityczne węgla zależały więc silnie od ich chemii powierzchni i wzrastały w kolejności GAC-NH₃ < GAC < GAC-HNO₃, a więc odwrotnie niż miało to miejsce w przypadku adsorpcji. Takie zachowanie jest najprawdopodobniej efektem różnej trwałości nadtlenu wodoru w wodzie w zależności od pH. Węgiel aktywny może bowiem nie tylko aktywować H₂O₂ ale również powodować jego dekompozycję na skutek wymiany grupy hydroksylowej (HO⁻) związanej z powierzchnią węgla na pochodzący z dysocjacji nadtlenu wodoru anion wodoronadtlenkowy (HOO⁻):



Zasadowy węgiel powoduje szybszy rozkład nadtlenu wodoru niż węgiel kwasowy [56-58]. Kwasowe grupy funkcyjne na powierzchni węgla obniżają pH środowiska co zmniejsza stopień dysocjacji H_2O_2 do nietrwałego H^+HOO^- i w rezultacie zmniejsza szybkość jego dekompozycji [56,57]. Lepsze właściwości katalityczne kwasowych węgli wynikają więc z faktu, że w ich obecności nadtlenek wodoru jest trwalszy i tym samym może efektywniej (dłużej) reagować z obecnym w roztworze związkami organicznymi.

Pylisty węgiel aktywny L2S, nanorurki węglowe oraz sadze charakteryzowały się małą i zbliżoną zawartością tlenu związanego z powierzchnią (3-5% wyznaczone metodą EDS). W przypadku tych materiałów (o podobnych właściwościach kwasowo-zasadowych) utlenianie szło w parze z ich powierzchnią właściwą i pojemnością adsorpcyjną. Procent utlenienia 2-CP zmniejszał się wraz ze zmniejszającą się powierzchnią S_{BET} , przy czym dla materiałów innych niż węgle aktywne zależność ta była niemalże liniowa.

W ramach cyklu prac habilitacyjnych zbadano również skuteczność usuwania z wody ośmiu chlorofenoli (2-CP, 3-CP, 4-CP, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,5-DCP, 2,6-DCP i 2,4,6-TCP) na drodze adsorpcji oraz adsorpcji zintegrowanej z utlenianiem nadtlenu wodoru [H15]. Zbadano wpływ pH, masy początkowej węgla aktywnego (L2S) i stężenia początkowego H_2O_2 na skuteczność usuwania chlorofenoli z wody. Największą szybkość i skuteczność procesu degradacji chlorofenolu zaobserwowano w kwasowym środowisku ($pH = 3,0$), w obecności 0,015 g węgla aktywnego oraz przy dziesięciokrotnym nadmiarze molowym H_2O_2 w stosunku do związku organicznego. Takie zoptymalizowane warunki zastosowano w badaniach dotyczących wpływu położenia oraz ilości atomów chloru w cząsteczce fenolu na kinetykę i skuteczność degradacji chlorofenoli w układzie AC/ H_2O_2 . Równolegle przeprowadzono eksperymenty bez dodatku nadtlenu wodoru (pozostałe warunki pozostawały niezmiennione). Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Zarówno szybkość jak i skuteczność adsorpcji zwiększała się wraz ze zwiększającą się liczbą atomów chloru w cząsteczce chlorofenolu (monochlorofenole < dichlorofenole < trichlorofenol). Różnice te były istotne statystycznie (test ANOVA). Jednak różnice w wartościach k_2 i q_e pomiędzy poszczególnymi monochlorofenolami (2-CP, 3-CP i 4-CP) jak również dichlorofenolami (2,3-DCP, 2,4-DCP, 2,5-DCP i 2,6-DCP) nie były już istotne.

Dodanie do układu nadtlenu wodoru zwiększyło skuteczność usuwania chlorofenoli z wody. W tym przypadku skuteczność degradacji zmniejszała się w kolejności: 3-CP > 4-CP > 2-CP > 2,3-DCP \geq 2,5-DCP \geq 2,6-DCP \geq 2,4-DCP > 2,4,6-TCP. Najbardziej podatne na utlenienie były monochlorofenole; najbardziej stabilny, najmniej podatny okazał się trichlorofenol. Różnice między mono- i dichlorofenolami, między mono- i 2,4,6-TCP, jak

również między monochlorofenolami i 2,4,6-TCP były istotne statystycznie. Zwiększenie liczby atomów –Cl w cząsteczce zmniejsza rozpuszczalność chlorofenoli (Tabela 1). Wzrost hydrofobowości chlorofenoli zmniejszał prawdopodobieństwo ataku rodników hydroksylowych na cząsteczki, co powodowało wzrost szybkości rekombinacji rodników hydroksylowych i w konsekwencji, zmniejszenie szybkości utleniania. Co więcej, zwiększenie liczby atomów chloru w cząsteczce mogło zablokować korzystne, bardziej podatne na atak rodników, pozycje w pierścieniu aromatycznym.

Tabela 4. Parametry opisujące szybkość i skuteczność usuwania chlorofenoli z wody na węglu aktywnym (AC) oraz na węglu aktywnym w obecności nadtlenu wodoru (AC/H₂O₂). (Warunki eksperymentalne: stężenie początkowe chlorofenolu = 0,5 mmol/L, stężenie H₂O₂ = 5,0 mmol/L, objętość roztworu = 0,05 L, masa węgla aktywnego = 0,015 g, pH = 3,0, temp. 25°C) [H15].

chlorofenol	AC			AC/H ₂ O ₂			ilość utleniona [%] ^c
	<i>k</i> ₂ g/mmol·min	<i>q</i> _e mmol/g	ubytek [%] ^a	<i>k</i> ₂ g/mmol·min	<i>q</i> _e mmol/g	ubytek [%] ^b	
2-CP	1,200±0,043	1,161±0,033	62,3	2,744±0,065	1,576±0,027	91,1	28,8
3-CP	1,189±0,046	1,147±0,028	60,2	3,294±0,082	1,572±0,019	90,5	30,3
4-CP	1,161±0,008	1,138±0,032	61,3	2,982±0,080	1,561±0,030	90,8	29,5
2,3-DCP	1,368±0,032	1,213±0,037	73,2	2,412±0,111	1,382±0,049	90,0	16,8
2,4-DCP	1,468±0,055	1,233±0,049	73,7	2,296±0,071	1,386±0,043	89,6	15,9
2,5-DCP	1,406±0,056	1,239±0,050	74,4	2,315±0,092	1,404±0,056	89,7	15,3
2,6-DCP	1,370±0,028	1,247±0,028	74,5	2,305±0,104	1,391±0,071	89,5	15,0
2,4,6-TCP	1,700±0,048	1,281±0,028	80,5	1,972±0,076	1,340±0,053	86,2	5,7

^a ilość chlorofenolu zaadsorbowana po 6 godzinach

^b ilość chlorofenolu zaadsorbowana/utleniona po 6 godzinach

^c wartość obliczona z różnicy: b - a

Ważny wpływ na degradację chlorofenoli wywiera również położenie atomu chloru w pierścieniu aromatycznym. W przypadku monochlorofenoli najszybciej degradacji ulegał 3-CP (*k*₂ = 3,294 g/mmol·min) zaś najwolniej 2-CP (*k*₂ = 2,744 g/mmol·min). Szybkość utleniania może być regulowana przez interakcje elektronoakceptorowych podstawników chloru i grup hydroksylowych, rezonansu pierścienia aromatycznego anionu fenolanowego oraz efektu sterycznego wywołanego przez atom chloru [59,60]. Większą podatnością na atak wolnych rodników charakteryzują się pozycje *orto*- i *para*- pierścienia benzenowego. Szybsza degradacja 3-CP w porównaniu do 2-CP i 4-CP, jest więc rezultatem występowania niepodstawionych pozycji *orto*- i *para*- w cząsteczce. 2-Chlorofenol był mniej podatny na

utlenienie niż 4-chlorofenol, co było spowodowane zawadą przestrzenną wynikającą z bliższego położenia grup –OH i –Cl w pierścieniu aromatycznym 2-CP niż ma to miejsce w przypadku cząsteczki 4-CP. Obecność atomu chloru w pozycji *orto*- zmniejsza szybkość degradacji chlorofenolu bardziej niż podstawienie w pozycji *meta*-. Im większa liczba atomów chloru w pierścieniu aromatycznym, zwłaszcza w pozycji *orto*- i *para*-, tym cząsteczka staje się bardziej stabilna i oporna na utlenianie. Z tego powodu najmniejszą podatnością na degradację charakteryzował się 2,4,6-trichlorofenol. W przypadku dichlorofenoli szybkość ich degradacji zwiększała się w kolejności: 2,4-DCP \leq 2,6-DCP \leq 2,5-DCP \leq 2,3-DCP. Różnice pomiędzy nimi nie były jednak istotne statystycznie. W każdym rozpatrywanym przypadku obecność H₂O₂ w roztworze zwiększała szybkość i skuteczność degradacji chlorofenolu w porównaniu do samej adsorpcji. Różnice w wartościach k_2 i q_e uzyskane dla tych samych chlorofenoli w procesie adsorpcji oraz adsorpcji zintegrowanej z utlenianiem były istotne statystycznie ($p < 0,05$). Jedynym wyjątkiem były wartości q_e uzyskane dla TCP ($1,281 \pm 0,028$ mmol/g – adsorpcja i $1,340 \pm 0,053$ mmol/g – adsorpcja/utlenianie), które nie różniły się istotnie ($p = 0,166$).

Uzyskane wyniki pokazały, że degradacja/usuwanie chlorofenoli jest o wiele bardziej skuteczna w obecności materiałów węglowych i nadtlenu wodoru niż w obecności samego adsorbentu.

Główne osiągnięcia

- Zbadanie adsorpcji związków chloroorganicznych na różnych adsorbentach:
 - Adsorpcja chlorofenoli i herbicydów chloroorganicznych na nowych materiałach węglowych i krzemionkowych o różnych właściwościach fizykochemicznych.
 - Kompleksowe zbadanie wpływu właściwości roztworów (pH, siła jonowa) na adsorpcję chlorofenoli na węglach aktywnych
 - Zbadanie wpływu różnych technik mieszania roztworów adsorbatów na ich adsorpcję na węglu aktywnym.
 - Ocena przydatności różnych materiałów odpadowych jako potencjalnych sorbentów typu „low cost” do usuwania związków chloroorganicznych z wody.
- Opracowanie metody utleniania 2,4-dichlorofenolu i kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego za pomocą nadtlendiosiarczanu(VI) diamonu.
- Zastosowanie materiałów węglowych i krzemionkowych w elektroanalitycznym wykrywaniu i oznaczaniu związków chloroorganicznych. Modyfikacja węglowych

elektrod pastowych – znalezienie zależności między czułością metody analitycznej i właściwościami zastosowanych modyfikatorów.

- Zbadanie katalitycznych właściwości wybranych materiałów węglowych w procesach degradacji chlorofenoli w obecności nadtlenu wodoru.
- Zbadanie wpływu położenia oraz liczby atomów chloru w cząsteczkach chlorofenoli na szybkość i efektywność ich usuwania z wody na drodze adsorpcji oraz adsorpcji/utleniania w układzie AC/H₂O₂.

Literatura

1. M. Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total Environ.* 322 (2004) 21-39.
2. E.O. Igbinosa, E.E. Odjadjare, V.N. Chigor, I.H. Igbinosa, A.O. Emoghene, F.O. Ekhaize, N.O. Igiehon, O.G. Idemudia, Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: the public health perspective. *Sci. World J.* 2013 (2013) 1-11.
3. W. Moszczyński, A. Białek, Herbicides – properties, synthesis and control of weeds, ecological production technology of phenoxyacetic herbicides MCPA and 2,4-D in the highest world standard, INTECH, Rijeka 2011.
4. F.A. Chinalia, M.H. Regali-Selegin, E.M. Correa, 2,4-D toxicity: cause, effect and control. *Terrest. Aqua. Environ. Toxicol.* 1 (2007) 24-33.
5. U. Dmitruk, E. Zbieć, J. Dojlido, Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym. *Ochr. Srod.* 28/3 (2006) 25-28.
6. J. Michałowicz, The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 14 (2005) 327-333.
7. D. Drózdzyński, W. Folkman, J. Kowalska, Pozostałości pestycydów w próbkach wielkopolskich wód powierzchniowych pobieranych na terenach intensywnie użytkowanych rolniczo (2006-2007). *Proceed. ECOpole 3/2* (2009) 445-449.
8. J. Sadowski, M. Kucharski, B. Wujek, A. Wysocki, Multipozostałości herbicydów w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych Dolnego Śląska. *Prog. Plant Prot.* 49/4 (2009) 1923-1930.
9. M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 219-256.
10. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
11. R.C. Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
12. S. Lagergren, Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1-39.

13. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
14. H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
15. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
16. C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (2004) 83-94.
17. W. Weber Jr., J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 18 (1963) 31-42.
18. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 381-394.
19. S. Biniak, A. Świątkowski, M. Pakuła, M. Sankowska, K. Kuśmierk, G. Trykowski, Cyclic voltammetric and FTIR studies of powdered carbon electrodes in the electrosorption of 4-chlorophenols from aqueous electrolytes. *Carbon* 51 (2013) 301-312.
20. A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Res.* 32 (1998) 1169-1177.
21. K. Kuśmierk, A. Świątkowski, P. Syga, L. Dąbek, Influence of chlorine atom number in chlorophenols molecules on their adsorption on activated carbon. *Fresenius Environ. Bull.* 23/3a (2014) 947-951.
22. S. Zhang, T. Shao, S. Sule Kaplan Bekaroglu, T. Karanfil, Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry. *Water Res.* 44 (2010) 2067-2074.
23. S. Cudziło, A. Huczko, M. Pakuła, S. Biniak, A. Świątkowski, M. Szala, Surface properties of carbons obtained from hexachlorobenzene and hexachloroethane by combustion synthesis. *Carbon* 45 (2007) 103-109.
24. M. Anbia, S. Amirmahmoodi, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent. *Sci. Iran. C* 18/3 (2011) 446-452.
25. J. Toufaily, B. Koubaissy, L. Kafrouny, H. Hamad, P. Magnoux, L. Ghannam, A. Karout, H. Hazimeh, G. Nemra, M. Hamieh, N. Ajouz, T. Hamieh, Functionalization of SBA-15 materials for the adsorption of phenols from aqueous solution. *Cent. Eur. J. Eng.* 3/1 (2013) 126-134.
26. M. Moritz, Zastosowanie modyfikowanej mezoporowatej krzemionki SBA-15 w procesie adsorpcji 4-chlorofenolu. *Przem. Chem.* 94/6 (2015) 872-875.
27. M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 143 (2008) 48-67.
28. S.H. Lin, R.S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1336-1349.
29. I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 170-183.

30. M. Akcay, G. Akcay, The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *J. Hazard. Mater.* B113 (2004) 189-193.
31. K. Kuśmierk, L. Dąbek, W. Kamiński, A. Świątkowski, Ocena przydatności torfu do usuwania chlorofenoli z wody. *Ochr. Srod.* 35/2 (2013) 51-55.
32. V.M. Monsalvo, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1807-1814.
33. J.M. Li, X.G. Meng, C.W. Hu, J. Du, Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technol.* 100 (2009) 1168-1173.
34. M. Ahmaruzzaman, D.K. Sharma, Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 287 (2005) 14-24.
35. S. Deng, R. Ma, Q. Yu, J. Huang, G. Yu, Enhanced removal of pentachlorophenol and 2,4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 408-414.
36. N. Ayar, B. Bilgin, G. Atun, Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale. *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 239-248.
37. D. Krzemińska, E. Neczaj, G. Borowski, Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination. *J. Ecol. Eng.* 16/2 (2015) 61-71.
38. K.C. Huang, R.A. Couttenye, G.E. Hoag, Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 49 (2002) 413-420.
39. C.S. Liu, K. Shih, C.X. Sun, F. Wang, Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 416 (2012) 507-512.
40. I.M. Kolthoff, A.I. Medalia, H.P. Raaen, The reaction between ferrous ion and peroxides IV, reaction with potassium persulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 1733-1740.
41. S. Biniak, A. Świątkowski, M. Pakuła, K. Kuśmierk, G. Trykowski, Electro-oxidation of chlorophenols on powdered carbon electrodes of different porosity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 114 (2015) 369-383.
42. S. Biniak, M. Pakuła, A. Świątkowski, K. Kuśmierk, G. Trykowski, Behaviour of graphitized carbon blacks in the electrodegradation and sorption of chlorophenoxyacetic acids. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 117 (2016) 477-486.
43. C. Berrios, R. Arce, M.C. Rezende, M.S. Ureta-Zanartu, C. Gutierrez, Electrooxidation of chlorophenols at a glassy carbon electrode in a pH 11 buffer. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2768-2775.
44. J.L. Chen, G.C. Chiou, C.C. Wu, Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. *Desalination* 264 (2010) 92-96.
45. M.S. Ureta-Zanartu, P. Bustos, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez, Electro-oxidation of chlorophenols at a gold electrode. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2545-2551.
46. R.A. Torres, W. Torres, P. Peringer, C. Pulgarin, Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment. *Chemosphere* 50 (2003) 97-104.
47. P. Canizares, J. Garcia-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes. Part I. Reaction mechanism. *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 917-927.

48. I. Švancara, K. Vytřas, J. Barek, J. Zima, Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 311-345.
49. I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. *Electroanalysis* 21 (2009) 7-28.
50. F. Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (1998) 159-175.
51. A. Dhaouadi, N. Adhoum, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 227-235.
52. G. Wang, T. Wu, Y. Li, D. Sun, Y. Wang, X. Huang, G. Zhang, R. Liu, Removal of ampicillin sodium in solution using activated carbon adsorption integrated with H₂O₂ oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 623-628.
53. S. Khorramfar, N.M. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami, Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide. *Desalination* 279 (2011) 183-189.
54. A. Georgi, F.D. Kopinke, Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 9-18.
55. F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res.* 32/9 (1998) 2607-2614.
56. H.H. Huang, M.C. Lu, J.N. Chen, C.T. Lee, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere* 51 (2003) 935-943.
57. L.B. Khalil, B.S. Girgis, T.A.M. Tawfik, Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1132-1140.
58. A. Rey, J.A. Zazo, J.A. Casas, A. Bahamonde, J.J. Rodriguez, Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A: General* 402 (2011) 146-155.
59. W.Z. Tang, C.P. Huang, The effect of chlorine position of chlorinated phenols on their dechlorination kinetics by Fenton's reagent. *Waste Manage.* 15/8 (1995) 615-622.
60. W.Z. Tang, C.P. Huang Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Chemosphere* 33 (1996) 1621-1635.

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Swoją karierę naukową rozpocząłem w 2002 roku, kiedy po obronie pracy magisterskiej zostałem najpierw asystentem, a później doktorantem z Zakładzie Chemii Środowiska na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Pod kierunkiem Prof. Edwarda Balda prowadziłem badania nad nowymi metodami wykrywania i oznaczania niskocząsteczkowych związków tiolowych. W ramach prac związanych z doktoratem opracowałem nowe chromatograficzne metody oznaczania endogennych i egzogennych tioli w moczu człowieka oparte na ich derywatywacji chemicznej tetrafluoroboranem 2-chloro-1-metylocholinowym. Wyniki badań zostały opublikowane w postaci 11 artykułów z listy JCR. Rozprawę doktorską pt. „Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w nadfiolecie w analizie moczu na zawartość endogennych i egzogennych tioli” obroniłem w 2007 roku. Praca została wyróżniona Nagrodą im. Aleksandra Zamojskiego w konkursie Polskiego Towarzystwa Chemicznego na najlepszą pracę doktorską obronioną w 2007 roku. W kwietniu 2008 roku rozpocząłem pracę na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Instytucie Chemii na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Początkowo kontynuowałem badania dotyczące wykrywania i oznaczania związków tiolowych w płynach ustrojowych człowieka. Opracowałem spektrofotometryczne i chromatograficzne metody ich oznaczania po derywatywacji bromkiem 1-benzylo-2-chloropirydyniowym. Rezultatem tych prac były cztery artykuły z listy JCR, w tym dwa przeglądowe. Równolegle, w zespole Prof. Romana Dąbrowskiego, prowadziłem badania dotyczące wykrywania i identyfikacji związków o właściwościach ciekłokrystalicznych metodą LC-MS. Rezultatem badań był jeden artykuł z listy JCR oraz kilka komunikatów konferencyjnych i prac dyplomowych. Zajmowałem się również opracowywaniem metod wykrywania i oznaczania różnych związków niebezpiecznych (chlorofenole, pestycydy, materiały wybuchowe, kokaina) w próbkach środowiskowych. Z czasem zająłem się problematyką degradacji i usuwania związków chloroorganicznych w wodzie. Pierwszy artykuł dotyczący tej tematyki ukazał się pod koniec 2012 roku. Do dnia dzisiejszego ukazało się 36 powiązanych tematycznie publikacji (29 z listy JCR, 7 z listy B MNiSW), z których 15 wchodzi w skład cyklu habilitacyjnego. Prace powstały w kooperacji z Prof. Andrzejem Świątkowskim z Instytutu Chemii Wojskowej Akademii Technicznej i przy współpracy z naukowcami z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Akademii Marynarki Wojennej w Gdyni, Politechniki, Świętokrzyskiej w Kielcach, Politechniki Łódzkiej, Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i Instytutu Przemysłu Organicznego w Warszawie.

Wojciech Kubiś