

dr Bożena Czech
Zakład Chemii Środowiskowej
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Załącznik 2a do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

***Zaawansowane procesy utleniania do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód
i ścieków***

Autoreferat
W języku polskim
Lublin, 2017

AUTOREFERAT¹

1. Imię i Nazwisko

Bożena Czech

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

27.06.2000 – licencjat – ochrona środowiska

Tytuł pracy: „*Wpływ kwaśnych deszczów na zmiany w środowisku przyrodniczym*”

Promotor pracy licencjackiej: dr hab. Dobiesław Nazimek, prof. nadzw. UMCS

Wydział Chemii i Wydział Biologii i Nauk o Ziemi UMCS

18.06.2002 – magister – ochrona środowiska

Tytuł pracy: „*Wstępne badania nad katalityczną syntezą metanolu z ditlenku węgla i pary wodnej (wodoru)*”

Promotor pracy magisterskiej: dr hab. Dobiesław Nazimek, prof. nadzw. UMCS

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

25.09.2006 – stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Fotokatalityczna redukcja zanieczyszczeń organicznych w wodzie*”

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. Dobiesław Nazimek, prof. nadzw. UMCS

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.

15.08.2007 -09.12.2007 – stanowisko: asystent

Zakład Chemii Środowiskowej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

10.12.2007-obecnie – stanowisko: adiunkt

Zakład Chemii Środowiskowej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

¹ Autoreferat został przygotowany zgodnie ze wzorem zamieszczonym na stronie internetowej Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowy oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego:

Zaawansowane procesy utleniania do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków

b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci)

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem [H1-H11] i uszeregowane biorąc pod uwagę realizowany w nich cel naukowy. Komentarz do publikacji przedstawiony w Autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia otrzymanych wyników, ale stanowi jedynie podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej.

[H1]. **B. Czech**, K. Rubinowska, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water and wastewater, *Adsorption* 19 (2013) 619-630 (IF₂₀₁₃=1,735, IF₂₀₁₆=2,074, IF₅=2,236², MNiSW=25 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, interpretacji wyników badań, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 95%.

[H2]. **B. Czech**, I. Joško, P. Oleszczuk, Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104 (2014) 247-253 (IF₂₀₁₄=2,762, IF₂₀₁₅=3,130, IF₅=3,246, MNiSW=30 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowaniu wykonania eksperymentów, dokonaniu ich analizy, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[H3]. W. Buda, **B. Czech**, Preparation and characterization of C,N-codoped TiO₂ photocatalyst for the degradation of diclofenac from wastewater, *Water Science and Technology* 68 (2013) 1322-1328 (IF₂₀₁₃=1,212, IF₂₀₁₆=1,197, IF₅=1,297, MNiSW=20 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowaniu wszystkich doświadczeń, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, dokonaniu ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

[H4]. **B. Czech**, W. Buda, S. Pasieczna-Patkowska, P. Oleszczuk, MWCNT-TiO₂-SiO₂ nanocomposites possessing the photocatalytic activity in UVA and UVC, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 564-572 (IF₂₀₁₅=8,328, IF₂₀₁₆=9,466, IF₅=8,870, MNiSW=45 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowaniu wykonania eksperymentów, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 45%.

² Aktualny 5-letni Impact factor

[H5]. **B. Czech**, W. Buda, Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/TiO₂/SiO₂ nanocomposites, *Environmental Research* 137 (2015) 176-184 (IF₂₀₁₅=3,088, IF₂₀₁₆=3,835, IF₅=4,315, MNiSW=45 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowaniu wykonania eksperymentów, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

[H6]. **B. Czech**, P. Oleszczuk, A.E. Wiącek, M. Barczak, Water treatment by H₂O₂ and or UV affects carbon nanotubes (CNTs) properties and fate in water and tannic acid solution, *Environmental Science and Pollution Research* 1 (2015) 1-9 (IF₂₀₁₅=2,760, IF₂₀₁₆=2,741, IF₅=3,023, MNiSW=30 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu badań wpływu H₂O₂ i/lub UV na CNT, zbadaniu wpływu dodatku kwasu taninowego na stabilność CNT, interpretacji wyników, napisaniu i edytowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

[H7]. **B. Czech**, P. Oleszczuk, A.E. Wiącek, Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution, *Environmental Pollution* 200 (2015) 161-167 (IF₂₀₁₅=4,839, IF₂₀₁₆=5,099, IF₅=5,552, MNiSW=40 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu większości eksperymentów i analiz, ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[H8]. **B. Czech**, P. Oleszczuk, Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H₂O₂ and/or UV, *Chemosphere* 149 (2016) 272-278 (IF₂₀₁₆=4,208, IF₅=4,506, MNiSW=35 pkt)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, dokonaniu wyboru eksperymentów, przeprowadzeniu większości eksperymentów i analiz, ich interpretacji, napisaniu i edytowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H9]. **B. Czech**, The sorption of nonsteroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen onto UV and/or H₂O₂ treated MWCNT-COOH and MWCNT-OH, *RSC Advances* 6 (2016) 110383-110392 (IF₂₀₁₆=3,108, IF₅=3,257, MNiSW=35 pkt)

Pomysł pracy i wszystkie badania oraz interpretacja ich wyników są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.

[H10]. **B. Czech**, The effect of MWCNT treatment by H₂O₂ and/or UV on fulvic acids sorption, *Environmental Research* 155 (2017) 1-6 (IF₂₀₁₆=3,835, IF₅=4,315, MNiSW=45 pkt)

Pomysł pracy i wszystkie badania oraz interpretacja ich wyników są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.

[H11]. **B. Czech**, The interactions of UV and/or H₂O₂ treated CNTOH and CNTCOOH with environmental fulvic acids, *Environmental Research* 150 (2016) 173-181 (IF₂₀₁₆=3,835, IF₅=4,315, MNiSW=45 pkt)

Pomysł pracy i wszystkie badania oraz interpretacja ich wyników są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.

W skład monotematycznego cyklu wchodzi 11 prac, wśród których wyróżnić można:

11 artykułów naukowych, w tym 3 monoautorskie.

Sumaryczny impact factor publikacji z cyklu wg listy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem opublikowania wynosi **39,71**, a uwzględniający IF₂₀₁₆= **43,121** lub IF₅= **45,263**.

średni IF z roku publikacji przypadający na pracę = **3,610**

obliczony wg IF₅ = **4,115**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **6**, Scopus: **6**

Liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy Web of Science (WoS),

ORCID <http://orcid.org/0000-0002-4895-5186>: **106 (87)**, Scopus: **139 (121)**

c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Stosowane skróty

AOP	ang. advanced oxidation processes; zaawansowane procesy utleniania
BPA	ang. bisphenol A, bisfenol A
BZT ₅	biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w ciągu 5 dób
CBZ	ang. carbamazepine; karbamazepina
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie tlenu
CNT	ang. carbon nanotubes; nanorurki węglowe
COD	ang. chemical oxygen demand; chemiczne zapotrzebowanie tlenu
CPL	chloramfenikol
DFC	diklofenak, sól sodowa diklofenaku
E1	estron
EC ₅₀	punkt efektu połowicznego
FA	ang. fulvic acids; kwasy fulwowe
FT-IR/PAS	ang. Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy; spektroskopia fotoakustyczna w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera
MO	ang. methyl orange; oranż metylowy
Mt	metoprolol
MWCNT	ang. multiwall carbon nanotubes; wielościenne nanorurki węglowe
NPX	ang. naproxen; naproksen
P25	katalizator P25 dawniej Degussa P25, obecnie Evonik
Ph	ang. phenol; fenol
PPCPs	ang. Pharmaceuticals and Personal Care Products; farmaceutyki i środki ochrony osobistej
RMO	rozpuszczalna materia organiczna
ROS	ang. reactive oxygen species; reaktywne formy tlenu
SEM	ang. scanning electron microscopy; skaningowa mikroskopia elektronowa
TA	ang. tannic acid; kwas taninowy
TOC	ang. total organic carbon; całkowity węgiel organiczny
XPS	ang. X-ray photoelectron spectroscopy; spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
XRD	ang. X-ray Diffraction; rentgenografia strukturalna

1. Zaawansowane procesy utleniania

Do zaawansowanych procesów utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes, AOP*) zaliczana jest szeroka grupa technik bazujących na generowaniu *in situ* wysoce reaktywnych rodników, głównie hydroksylowych ($\text{OH}^\bullet$). AOP wykorzystywane są do uzdatniania wody, oczyszczania ścieków (usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych) [1], gleb (remediacja) czy powietrza (usuwanie odorów, toksyn) [2]. $\text{OH}^\bullet$ mogą być generowane przy zastosowaniu utleniaczy chemicznych (np. H_2O_2 , O_3), naświetlania (UV, Vis) czy fotokatalizatorów (głównie TiO_2 , ZnO , metale przejściowe) w warunkach temperatury i ciśnienia otoczenia, pojedynczo lub w kombinacji. $\text{OH}^\bullet$ charakteryzują się wysoką reaktywnością (potencjał +2,8 V) i nieselektywnym działaniem. Reagują szybko z większością związków organicznych, co prowadzi do powstania CO_2 , H_2O i prostych kwasów nieorganicznych [1]. $\text{OH}^\bullet$ wchodząc w reakcje ze związkami organicznymi tworzą rodniki typu $\text{R}^\bullet$, czy też $\text{ROO}^\bullet$, które jako produkty przejściowe inicjują dalsze reakcje utleniania i redukcji, biegnące nawet po zakończeniu naświetlania. Mechanizmy poszczególnych procesów AOP są zróżnicowane, jednak można wyróżnić wspólne etapy 1) utworzenie silnych utleniaczy (rodników np. $\text{OH}^\bullet$) i 2) reakcja z zanieczyszczeniami prowadząca do powstania łatwiej biodegradowalnych związków a następnie ich rozkład (mechanizm wolnorodnikowy).

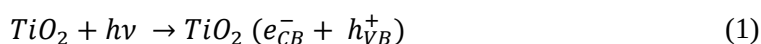
AOP cechuje szereg zalet. W zależności od charakterystyki usuwanych zanieczyszczeń i dostępności reagentów, metody te można dobrać do wymagań stawianych końcowym, czy też pośrednim produktom oczyszczania ścieków. Zastosowanie AOP nie powoduje przenoszenia zanieczyszczeń do innych faz, jak ma to miejsce w przypadku sorpcji czy też filtracji, ponieważ ich istotą jest chemiczny rozkład substancji niepożądanych. Wysoka skuteczność AOP została potwierdzona dla usuwania ze ścieków barwników [1,3,4], farmaceutyków [5,6] i pestycydów [7]. Zaletą AOP, szczególnie metod wykorzystujących H_2O_2 , O_3 czy UV, jest dodatkowe zapewnienie dezynfekcji ścieków (inaktywacja bakterii, wirusów) [1,8].

Wadą AOP może być jednak wysoki koszt, zwłaszcza, gdy stosowane są energochłonne lampy UV. Często nie uzyskuje się także pełnej mineralizacji zanieczyszczeń, a powstające związki pośrednie mogą wykazywać większą toksyczność niż związki wyjściowe [1]. Z tych powodów AOP wykorzystywane są głównie jako metody wstępnego oczyszczania, którego celem jest zmniejszenie toksyczności i zwiększenie biodegradowalności ścieków lub też doczyszczania ścieków, wtedy, gdy tradycyjne metody okazują się niewystarczające do usuwania mikrozanieczyszczeń tj. leki, związki wpływające na gospodarkę hormonalną itp. [9].

2. Fotokataliza

Podczas fotokatalizy zachodzi fotowzbudzenie półprzewodnika w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali [10]. Najczęściej wykorzystywanymi fotokatalizatorami są tlenki (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , itd.), siarczki, selenki i tellurki (CdS , ZnS , CdSe , CdTe itd.) [1], przy czym najszerzej stosowany jest TiO_2 . Jest to fotokatalizator łatwo dostępny, tani, bezpieczny, wydajny fotokatalitycznie, fotostabilny i nierozpuszczalny w wodzie [1,10–12].

Podczas naświetlania TiO_2 za pomocą UV ($h\nu < 380$ nm [1] czy 387,5 nm [13]) następuje wybite elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (e_{CB}^-) i powstanie dziury elektronowej w paśmie walencyjnym (h_{VB}^+) [14]:



Nośniki energii, h_{VB}^+ i e_{CB}^- , mogą ze sobą rekombinować. Dziury elektronowe, h_{VB}^+ mogą być zmiatane z czynnikami utleniającymi (np. H_2O , $\text{OH}^\bullet$, związki organiczne), a e_{CB}^- z redukującymi (np. O_2). W wyniku reakcji na powierzchni TiO_2 powstają $\text{OH}^\bullet$ czy też jony nadtlenkowe (O_2^-) i rodniki hydronadtlenkowe ($\text{HOO}^\bullet$) zwane reaktywnymi formami tlenu (ang.

Reactive Oxygen Species, ROS), które uczestniczą w reakcjach z wieloma związkami organicznymi prowadząc do ich rozkładu [12].

Przebieg reakcji fotokatalitycznej zależy od wielu parametrów, wśród których najważniejsze są natężenie światła, obecność rozpuszczonego tlenu, ilość zanieczyszczeń i fotokatalizatora, czas naświetlania i pH oraz temperatura procesu. Wzbudzenie fotokatalizatora (produkcja e_{CB}^-/h_{VB}^+) rośnie zwykle wraz z natężeniem padającego światła, przy czym znaczenie ma głównie absorpcja promieniowania przez fotokatalizator. Przy niskim natężeniu światła ($0 - 20 \text{ mW cm}^{-2}$) obserwowany jest liniowy wzrost szybkości reakcji (reakcja pierwszego rzędu) i powstają głównie e_{CB}^-/h_{VB}^+ a szybkość rekombinacji jest mała. Przy średnim natężeniu światła ok. 25 mW cm^{-2} szybkość reakcji zależy od kwadratu tego natężenia (reakcja połowkowego rzędu). Natomiast przy wysokim natężeniu światła, szybkość reakcji jest niezależna od jego natężenia. W obecności rozpuszczonego tlenu, jako zmiatacza e_{CB}^- , obserwuje się zwiększenie rozkładu zanieczyszczeń na TiO_2 , polepszenie separacji e_{CB}^-/h_{VB}^+ i produkcji $\text{OH}^\bullet$. Tlen nie wpływa natomiast na adsorpcję zanieczyszczeń na TiO_2 , gdyż na powierzchni fotokatalizatora następuje oddzielenie reakcji utleniania od reakcji redukcji. Jednakże O_2^- i H_2O_2 , związane z obecnością O_2 , uczestniczą również w procesie fotokatalitycznym.

Istnieje optymalna szybkość przepływu reagentów przez reaktor, gdyż szybszy przepływ reagentów powoduje ich krótszy kontakt z katalizatorem, co zmniejsza szybkość reakcji. Z kolei obecność zanieczyszczeń wpływa na dostęp światła do powierzchni fotokatalizatora. Przy wysokich stężeniach początkowych zanieczyszczeń wszystkie miejsca katalityczne są zajęte i dalszy wzrost stężenia może powodować spadek obserwowanej stałej szybkości reakcji. Przyjmuje się jednak, że większy wpływ wywiera nie tyle stężenie, co rodzaj zanieczyszczenia. Wraz ze wzrostem dodatku katalizatora teoretycznie rośnie ilość generowanych $\text{OH}^\bullet$, lecz przy zbyt dużej zawartości fotokatalizatora zwiększa się mętność roztworu, co utrudnia dostęp światła. Zgodnie z literaturą optymalny dodatek TiO_2 wynosi $0,2\text{-}0,8 \text{ g L}^{-1}$ [1]. Ilość ta związana jest z gęstością grup OH^- , uczestniczących w powstawaniu rodników $\text{OH}^\bullet$. Większość reakcji fotokatalitycznych opisywana jest kinetyką pseudo-pierwszego rzędu, a ich szybkość maleje wraz z czasem naświetlania.

Proces fotokatalitycznego utleniania uzależniony jest również od temperatury. Im wyższa temperatura procesu, tym szybciej powstają rodniki i następuje wzrost szybkości utleniania na granicy faz. Z drugiej strony przy podwyższonej temperaturze następuje zahamowanie adsorpcji. Optimum prowadzenia reakcji fotokatalitycznej ustalono na $20\text{-}80^\circ\text{C}$. Kolejnym czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji fotokatalitycznej jest pH, które determinuje ładunek powierzchniowy fotokatalizatora i ilość $\text{OH}^\bullet$, wielkość agregatów i zmiany adsorpcji molekuł. Punkt zerowy ładunku TiO_2 (pH_{pzc}) wynosi pH $5,6\text{-}6,4$. W środowisku kwaśnym powierzchnia TiO_2 jest dodatnio naładowana, a w zasadowym – ujemnie, przy czym TiO_2 charakteryzuje się większą mocą utleniającą w niskim pH. pH decyduje również o ładunku zanieczyszczeń i ich oddziaływaniu z powierzchnią fotokatalizatora oraz ładunku rodników [1] wpływając na ich rozkład.

Oprócz czynników decydujących o wydajności reakcji fotokatalitycznej, kluczowe znaczenie mają też parametry samego fotokatalizatora. W szczególności, jego aktywność zależy od:

- wielkości powierzchni – warunkiem wstępnym fotodegradacji związków organicznych bądź zwiększającym szybkość reakcji, jest ich adsorpcja na powierzchni półprzewodnika. Fotokataliza zachodzi na powierzchni półprzewodnika lub w jej pobliżu, stąd im bardziej rozwinięta powierzchnia fotokatalizatora, tym reakcja powinna zachodzić szybciej i wydajniej, co wynika z większej liczby miejsc aktywnych w jednostce powierzchni.

- formy krystalicznej – TiO_2 występuje w kilku odmianach krystalograficznych, spośród których anataz [12] lub mieszanka anataz/rutyl (75:25 lub 80:20, P25, dawniej zwany De-

gussa P25, obecnie Evonik P25) charakteryzują się największą aktywnością. Anataz posiada większą przerwę wzbronioną (3,23 eV) niż rutil (3,1 eV), a zatem charakteryzuje się większą mocą utleniającą e_{CB}^- i ich szybszym transferem z TiO_2 do zaadsorbowanej molekuly [1,10]. Anataz posiada nieznacznie wyższy poziom Fermiego, niższą pojemność adsorpcji tlenu i większą gęstość grup OH^- na powierzchni. Za niższą aktywność rutilu odpowiada także większa szybkość rekombinacji e_{CB}^-/h_{VB}^+ . Standardowym materiałem odniesienia w badaniu aktywności fotokatalitycznej jest komercyjnie dostępny fotokatalizator P25 o powierzchni ogólnej S_{BET} 50–55 m² g⁻¹.

- gęstości powierzchniowych grup OH^- , których obecność (teoretycznie 5–10 grup na nm²) pozwala na adsorpcję O_2 i w efekcie na jego redukcję przez e_{CB}^- . OH^- uczestniczą również w przechwytywaniu dziur, obniżając efektywność ich rekombinacji z e^- :



Na silnie zhydroksylowanej i uwodnionej powierzchni TiO_2 następuje wyłapywanie h_{VB}^+ i przyłączenie do powierzchni rodników $OH^\bullet$ [12]:

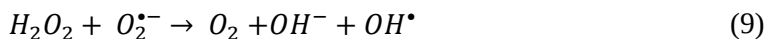
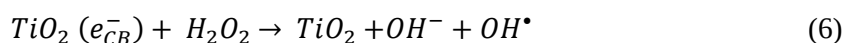


- wakancji tlenowych - TiO_2 jest katalizatorem fotoredukcji tlenu i innych związków zawierających tlen [1]. Zaadsorbowany tlen $O_{2(ads)}$ jest redukowany do anionu rodnika nadtlennkowego $\cdot O_2^-$. W atmosferze ubogiej w tlen ma miejsce samoistna fotoredukcja TiO_2 prowadząca do powstawania tlenu [12]:



a źródłem tlenu utleniającego w procesie fotokatalitycznym jest tlen sieciowy.

Ze względu na fakt, że zastosowanie kilku AOP jednocześnie pozwala zintensyfikować powstawanie rodników, bardzo często próbuje się uzyskać zwiększenie skuteczności oczyszczania stosując połączenie kilku metod AOP razem np.: UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2/TiO_2 , UV/Fenton czy $H_2O_2/UV/TiO_2$, choć efekt synergetyczny nie zawsze jest obserwowany. Dobór najskuteczniejszej metody oczyszczania do parametrów oczyszczanego medium poprzedzony jest często wieloma badaniami. W przypadku układu $H_2O_2/TiO_2/UV$ nadtlenek wodoru uczestniczy w procesach degradacji na dwa sposoby: a) jako akceptor e_{CB}^- lub b) jako bezpośrednie źródło rodników hydroksylowych w zależności od warunków reakcji (6-9).



Jednak przy nadmiarze H_2O_2 następuje wychwytywanie rodników [1]:



Proces utleniania fotokatalitycznego opisywany jest za pomocą kinetyki pseudo-pierwszorzędowej zgodnie z prawem Langmuira–Hinshelwooda [10–12]. Model Langmuira–Hinshelwooda zakłada, że szybkość reakcji rośnie wraz z naświetlaniem liniowo w czasie eksperymentu prowadzonego przy stałym pH i przy stałej zawartości fotokatalizatora:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (12)$$

gdzie r , c i t to odpowiednio szybkość fotorozkładu, stężenie zanieczyszczenia i czas prowadzenia procesu, a k i n to stała szybkości i rząd reakcji.

Stałą szybkości reakcji pseudo-pierwszorzędowej (min^{-1}) k_1 otrzymuje się z liniowej zależności:

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = k_1 \cdot t \quad (13)$$

gdzie c i c_0 to odpowiednio stężenia zanieczyszczenia początkowe i mierzone po czasie t . Czas półtrwania ($t_{1/2}$) przy $n=1$ oblicza się wg wzoru (14):

$$t_{1/2} = \frac{0,6931}{k_1} \quad (14)$$

Wielkość stałej szybkości reakcji odnieść można również w stosunku do ilości katalizatora użytego podczas procesu:

$$k_s = \frac{k_1}{c_w \cdot V_r} \quad (15)$$

gdzie c_w to masa katalizatora, V_r objętość reaktora. Stałą szybkości reakcji katalitycznej zależnej od wielkości powierzchni ogólnej katalizatora oblicza się wg wzoru (16):

$$k_s = \frac{k_1}{S_{BET} \cdot c_w \cdot V_r} \quad (16)$$

gdzie S_{BET} to powierzchnia ogólna katalizatora [11].

Pomimo szeregu zalet, TiO_2 cechują 2 główne wady. TiO_2 wykazuje aktywność fotokatalityczną jedynie podczas naświetlania w zakresie UV i występuje w postaci proszku [12,15,16]. Zwiększenie aktywności TiO_2 uzyskuje się poprzez szereg modyfikacji mających na celu wykorzystanie światła widzialnego i zwiększenie wydajności kwantowej [2,17,18]. Domieszki spełniają wiele zadań, gdyż niejednakowo oddziałują z e^-/h^+ , co wynika z ich różnego zlokalizowania w sieci krystalicznej TiO_2 . Najczęściej stosowane jest domieszkowanie tymi jonami metali lub niemetalu, które w największym stopniu hamują rekombinację e^-/h^+ , zwiększając aktywność w świetle widzialnym [19].

Domieszkowanie metalami np. V, Cr, Fe, Mo pozwala uzyskać aktywność w świetle widzialnym [19]. Lepsze rozdzielenie nośników ładunków e^-/h^+ (pułapkowanie e^-) uzyskano poprzez domieszkowanie lantanowcami (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+}) [20]. Lantanowce tworzą kompleksy (orbitalami f) z zasadami Lewisa (grupy funkcyjne związków organicznych). W wyniku utworzenia kompleksów zwiększa się również stężenie zanieczyszczeń przy powierzchni fotokatalizatora. Podobny efekt wywołuje zastosowanie metali szlachetnych tj. Pt, Pd, Au, Ag (o wysokiej barierze Schottky'ego) [2]. Domieszkowanie jednakże zwiększa koszty preparatyki, a materiały domieszkowane charakteryzują się zwykle mniejszą wytrzymałością termiczną i mniejszą aktywnością fotokatalityczną [19]. Stąd też podjęto próby zastosowania domieszkowania TiO_2 niemetalami. Największą uwagę poświęcono badaniom nad N-, S- lub C- TiO_2 [11,18,21–23]. Poza zwiększeniem aktywności w świetle widzialnym nie uzyskiwano efektów lepszych czy porównywalnych, jak podczas naświetlania UV [1]. Podczas podstawienia anionowego atomów tlenu w sieci krystalicznej TiO_2 atomami C, N czy S zmiana ulega wielkość przerwy wzbronionej. Następuje jej przesunięcie w wyniku zmieszania stanów p niemetalu ze stanami $2p$ tlenu, co prowadzi do wyeliminowania powstawania centrów rekombinacji

[24]. N wydaje się najbardziej aktywną domieszką ze względu na porównywalny promień jonowy N i O [21]. Innym sposobem zwiększenia skuteczności jest stosowanie współdomieszkowania (co-doping) [22,25], użycie fotouczulaczy takich jak barwniki [26] czy kompleksy metali szlachetnych [27].

Poza rodzajem domieszki, kluczowe znaczenie ma również jej ilość, gdyż istnieje optymalna zawartość domieszki, przy której obserwuje się zwiększenie aktywności fotokatalitycznej [24]. Domieszkowanie prowadzić może jednak do częściowego blokowania miejsc aktywnych, wychwytywania e^- czy strat podczas wygrzewania. Pod uwagę należy wziąć również wymywanie metali i potencjalną toksyczność metali i niemetalu. W przypadku N-TiO₂, ze względu na mocno zlokalizowany stan 2p na szczycie pasma walencyjnego N, następuje wyłapywanie e^- zmniejszające zdolności utleniające i mobilność h^+ . Obecność wakancji anionowych w N-TiO₂ może również wpływać na zmniejszenie wydajności fotokatalitycznej [1].

Kolejną wadą TiO₂ jest kosztowny recykling i odzysk fotokatalizatora w postaci proszku po procesie [10]. Stąd też bada się układy z nośnikowym TiO₂ [12,28,29], przy czym nośnik musi być chemicznie obojętny, o dużej powierzchni właściwej i przezroczysty dla UV. Najczęściej badanymi nośnikami dla TiO₂ są krzemionka [24], Al₂O₃ [30], polimery [31] czy nanomateriały węglowe [32]. Rolą nośnika jest zwiększenie gęstości centrów aktywnych i zwiększenie wykorzystania światła poprzez jego odbijanie i rozpraszanie w porach [12]. Dodatkowo zwiększeniu ulega zarówno ilość, jak i typ powierzchniowych grup OH⁻ czy obecność zaadsorbowanej H₂O, które intensyfikują powstawanie OH[•] [22]. Innym sposobem ułatwienia usunięcia fotokatalizatora po procesie jest naniesienie go na ścianki reaktora [33]. Proces ten wymaga jednak całkowitej wymiany części reaktora każdorazowo podczas prowadzenia utleniania.

3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej

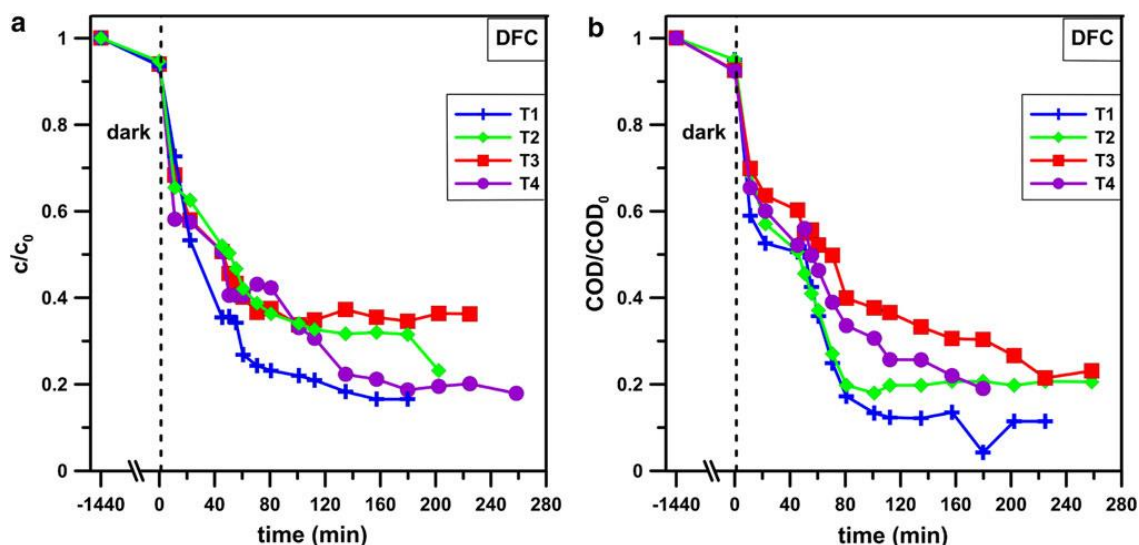
Temat moich naukowych zainteresowań zawarty w prezentowanym cyklu publikacji dotyczy zastosowania **Zaawansowanych procesów utleniania do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków**. Temat zastosowania TiO₂ do usuwania barwników czy fenolu z wód i ścieków nie jest nowy. Ja natomiast aktywność fotokatalizatorów opartych o TiO₂ przetestowałam w usuwaniu tzw. nowo pojawiających się zanieczyszczeń (ang. *new emerging pollutants*) [H1-H11]. Do tej grupy zaliczane są leki stosowane w leczeniu ludzi i zwierząt czy nanocząstki [34]. Ważną grupę zanieczyszczeń stanowią farmaceutyki i środki ochrony osobistej (ang. *Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs*), których część wykazuje działanie zaburzające działalność wewnątrzwydzielniczą organizmu [9]. Obecność tych zanieczyszczeń w wodach i oczyszczonych ściekach wskazuje, że zanieczyszczenia te nie są usuwane podczas tradycyjnych procesów oczyszczania ścieków i istnieje konieczność zastosowania nowych, bardziej wydajnych metod, wśród których zaawansowane procesy utleniania charakteryzują się dużą skutecznością [5].

W pracy [H1] skupiłam się na usuwaniu z wody 4 wybranych leków z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych TiO₂, a różniących się wielkością powierzchni właściwej, objętością porów i formą krystaliczną. Diklofenak (DFC), metoprolol (Mt), estron (E1) i chloramfenikol (CPL) wytypowałam jako przedstawicieli leków należących do różnych grup terapeutycznych. Pomiary te prowadziłam we współpracy z **dr Katarzyną Rubinowską z Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**.

Aktywność fotokatalizatorów TiO₂ oznaczonych jako T1-T4 przetestowałam w reaktorze rurowym [H1], w którym TiO₂ naniesiony był na ściany reaktora. Jako modelowy ściek

wykorzystałam roztwór wodny zawierający farmaceutyki (50 mg L^{-1}), a skuteczność ich usuwania mierzyłam mierząc końcowe stężenie zanieczyszczenia i określając chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT, ang. *Chemical Oxygen Demand*, COD) modelowego ścieku. Określanie ChZT było konieczne, ponieważ w oczyszczaniu ścieków czy wód kluczowe jest usuwanie nie tylko konkretnego zanieczyszczenia, ale też produktów pośrednich jego rozkładu, a właśnie ChZT jest parametrem całościowym, który opisuje podatność ścieku na utlenianie.

Testowane fotokatalizatory stanowiły materiał mezoporowaty o wielkości powierzchni właściwej S_{BET} $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (T1, T2) – $55\text{--}61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (T3, T4). W widmie XRD (ang. *X-ray Diffraction*, dyfrakcja rentgenowska) obecność rutylu w fotokatalizatorach T2 i T3 została potwierdzona pikami przy $2\Theta=27,4$ i $37,1$ (JCPDS 21-1276).



Rys. 1. Usuwanie diklofenaku (50 mg L^{-1}) na katalizatorach TiO_2 : a) zmiany stężenia diklofenaku, b) zmiany ChZT ścieku zawierającego diklofenak [H1].

Najwyższą skuteczność usuwania DCF wykazał T1, choć pozostałe fotokatalizatory charakteryzowała podobna aktywność (Rys. 1). Obecność rutylu w fotokatalizatorze powodowała obniżenie skuteczności procesu. Przebieg zmian ChZT na T3 (Rys. 1b) był mocno skorelowany ze zmianami stężenia DCF, co wskazywać może, że mineralizacja zachodziła równocześnie z rozkładem DCF, a powstające produkty pośrednie ulegały dość szybkiemu rozkładowi. Skuteczność fotokatalizatorów w usuwaniu DCF pozwala uszeregować je następująco: $\text{T1} > \text{T4} > \text{T2} > \text{T3}$.

Podczas prowadzenia oczyszczania nie zaobserwowałam również całkowitego usunięcia CPL [H1]. Najmniej korzystne wyniki uzyskałam podczas stosowania T2, a lepszą aktywnością charakteryzowały się fotokatalizatory o mniejszych kryształach TiO_2 i dużej powierzchni S_{BET} . ChZT uległo najmniejszym zmianom podczas stosowania T1 i T2 o małej wielkości powierzchni ogólnej, co wskazywać może, że kluczowe znaczenie w usuwaniu produktów utlenienia CPL miała wielkość powierzchni ogólnej fotokatalizatora.

Najmniejsze zmiany stężenia E1 w czasie oczyszczania zaobserwowałam przy zastosowaniu T2 [H1]. Największą skutecznością usuwania tego związku charakteryzował się natomiast T4. W przypadku E1 nie zaobserwowałam zależności stopnia usunięcia od wielkości powierzchni ogólnej fotokatalizatora. Z kolei fotokatalityczne utlenianie Mt i jego produktów utlenienia [H1] najskuteczniej przebiegało z zastosowaniem T3. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazały, że obecność rutylu i zwiększona S_{BET} fotokatalizatora pozwalały na znacznie lepsze usunięcie Mt z wody, odwrotnie niż w przypadku DCF.

Do opisu kinetyki fotokatalitycznego usuwania badanych farmaceutyków zastosowałam model pseudo-pierwszorzędowy, a uzyskane wartości stałej k_1 zmieniały się następująco:

DCF $T1 > T4 > T2 > T3$,

CPL $T1 > T3 > T2 > T4$,

E1 $T4 > T3 > T1 > T2$,

Mt $T4 > T1 > T2 > T3$.

Największe zmiany w usuwaniu zanieczyszczeń farmaceutycznych z modelowego ścieku następowały w ciągu 4 godz. prowadzenia procesu, a wydłużanie czasu oczyszczania nie spowodowało istotnych zmian, gdyż w wyniku fotokatalitycznego utlenienia powstały produkty odporne na dalsze utlenianie na TiO_2 . ***Pomimo znacznego stopnia usunięcia badanych farmaceutyków, nie zaobserwowałam ich pełnego rozkładu, co wskazuje, że zastosowanie niemodyfikowanego TiO_2 nie stanowi rozwiązania problemu obecności PPCPs w wodach i ściekach.***

Celem oczyszczania fotokatalitycznego ścieków jest usunięcie zanieczyszczeń, zwiększenie biodegradowalności ścieków i zmniejszenie toksyczności. Efektywność metod fotokatalitycznych wyrażana jest często jedynie jako zmiany stężenia w czasie. Nie uwzględnia to powstawania produktów pośrednich, które w wielu przypadkach mogą być znacznie bardziej toksyczne niż związek wyjściowy, bądź też mogą być trudno rozkładalne. W literaturze przedmiotu bardzo trudno jest znaleźć informacje o toksyczności ścieków po zastosowaniu zaawansowanych procesów utleniania. Czasem, oprócz zmian stężenia zanieczyszczeń w czasie (parametru c/c_0), uwzględniane jest ChZT bądź BZT₅ (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w ciągu 5 dób), stanowiące podstawę do wnioskowania o podatności ścieku na biodegradację. Stąd też kolejnym elementem moich badań było zbadanie na ile zastosowane metody fotokatalityczne są skuteczne w zmniejszeniu toksyczności ścieków zawierających farmaceutyki.

W ramach współpracy z ***dr Izabelą Joško z Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie*** zbadalam toksyczność ścieków przed i po oczyszczeniu wobec organizmów wodnych (*Daphnia magna* i *Vibrio fischeri*) [H2]. Nieznana toksyczność ścieków po oczyszczaniu fotokatalitycznym może stanowić przeszkodę przed odprowadzeniem ich do systemów kanalizacyjnych, gdyż mogą one zawierać związki toksyczne dla mikroorganizmów osadu czynnego [35]. Takie ścieki stanowić mogą również zagrożenie po odprowadzeniu ich do środowiska wodnego. Mikrobiotesty z wykorzystaniem *Daphnia magna* (Daphtoxkit F) i *Vibrio fischeri* (Microtox®) są standardowo stosowane w badaniach ekotoksykologicznych [36], ale do określania toksyczności ścieków po oczyszczaniu fotokatalitycznym nie są powszechnie używane.

Testy zostały przeprowadzone dla ścieków zawierających DCF, CPL, Mt, E1 opisanych w pracy [H1] przed i po oczyszczaniu fotokatalitycznym z wykorzystaniem TiO_2 . Toksyczność określałam badając modelowe ścieki bezpośrednio po przygotowaniu, po oczyszczaniu fotokatalitycznym prowadzonym przez 4 godziny i ścieki po około 2 miesiącach od zakończenia oczyszczania fotokatalitycznego. Toksyczność wyrażałam jako EC_{50} (stężenie, które spowodowało 50% badanego efektu) wyliczając je z zależności dawka – efekt. Wynik poniżej 20% efektu oznaczał brak toksyczności.

Zgodnie z Dyrektywą 79/831/EE ścieki dzieli się na: bardzo toksyczne ($EC_{50} \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$), toksyczne ($1 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) i szkodliwe ($10 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$) [37]. Ze względu na obliczone wartości EC_{50} PPCPs w wodzie przed oczyszczaniem powinny być zakwalifikowane do grupy związków toksycznych należących do II klasy toksyczności – toksyczne (Tabela 1).

Farmaceutyki zawarte w wodzie przed oczyszczaniem były mniej toksyczne dla *V. fischeri*, a wartości EC_{50} w teście Microtox® były o rząd wielkości mniejsze niż uzyskane dla *D. magna*. Zatem jeśli organizmem testowym są bakterie, to ścieki te należy zakwalifikować do III klasy – szkodliwe. Toksyczność nieoczyszczonego ścieku zmieniała się następująco:

D. magna: CPL<DCF<MT
V. fischeri: CPL<MT<DCF,
wskazując na najmniejszy wpływ CPL na testowane organizmy.

Tabela 1. Toksyczność ścieków (EC_{50}) przed i po oczyszczaniu fotokatalitycznym (klasyfikacja zgodna z Dyrektywą 79/831/EEC) [H2].

Związek	Nieoczyszczone ścieki		Ścieki bezpośrednio po oczyszczeniu		Ścieki po 60 dniach od zakończenia oczyszczania	
	Klasa toksyczności	EC_{50} [mg L ⁻¹]	Klasa toksyczności	EC_{50} [mg L ⁻¹]	Klasa toksyczności	EC_{50} [mg L ⁻¹]
<i>D. magna</i> 24h						
DCF	toksyczny	3,18	toksyczny	5	szkodliwy	50
CPL	toksyczny	5	szkodliwy	40	nietoksyczny	>50
Mt	toksyczny	2,59	szkodliwy	40	szkodliwy	30
<i>D. magna</i> 48h						
DCF	toksyczny	2,69	toksyczny	5	szkodliwy	50
CPL	toksyczny	5	szkodliwy	25	nietoksyczny	≈100
Mt	toksyczny	2,59	szkodliwy	25	szkodliwy	25
<i>V. fischeri</i>						
DCF	szkodliwy	14,04	toksyczny	10	szkodliwy	85
CPL	szkodliwy	27,06	szkodliwy	80	szkodliwy ≈ nietoksyczny	100
Mt	szkodliwy	14,48	nietoksyczny	100	nietoksyczny	130

Uzyskane wartości ChZT ścieków oczyszczonych fotokatalitycznie wskazywały na utworzenie produktów trudniej ulegających utlenieniu [H1], niemniej oczyszczanie fotokatalityczne zmniejszyło toksyczność ścieków [H2]. EC_{50} uzyskane dla ścieków bezpośrednio po oczyszczaniu ulegało zmianie następująco:

D. magna 24: CPL>MT>DCF

V. fischeri: MT>CPL>DCF

O 70% obniżoną toksyczność dla *D. magna* wykazał ściek zawierający DCF i jego produkty utlenienia po 60 dniach od zaprzestania oczyszczania fotokatalitycznego. W przypadku Mt produkty utlenienia, choć początkowo wykazywały mniejszą toksyczność, to spowodowały wzrost toksyczności w stężeniu powyżej 25 mg L⁻¹. EC_{50} (*V. fischeri*) ścieków po 60 dniach od zaprzestania oczyszczania fotokatalitycznego zawsze było wyższe niż dla ścieków bezpośrednio po oczyszczaniu. Zatem ***dłuższe czasy pozostawienia ścieku przed jego odprowadzeniem sprzyjają obniżeniu toksyczności do poziomu akceptowalnego, a produkty pośrednie utleniane są dalej, nawet po zakończeniu naświetlania.*** Wartości EC_{50} uzyskane po 60 dniach od zakończenia oczyszczania przedstawiały się następująco:

D. magna: DCF≈CPL>Mt,

V. fischeri CPL>Mt>DCF.

Podsumowując wyniki, jakie uzyskałam w pracy [H2] należy stwierdzić, że ***zastosowanie fotokatalizy pozwala na skuteczne usuwanie zanieczyszczeń farmaceutycznych ze ścieków, ich mineralizację, degradację i detoksykację.*** Metody fotokatalityczne można z powodzeniem zaproponować jako etap wstępny czy też doczyszczający, bo powstają związki o mniejszej toksyczności.

Potwierdzona skuteczność metod fotokatalitycznych w usuwaniu farmaceutyków z zastosowaniem TiO₂ przy jednoczesnym braku całkowitego rozkładu zanieczyszczeń skłoniły mnie do pojęcia prób modyfikacji TiO₂. W ramach współpracy z ***dr. Waldemarem Budą z Zakładu Adsorpcji Wydziału Chemii UMCS*** zsyntetyzowane zostały fotokatalizatory opisane w pracach [H3-H5].

W pierwszej z prac [H3] przedstawiłam wyniki dotyczące aktywności fotokatalitycznej TiO_2 modyfikowanego dodatkiem C oraz C i N w usuwaniu diklofenaku z wód. Fotokatalizatory C- i N,C- TiO_2 otrzymane były metodą zol-żel wewnątrz komercyjnie dostępnego usieciowanego polimeru. Poprzez zastosowanie wodnego roztworu amoniaku (próbki W1 i W1-1), bądź wody destylowanej (próbki W2 i W2-1) oraz różnej temperatury kalcynacji 400°C (W1-1 i W2-1) i 550°C (W1 i W2) otrzymane zostały 4 różne nanokompozyty (Tabela 2).

Tabela 2. Charakterystyka nanokompozytów serii W [H3].

Nanokompozyt	Temperatura kalcynacji [$^\circ\text{C}$]	Forma krystaliczna TiO_2	Wielkość kryształów [nm]*	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-2}$]	V_p	D_m
W1	550	A+5%R	A–15,8 R–18,4	85,9	0,22	19,9
W2	550	A	17,3	79,4	0,36	17,9
W1–1	400	A	8,5	147,6	0,39	10,3
W2–1	400	A	9,0	138,2	0,37	11,4

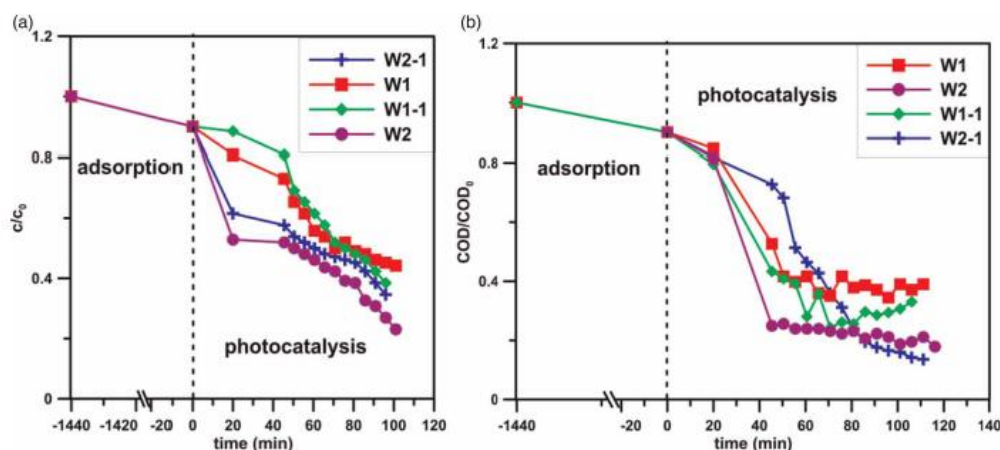
V_p – objętość porów, D_m – średnica mezoporów, A – anataz, R – rutyl, * obliczone według równania Scherrera

Zgodnie z analizą dokonaną za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) forma kulek o średnicy $290\text{--}350 \mu\text{m}$ została zachowana [H3]. Średnica cząstek TiO_2 (W1) wynosiła $13,8 \text{ nm}$, co potwierdziły dane uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dane wskazują, że fotokatalizatory W1–1, W2 i W2–1 posiadały strukturę krystaliczną anatazu (JCPD 21–1,272), a w W1 potwierdzają obecność rutylu na poziomie około 5% wag. (JCPDS 21–1,276).

Obecność N w sieci krystalicznej TiO_2 potwierdziły badania XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X) [H3]. Pik N 1s przy $396\text{--}397,5 \text{ eV}$ związany jest z podstawionym atomem N, gdyż występuje w pobliżu pików 396 eV typowego dla N w TiN i pików charakterystycznych dla połączeń Ti–N–Ti [21]. W widmie XPS widoczne były również pik odpowiadający wiązaniom O–Ti i N–Ti, a tlen występował jako atomy O połączone z atomami Ti, co jest charakterystyczne dla TiO_2 i grup hydroksylowych na TiO_2 . Ukryty pik O 1s zgodnie z Cong i wsp. [38] wskazywał na obecność wiązań (–O–) i (–O(H/C)–) wynikających z współistnienia N–Ti–O i Ti–O–N, czyli występowania O i N w tej samej sieci krystalicznej TiO_2 .

Stosowane nanokompozyty charakteryzowały się wysoką aktywnością w usuwaniu DCF, ale nie zaobserwowałam całkowitej mineralizacji (Rys. 2). Zaobserwowane 80% usuwania DCF na W2 sugerować może, że **największy stopień usunięcia badanego związku można uzyskać stosując nanokompozyt anatazowy domieszkowany węglem**. Podczas fotokatalitycznego usuwania DCF na C- TiO_2 cechą kluczową była odpowiednia wielkość S_{BET} fotokatalizatora i wielkości kryształów TiO_2 oraz obecność powierzchniowych grup OH^- . Wyższa temperatura kalcynacji i obecność rutylu obniżały aktywność fotokatalizatorów. Domieszkowanie TiO_2 azotem nie zwiększyło aktywności podczas naświetlania UV.

Po usuwaniu DCF ChZT ścięku uległo obniżeniu o ponad 60% (Rys. 2b). Fotokatalizatory przygotowane w obojętnym środowisku wykazały najwyższą aktywność. Podczas stosowania W2–1 obserwowałam niemal liniowe zmiany ChZT w funkcji czasu. Do opisu kinetyki rozkładu DCF zastosowałam model pseudo-pierwszorzędowy a wartość stałej k_1 zmieniała się następująco: $W1 < W1-1 < W2-1 < W2$.



Rys. 2. Fotokatalityczne usuwanie diklofenaku (50 mg L^{-1}) na nanokompozytach C-TiO₂ i N,C-TiO₂, a) zmiany stężenia diklofenaku (50 mg L^{-1}) w czasie, b) zmiany ChZT ścieku zawierającego diklofenaku [H3].

Duża aktywność układów TiO₂ domieszkowanych węglem skłoniła mnie do podjęcia kolejnych badań dotyczących otrzymywania TiO₂ modyfikowanego dodatkiem nanorurek węglowych (ang. *carbon nanotubes*, CNT) [H4]. W celu kontroli krystalizacji, TiO₂ był współstrącany z SiO₂. TiO₂-SiO₂ posiada zwykle większą aktywność, większą S_{BET} i większą pojemność adsorpcyjną związków organicznych niż proszkowy TiO₂ [40]. Dodatek wielościennych nanorurek węglowych (ang. *multiwall carbon nanotubes*, MWCNT) do fotokatalizatora TiO₂ powoduje na ogół zwiększenie liczby miejsc aktywnych, ograniczenie rekombinacji e^-/h^+ i uzyskanie aktywności w świetle widzialnym [41].

Aktywność nanokompozytów określana była podczas rozkładu zanieczyszczeń będących typowymi związkami testowymi w fotokatalitycznym oczyszczaniu wód i ścieków takich jak fenol (Ph) i oranż metylowy (MO) [H4]. Fotokatalizatory otrzymane zostały metodą zol-żel a źródło CNT stanowiły MWCNT-COOH. Otrzymane nanokompozyty zawierające TiO₂:SiO₂:MWCNT – 1:0,25:x (x=0,01-0,6) określane były jako WB1-WB60.

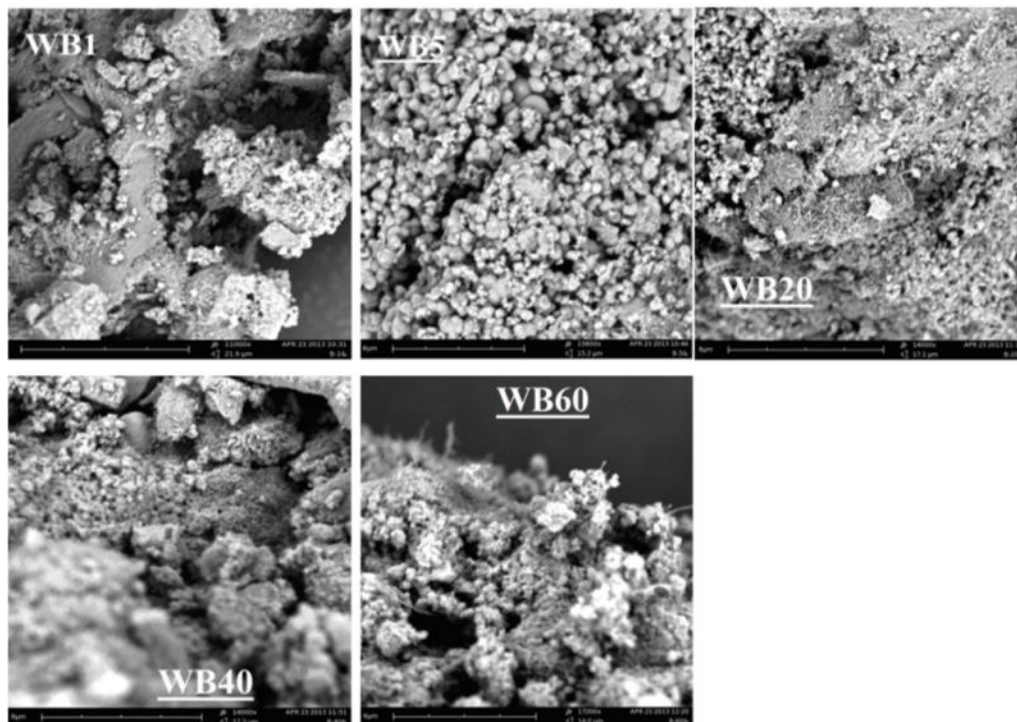
W widmie XRD widoczne były piki potwierdzające strukturę koncentryczno-cylindryczną nanorurek i hybrydyzację sp^2 ($2\theta=25,6^\circ$ i $42,93^\circ$ [42]). Zgodnie z bazą JPD 21-1272 TiO₂ występował w postaci anatazu. Brak było natomiast w widmie XRD pików charakterystycznych dla SiO₂, co wynikało z zastosowanego stosunku Ti:Si [43]. Wzrostowi zawartości MWCNT towarzyszył spadek wielkości krystalitów anatazu, najpewniej w wyniku oddziaływania grup -OH w prekursorze tytanowym i grupami -COOH w MWCNT [44]. Obecność SiO₂ potwierdziły badania FT-IR/PAS: pasma z maksimum przy ok. 3735 cm^{-1} odpowiadały drganiom izolowanych grup Si-OH [45], zaś pasma przy 1050 cm^{-1} i 810 cm^{-1} – odpowiednio drganiom asymetrycznym i symetrycznym grup Si-O-Si.

Nanokompozyty cechowała struktura gruzełkowata, a pierwotne krystality TiO₂-SiO₂ (o średnicy 10 nm) wykazywały tendencję do aglomeracji (Rys. 3). Fotokatalizatory o dużej zawartości MWCNT charakteryzowały się homogenicznym rozłożeniem krystalitów TiO₂-SiO₂ na powierzchni nanorurek, co potwierdza rolę MWCNT jako czynnika nie tylko zwiększającego wielkość powierzchni ogólnej nanokompozytu, ale również umożliwiającego uzyskanie układów o równomiernym rozłożeniu krystalitów TiO₂-SiO₂ na powierzchni [40].

Podsumowując, w zależności od zawartości nanorurek, badane układy można podzielić na dwie grupy:

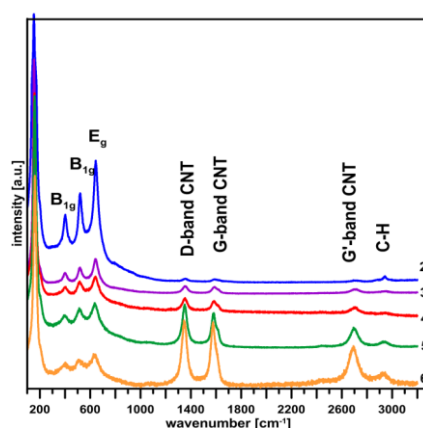
- katalizatory o zawartości do 3,5 % wag. nanorurek, w których pełnią one rolę domieszki rozproszanej wewnątrz nanokrystalitów TiO₂-SiO₂ (WB1-WB20),

- katalizatory o zawartości powyżej 4 %wag. MWCNT, w których są one nośnikiem krystalitów $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ zlokalizowanych na zewnętrznej powierzchni nanorurek (WB40, WB60).



Rys. 3. Zdjęcia SEM nanokompozytów serii WB [H4].

W widmie ramanowskim badanych nanokompozytów (Rys. 4) widoczne były piki charakterystyczne dla anatazu [46]: przy 160 cm^{-1} oraz 3 nakładające się przy 399 cm^{-1} (B_{1g}), 521 cm^{-1} (B_{1g}), 620 cm^{-1} (E_g). W widmie MWCNT występowały pasma pierwszo- i drugorzędowe materiałów węglowych: 1346 cm^{-1} i 1582 cm^{-1} związane z zaburzeniami struktury MWCNT (pasmo nieuporządkowania, ang. *disorder*, pasmo D) i wibracji atomów C w stanie hybrydyzacji sp^2 (pasmo G) [47].



Rys. 4. Widmo Ramana badanych fotokatalizatorów: 2 – WB1, 3 – WB5, 4 – WB20, 5 – WB40, 6 – WB60 [H4].

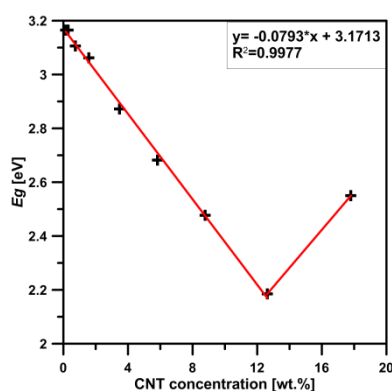
Widma drugorzędowe ujawniły również istnienie 2 pików przy 2697 cm^{-1} (D') i 2959 cm^{-1} (G'). Ponieważ pasmo D związane jest z występowaniem defektów bądź amorficznego węgla a G – z uporządkowaną strukturą węgla sp^2 [48], to parametrem opisującym występowanie

nie defektów w CNT jest stosunek intensywności obu pików, ID/IG . Im wartość ID/IG jest niższa tym bardziej zgrafityzowane są nanorurki [49,50]. Otrzymane wartości $ID/IG > 1$ wskazują, że powstał materiał o dużej liczbie defektów w CNT, co sugerować może ich zwiększoną aktywność fotokatalityczną.

Wielkość przerwy wzbronionej nanokompozytów oszacowałam stosując spektroskopię UV-Vis/DRS, metodę Tauca i równanie Kubelki-Munka. Wielkość przerwy wzbronionej badanych nanokompozytów (E_g) obliczyłam zgodnie z równaniem (17):

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (17)$$

gdzie h to stała Plancka, c prędkość światła, λ długość fali. Wielkość E_g malała liniowo wraz ze wzrostem zawartości MWCNT od 3,165 eV (WB1) do 2,185 eV (WB50), a następnie rosła do 2,55 eV (WB60) (Rys. 5). Spadek wielkości przerwy wzbronionej wskazuje na zwiększoną aktywność fotokatalityczną badanych fotokatalizatorów w świetle widzialnym [51].



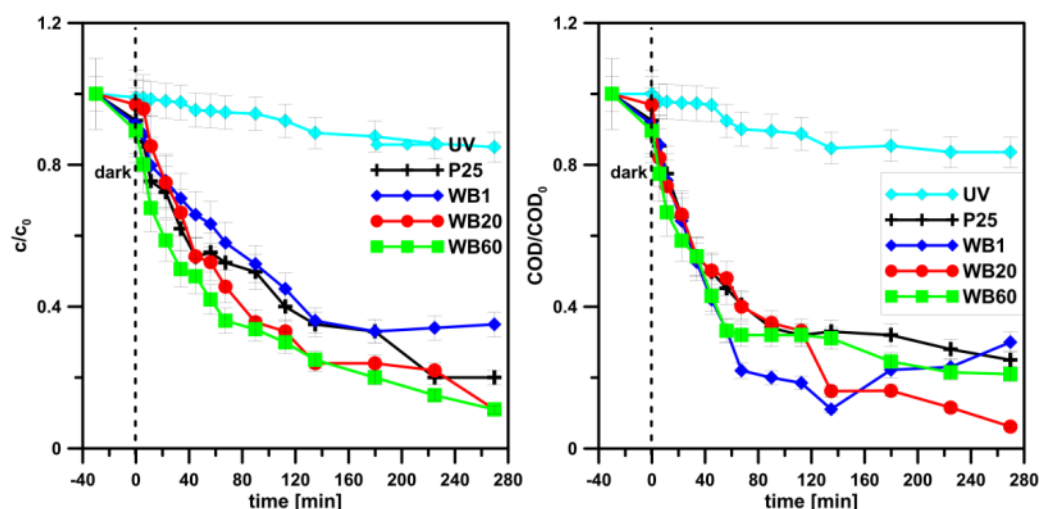
Rys. 5. Zależność pomiędzy wielkością przerwy wzbronionej, E_g , a zawartością nanorurek w nanokompozytach WB1-WB60 [H4].

Dane z pomiarów ruchliwości cząstek i obliczonego potencjału dzeta i wielkości cząstek w wodzie potwierdziły, że nanokompozyty cechowała tendencja do koagulacji i tworzenia stabilnych zawiesin w wodzie. Generalnie wielkość potencjału dzeta malała wraz ze wzrostem zawartości MWCNT w nanokompozycie, co wskazuje, że nanokompozyty z małą zawartością CNT miały bardziej hydrofilowy charakter i jednocześnie dodatek MWCNT zwiększał gęstość ładunku powierzchniowego.

Skuteczność oczyszczania ścieków zawierających fenol wskazuje, że dodatek MWCNT może zwiększać aktywność układów tytanowych aktywowanych UV, ale jedynie przy większej zawartości MWCNT w fotokatalizatorze (Rys. 6 a) [H4]. Zwiększenie aktywności w zakresie UV wynikało z nośnikującego charakteru MWCNT. Zwiększona powierzchnia w wyniku zastosowania MWCNT zwiększała ilość grup OH^- będących źródłem rodników $\text{OH}^\bullet$ [52].

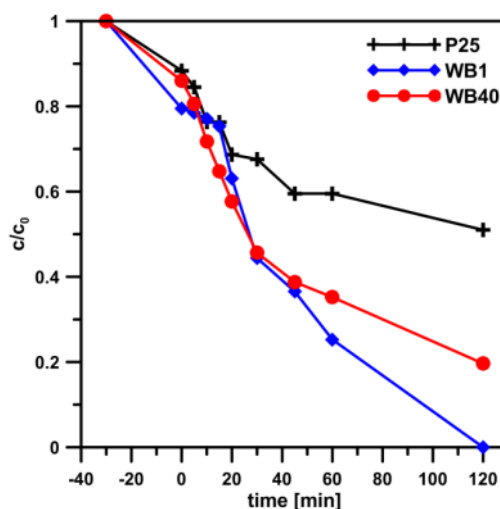
Nanokompozyty zawierające ok. 10% MWCNT charakteryzowały się większą zdolnością mineralizacji Ph niż TiO_2 . MWCNT w dużej ilości utrudniają dostęp UV do powierzchni fotokatalizatora, co powoduje spadek liczby wygenerowanych $\text{OH}^\bullet$. Powoduje to wzrost szybkości rekombinacji e^-/h^+ lub deficyt rodników, które mogłyby brać udział w utlenianiu bardziej odpornych produktów utlenienia Ph.

Do opisu usuwania Ph zastosowałam model kinetyki pseudo-pierwszorzędowej a najwyższe wartości stałej k_1 uzyskałam podczas zastosowania WB20 ($0,741 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Wartości stałych kinetycznych, większe o rząd wielkości niż te otrzymane przez Li i wsp. ($1,19 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ [53]), podkreślają wysoką skuteczność badanych nanokompozytów w usuwaniu Ph.



Rys. 6. Usuwanie fotokatalityczne fenolu (50 mg L^{-1}) z wody: a) zmiany stężenia fenolu, b) zmiany ChZT ścieków zawierających fenol [H4].

Badania usuwania oranżu metylowego (MO) potwierdziły zwiększoną skuteczność otrzymanych nanokompozytów podczas naświetlania ich promieniowaniem widzialnym (80% rozkład MO na WB40 i całkowity na WB1) (Rys. 7). Najbardziej aktywne były układy o zawartości poniżej 8 % wag. MWCNT. Zmiany odbarwiania wody zawierającej MO na nanokompozytach MWCNT-SiO₂-TiO₂ opisywałam również stosując model kinetyki pseudo-pierwszorzędowej. Rozkład MO następował z udziałem zarówno TiO₂, jak i MWCNT, które dodatkowo zwiększały adsorpcję zanieczyszczeń na powierzchni, podobnie jak ma to miejsce w przypadku zastosowania innych materiałów węglowych takich jak węgiel aktywny i TiO₂ [53].



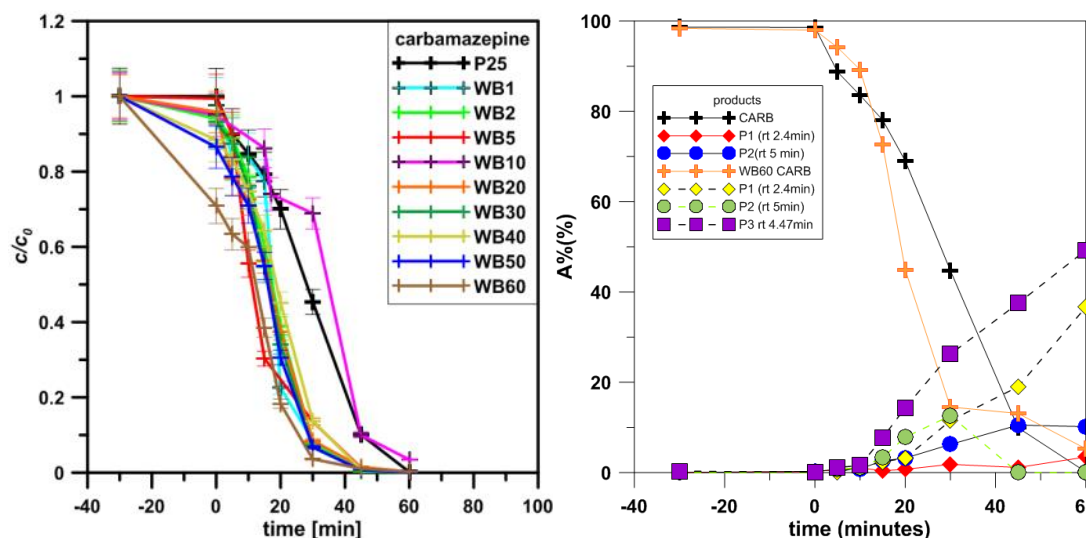
Rys. 7. Zmiany stężenia oranżu metylenowego ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) podczas naświetlania światłem widzialnym w obecności fotokatalizatora ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) [H4].

MWCNT w badanych nanokompozytach działały jako fotouczulacz. Dodatek MWCNT spowodował zwiększenie aktywności układów TiO₂, zarówno w zakresie UV, jak i w świetle widzialnym (synergetyczny efekt MWCNT i TiO₂), przy czym największą aktywnością charakteryzowały się nanokompozyty zawierające 8-10 % wag. MWCNT. Uzyskane dane wskazują, że *nanokompozyty MWCNT-SiO₂-TiO₂ mogą być wydajne w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków.*

Wysoka aktywność fotokatalityczna nanokompozytów MWCNT-SiO₂-TiO₂ w usuwaniu Ph i MO skłoniła mnie do podjęcia badań nad określeniem ich skuteczności w usuwaniu farmaceutyków z wód i ścieków [H5]. Jako związki testowe wybrałam bisfenol A (BPA) i karbamazepinę (CBZ) (10 mg L⁻¹), ze względu na właściwości BPA imitujące działanie hormonów [54] oraz powszechne występowanie CBZ w wodach i ściekach [55]. Dodatkowo zbadalam toksyczność ścieku przed i po oczyszczaniu fotokatalitycznym wykorzystując wspomniane w pracy [H2] biotesty z użyciem *Daphnia magna* i *Vibrio fischeri* [56].

Analiza chromatograficzna wykazała powstanie 3 produktów rozkładu CBZ (Rys. 8) w ilości do 50% powierzchni piku. Wielkość pików produktów pośrednich malała wraz z czasem oczyszczania wskazując, że produkty rozkładu CBZ były podatne na dalsze utlenianie. Ilość produktu końcowego utlenienia zależna była od wielkości dodatku MWCNT. Dodatek MWCNT spowodował wzrost ilości produktu o RT=4,47 min. Pomimo licznych prób nie udało się go zidentyfikować za pomocą GC/MS. Może to wskazywać na tworzenie bardzo hydrofilowych związków zawierających grupy hydroksylowe lub karbonylowe po ataku OH[•] na molekułę CBZ [57,58]. Związki te są podatne na rozkład biologiczny w tradycyjnej oczyszczalni ścieków, ponieważ hydroksylacja pierścieni aromatycznych do katecholi zwiększa ich podatność na rozerwanie przez dioksygenazę katecholową wytwarzaną przez bakterie heterotroficzne występujące zwykle w osadzie czynnym w oczyszczalni ścieków [57].

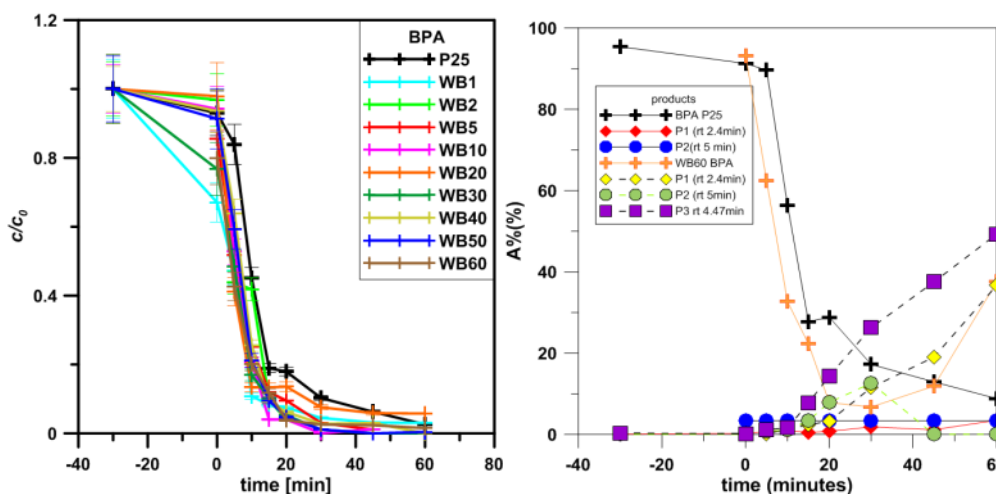
Na fotokatalizatorze P25 w wyniku fotokatalitycznego utleniania CBZ powstała stosunkowo mała ilość produktów (do 20 %A po 60 min. oczyszczania), ale stabilnych, co obserwowano również w badaniach Keen i wsp. [57]. Uzyskane dane wyraźnie wskazują, że rozkład CBZ przebiegał odmiennie na nanokompozytach niż na P25, a utworzone produkty różniły się jakościowo i ilościowo.



Rys. 8. Usuwanie fotokatalityczne karbamazepiny (10 mg L⁻¹) na nanokompozytach MWCNT-TiO₂-SiO₂ (0,5 g L⁻¹), a) zmiany stężenia karbamazepiny, b) produkty utlenienia karbamazepiny [H5].

Podczas utleniania BPA (Rys. 9) najwyższą aktywnością charakteryzowały się nanokompozyty zawierające do 3,5 %wag. MWCNT. Produkty utlenienia BPA na P25 i MWCNT były takie same, a ich ilość rosła wraz z zawartością MWCNT w nanokompozytach (Rys. 9 b). Głównym produktem fotoutleniania BPA był *tert*-fenył, co pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi [59]. Podwyższona aktywność nanokompozytów związana jest rolą MWCNT jako

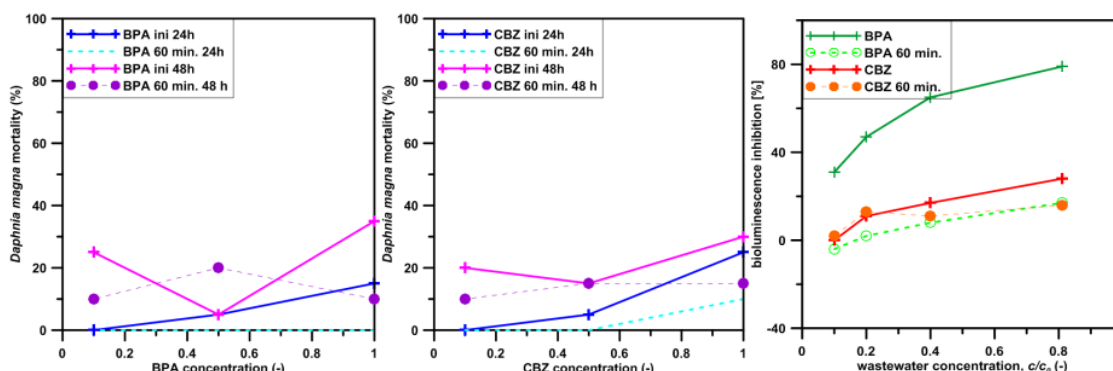
nośnika zwiększającego powierzchnię adsorpcji zanieczyszczeń. Dodatek MWCNT spowodował zarówno domieszkowanie węglem, jak i fotouczulenie TiO_2 .



Rys. 9. Fotokatalityczne usuwanie a) bisfenolu A (10 mg L^{-1}) ($0,5 \text{ g L}^{-1}$ fotokatalizatora), b) produkty fotokatalitycznego utlenienia bisfenolu A [H5].

Do opisu kinetyki procesu usuwania CBZ i BPA zastosowałam model pseudo-pierwszorzędowy ($R^2 > 0,92$). Najwyższe wartości stałej k_1 ($0,1751 \text{ min}^{-1}$) odnotowałam dla usuwania BPA na WB10 oraz dla usuwania CBZ na WB60 ($0,0743 \text{ min}^{-1}$). Generalnie wartości stałych k_1 uzyskane dla CBZ były o rząd wielkości mniejsze niż BPA.

Zastosowanie utleniania fotokatalitycznego wpłynęło na zmniejszenie toksyczności ścieków po ich oczyszczaniu (Rys. 10). Spośród testowanych organizmów *D. magna* wykazała większą wrażliwość na obecność CBZ niż BPA w ściekach. Oczyszczone ścieki charakteryzowały się obniżoną o co najmniej 50% toksycznością dla *D. magna*. BPA spowodowało znacznie większe zahamowanie bioluminescencji *V. fischeri* niż CBZ (Rys. 10 c). Toksyczność oczyszczonych ścieków w stosunku do *V. fischeri* została obniżona 5-krotnie (z 80%). Wielokrotnie mniejszą toksyczność wykazały również ścieki zawierające CBZ. Wyniki te są w sprzeczności z danymi literaturowymi [57]. Wskazywać to może ponownie na odmienny mechanizm rozkładu CBZ od dotychczas opisywanego w literaturze.



Rys. 10. Toksyczność ścieków dla *Daphnia magna*: a) bisfenol A, b) karbamazepina, c) toksyczność bisfenolu A i karbamazepiny dla *Vibrio fischeri* [H5].

W kolejnych pracach skupiałam się nad wpływem zaawansowanych procesów utleniania na zanieczyszczenia obecne w wodzie czy ściekach [H6-H11]. Wśród nowo pojawiających się zanieczyszczeń wód i ścieków dużą grupę stanowią nanomateriały [60]. Rosnące zainteresowanie

sowanie właściwościami optycznymi, elektrycznymi i mechanicznymi CNT powoduje, że ich produkcja rośnie i będą one coraz częściej obserwowane w ściekach [61,62]. Przewiduje się [63,64], że CNT w ściekach będą występowały w stężeniu $0,01 - 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, w osadach ściekowych: $0,05 - 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a w środowisku wodnym: $0,003 - 0,02 \text{ ng L}^{-1}$. Nawet w tak niskich stężeniach CNT będą wpływać na organizmy wodne czy zachowanie innych zanieczyszczeń [65,66]. Pod wpływem czynników środowiskowych CNT mogą ulegać różnym przemianom wpływającym na ich właściwości fizykochemiczne. Także tradycyjne metody oczyszczania ścieków nie są zaprojektowane do usuwania tego typu zanieczyszczeń. Istnieje zatem konieczność zastosowania bardziej wydajnych technik.

Zaawansowane procesy utleniania za pomocą H_2O_2 i UV stają się coraz powszechniejsze w usuwaniu niebiodegradowalnych zanieczyszczeń z wód i ścieków. Podjęłam się zatem oceny wpływu tych procesów na właściwości CNT obecnych w wodzie czy ściekach. Stąd też w pracach [H6-H7] opisałam badania dotyczące wpływu zastosowania AOP (naświetlania UV i/lub dodatku H_2O_2) na CNT obecne w wodzie. Jako materiał wyjściowy zastosowałam MWCNT (S_{BET} $165,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, średnica 10-20 nm). Proces prowadziłam w reaktorze fotochemicznym Heraeus w następujących konfiguracjach: (1) 5 godz. naświetlania UV (254 nm) - nanorurki określone jako CNT/CNTOH/CNTCOOH-UV, (2) 0,35 % wag. dodatek H_2O_2 - nanorurki- H_2O_2 , (3) 5 godz. naświetlania UV i 0,35 % wag. dodatku H_2O_2 - nanorurki-UV+ H_2O_2 . Pomiary stabilności CNT [67,68] prowadziłam w wodzie i w obecności kwasu taninowego (TA) [69].

Zastosowanie UV i/lub H_2O_2 wpłynęło na badane nanorurki CNT, CNTOH, CNTCOOH różnorodnie (Tabela 3). Zwiększenie wielkości powierzchni ogólnej CNT po zastosowaniu UV wskazuje, że pod wpływem naświetlania może następować pękanie zewnętrznych ścian nanorurek i powstawanie defektów. Miejsca defektów są bardziej reaktywne niż pozostałe obszary i na nich najszybciej zachodzi rozerwanie wiązań, co pozwala na wprowadzenie grup funkcyjnych lub w dalszym etapie ich usunięcie z powierzchni CNT [61]. H_2O_2 może docierać do głębszych warstw nanorurek i zwiększać objętość porów. Z drugiej strony za porowatość nanorurek uznać należy odległości pomiędzy nanorurkami w aglomeratach [70], a zatem zwiększenie objętości porów sugeruje zwiększenie odległości pomiędzy nanorurkami, co wynika z modyfikacji ich powierzchni i występowania różnie naładowanych rejonów, które wzajemnie się odpychały. Przy zastosowaniu H_2O_2 wraz z naświetlaniem UV nie obserwowałam efektu synergetycznego.

Wielkość powierzchni S_{BET} CNTOH natomiast uległa zmniejszeniu (Tabela 3) a największy efekt spowodowało H_2O_2 . Pod wpływem stosowanych procesów utlenienia wielkość powierzchni CNTCOOH ulega zmianom jedynie w niewielkim zakresie ($\pm 5-7\%$). Wskazuje to, że zarówno promieniowanie UV, jak i H_2O_2 nie są w stanie zmienić drastycznie powierzchni nanorurek węglowych. Brak dużych zmian spowodowany jest faktem, że CNT są mało podatne na rozkład i zmiany (trudność w rozerwaniu wiązań, eksfoliacji) [69], gdyż zachodzą one jedynie na zewnętrznej powierzchni nanorurek i ich końcach [71].

Kluczowym parametrem CNT, który determinuje zdolności sorpcyjne nanorurek jest obecność tlenu. Procesy ewentualnego utleniania CNT mogą zachodzić jedynie na zewnętrznej powierzchni nanorurek [71]. Nieznacznie zwiększony udział tlenu w CNT obserwowany był po zastosowaniu H_2O_2 i UV razem z H_2O_2 . Działanie samym UV skutkowało natomiast zmniejszeniem udziału tlenu w składzie CNT, co wskazuje na wzrost udziału wiązań estrowych czy – COH kosztem innych tlenowych. Mniejsza zawartość tlenu sugeruje również, że UV generowało procesy mineralizacji CNT, zapewne w wyniku działania $\text{OH}^\bullet$ [72].

Spadek wartości O/C dla nanorurek traktowanych UV oznacza też reakcje dehydratacji, a tym samym wzrost hydrofobowości powierzchni, a w konsekwencji mniejszą stabilność

w roztworze wodnym. Ubytek $H\%$ wskazuje na zmianę charakteru wiązań C-C i wzrost aromatyczności CNT. Potwierdza to zmniejszenie wartości stosunku H/C , będącego miarą aromatyczności materiałów węglowych. Traktowanie CNTOH za pomocą UV natomiast zwiększyło ilość $H\%$, co wskazuje na rozerwanie pierścieni i powstanie nowych wiązań. CNTOH-UV zawierały o 66% więcej tlenu niż wyjściowe nanorurki, co świadczy o tym, że powstały nowe wiązania tlenowe, niekoniecznie $-OH$, gdyż te zwiększałyby polarność (O/C) (Tabela 3).

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne CNT, CNTOH i CNTCOOH przed i po traktowaniu za pomocą UV i/lub H_2O_2 [H6,H7].

Nanorurki	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_p [cm ³ g ⁻¹]	ID/IG [-]	C [%]*	H [%]*	N [%]*	O [%]*	O/C [-]	H/C [-]	(N+O)/C [-]
CNT	165,6	0,90	1,2	96,26	0,14	0,49	3,11	0,032	0,001	0,037
CNT- H_2O_2	162,5	1,28	1,1	96,13	0,00	0,49	3,39	0,035	0,00	0,040
CNT-UV	166,3	1,29	1,5	96,47	0,00	0,49	3,04	0,031	0,00	0,037
CNT-UV+ H_2O_2	169,6	0,94	1,3	96,17	0,00	0,43	3,41	0,035	0,00	0,040
CNTOH	208,8	1,21	1,1	96,49	0,00	0,46	3,06	0,032	0,00	0,036
CNTOH-UV	176,7	1,17	1,1	94,18	0,29	0,44	5,09	0,054	0,003	0,059
CNTOH- H_2O_2	165,7	0,89	1,2	96,11	0,00	0,41	3,47	0,036	0,00	0,040
CNTOH-UV+ H_2O_2	179,0	1,25	1,3	97,43	0,00	0,43	2,15	0,022	0,00	0,026
CNTCOOH	166,7	1,47	1,2	94,51	0,00	0,49	5,01	0,053	0,00	0,058
CNTCOOH-UV	179,2	1,13	1,1	95,51	0,00	0,53	3,96	0,041	0,00	0,047
CNTCOOH- H_2O_2	159,1	1,01	1,3	94,45	0,17	0,42	4,97	0,053	0,002	0,057
CNTCOOH-UV+ H_2O_2	167,1	1,10	1,1	94,43	0,14	0,45	4,98	0,053	0,001	0,057

S_{BET} – powierzchnia BET, V_p – objętość porów, * z analizy C, H, N

CNTCOOH uległy największym z obserwowanych zmianom składu, a zmniejszenie ilości tlenu po potraktowaniu UV związane było zapewne z rozerwaniem wiązań i odłączeniem grup $-COOH$ [72,73]. To rozerwanie wiązań w CNTCOOH jest stosunkowo łatwe, gdyż grupy $-COOH$ zlokalizowane są na zewnętrznej powierzchni nanorurek i połączone są jedynie wiązaniem kowalencyjnym, które stosunkowo łatwo jest rozerwać [32,74]. CNTCOOH-UV+ H_2O_2 wykazywały wzrost aromatyczności, związany z fotoindukowanym usuwaniem zewnętrznych grup karbonylowych i hydroksylowych podczas naświetlania światłem z zakresu UV [75].

Najważniejszym z parametrów charakteryzujących nanorurki węglowe jest ich zdolność do aglomeracji, która wpływa na sedimentację i mobilność [76] oraz biodostępność w środowisku [77] i w konsekwencji toksyczność [78]. Wielkość agregacji uzależniona jest od ilości grup funkcyjnych (głównie tlenowych) na powierzchni nanorurek. Wielkość agregatów CNT pod wpływem działania H_2O_2 uległa niemal podwojeniu (Tabela 4). Znaczące zwiększenie agregatów CNTOH obserwowane było po działaniu UV. Średnica CNTCOOH-UV była natomiast trzykrotnie mniejsza niż CNTCOOH. H_2O_2 spowodowało zwiększenie aglomeratów CNTCOOH, a obydwa czynniki jednocześnie (H_2O_2 z UV) nieznacznie tylko zwiększyły wielkość agregatów, wskazując na „znoszący” się wpływ H_2O_2 i UV. Być może pod wpływem UV nastąpił częściowy rozpad H_2O_2 , który tym samym nie mógł dalej uczestniczyć w utlenianiu CNTCOOH.

Badane procesy wpłynęły również na właściwości elektryczne i mobilność badanych nanorurek węglowych. Nanorurki CNT, CNTOH i CNTCOOH zarówno przed, jak i po traktowaniu za pomocą UV i/lub H_2O_2 , posiadały stosunkowo nieznacznie naładowaną powierzchnię

(Tabela 4). Podczas działania H_2O_2 zmniejszeniu uległa wartość potencjału dzeta CNT, a naświetlanie UV spowodowało zwiększenie dodatniego ładunku powierzchni nanorurek. Największe zmniejszenie wartości potencjału dzeta zaobserwowałam dla CNT- H_2O_2 +UV. Zarówno CNTOH, jak i CNTCOOH po traktowaniu ich testowanymi czynnikami zachowywały się podobnie (Tabela 4), przy czym CNTOH były mniej podatne na zmiany. Największy wpływ na ładunek powierzchni CNTCOOH wywarło H_2O_2 , gdyż potencjał dzeta zmienił się prawie o 30 mV, co spowodowane było ubytkiem tlenu z powierzchni nanorurek [79]. Zmniejszenie potencjału dzeta wskazuje na wzrost ujemnego ładunku po wprowadzeniu tlenu na powierzchnię węgla w hybrydyzacji sp^3 [49,67,73,74], głównie w postaci grup karbonylowych. Wzrost wielkości potencjału dzeta świadczy o tym, że odpychanie elektrostatyczne grup funkcyjnych było wystarczające do pokonania sił van der Waalsa, a także orientowania się ujemnie naładowanych grup karboksylowych nanorurek w kierunku rejonów o ładunku dodatnim [71], a tym samym agregacja i sedymentacja zachodziły szybciej. Podsumowując, na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że **w przypadku CNT i CNTOH wiodącym czynnikiem zmieniającym powierzchnię nanorurek węglowych było H_2O_2 , a dla CNTCOOH-UV.**

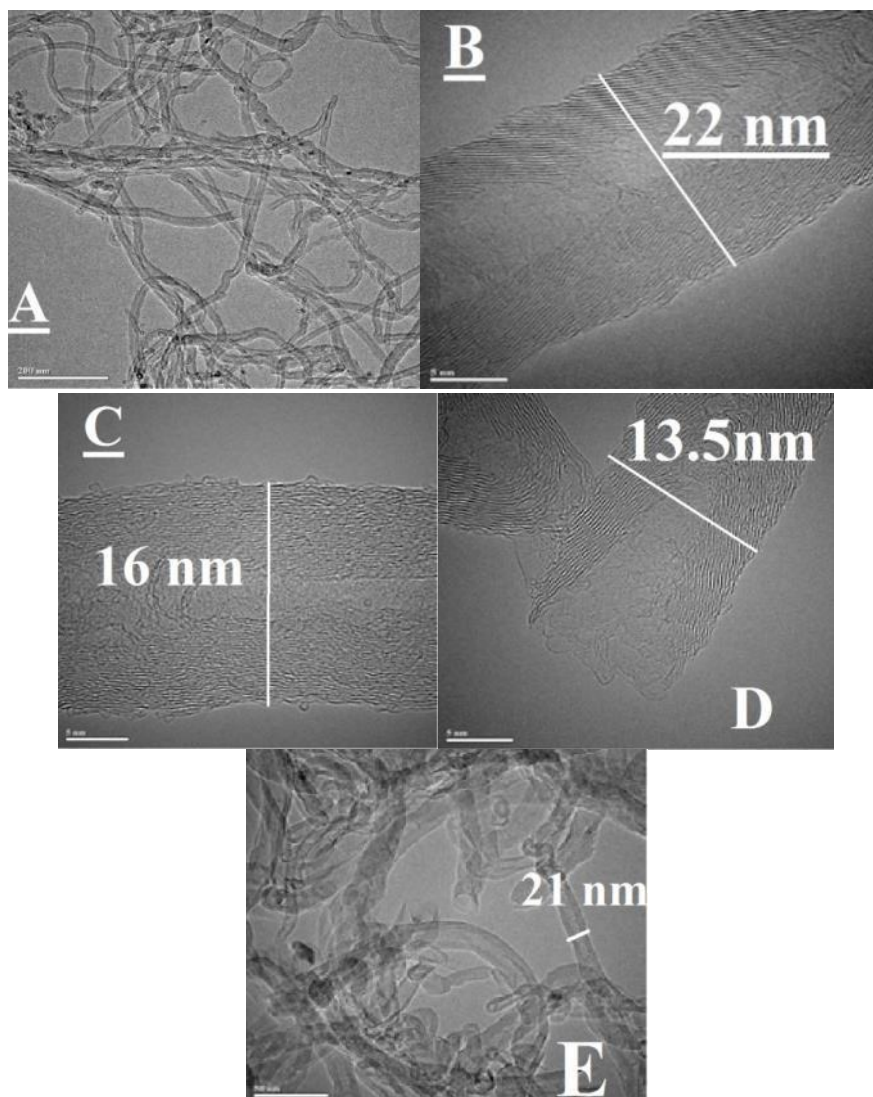
Tabela 4. Średnica agregatów i wielkość potencjału dzeta badanych nanorurek węglowych przed i po traktowaniu ich za pomocą UV i/lub H_2O_2 [H6,H7].

Nanorurki	Średnica aglomeratów [nm]	Dyspersja [-]	Potencjał dzeta [mV]	Mobilność [$m^2 s^{-1} V^{-1}$]
CNT	2969	0,306	9,54	0,68
CNT- H_2O_2	6688	0,507	2,71	0,19
CNT-UV	2630	0,365	12,91	0,92
CNT-UV+ H_2O_2	9154	0,378	-1,36	-0,1
CNTOH	1813	0,005	-13,12	-0,93
CNTOH-UV	6384	0,224	-6,40	-0,45
CNTOH- H_2O_2	5240	0,354	-8,06	-0,57
CNTOH-UV+ H_2O_2	1766	0,109	-8,50	-0,61
CNTCOOH	1841	0,320	-16,05	-1,14
CNTCOOH-UV	615	0,227	-4,14	-0,29
CNTCOOH- H_2O_2	5969	0,005	13,22	0,94
CNTCOOH-UV+ H_2O_2	2640	0,007	8,65	0,61

H_2O_2 i/lub UV wpłynęły również na morfologię badanych nanorurek węglowych (Rys. 11). Wyjściowe, długie, proste i zamknięte CNT uległy skróceniu, końce otwarciu, a ściany eksfoliacji, przy czym odległość pomiędzy zachowanymi ścianami pozostała niezmienną (0,2 nm). Ilość ścian w CNT zmniejszyła się (35 do 11-25). Pod wpływem H_2O_2 ściany pękały, pojawiły się „wystające” łańcuchy. Struktura CNT po traktowaniu UV i H_2O_2 jednocześnie przypominała koraliki, widoczne było pękanie ścian i „zabliźnianie ran”. Podobnie zastosowanie zarówno UV, jak i H_2O_2 wpłynęło na strukturę i morfologię CNTOH i CNTCOOH [H7]. Podsumowując, H_2O_2 stanowiło czynnik umożliwiający łatwiejszą eksfoliację zewnętrznych ścian CNT, UV odpowiedzialne było za generowanie rodników $OH^\bullet$ i powstawanie defektów w CNT. Podczas stosowania obu czynników jednocześnie, pomimo fotolizy H_2O_2 za pomocą UV, następowało głównie zwiększone generowanie defektów w nanorurkach.

Wpływ zastosowanych procesów oczyszczania wody na zdolność do opadania nanorurek nie był jednakowy (Rys. 12) [H6-H7]. Generalnie niemodyfikowane CNTOH czy CNTCOOH sedymentowały szybciej niż nanorurki po działaniu H_2O_2 i/lub UV. Najprawdopodobniej za zwiększoną stabilność CNTOH i CNTCOOH po potraktowaniu UV i/lub H_2O_2

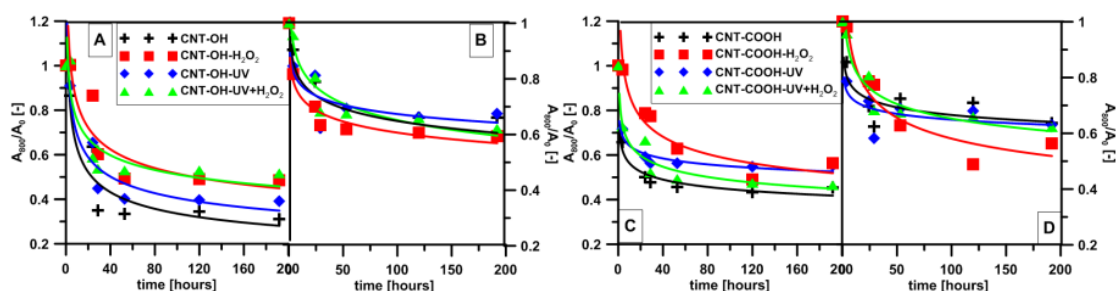
w roztworach wodnych odpowiadała zwiększona ilość defektów [80] i zmiany w zewnętrznych ścianach CNTOH [12].



Rys. 11. Zdjęcia TEM CNT: a) i b) przed modyfikacją, c) CNT-H₂O₂, d) CNT-UV, e) CNT-H₂O₂+UV [H6].

Dodatek TA wpływał stabilizująco na wszystkie nanorurki poza CNTOH-H₂O₂ (Rys. 12 b) i CNTCOOH-H₂O₂ (Rys. 12 d). Stabilizujące działanie TA wynikało głównie z występowania sił odpychających pomiędzy cząsteczkami TA a nanorurkami węglowymi. Zaadsorbowany TA zwiększał polarność i hydrofilowość nanorurek [68].

Informacje te mają niezmiernie ważny aspekt środowiskowy. Zwiększona ilość defektów skutkować może potencjalnie zwiększeniem biokompatybilności i biodostępności, a tym samym toksyczności CNT, ale też łatwiejszą degradacją nanorurek np. pod wpływem enzymów glebowych [67,71]. Zmiany wielkości powierzchni materiałów sorpcyjnych są istotne z punktu widzenia ich pojemności sorpcyjnej, gdyż zmniejszenie wielkości powierzchni ogólnej skutkować może mniejszą pojemnością sorpcyjną nanorurek [73]. Po zastosowaniu utleniania za pomocą UV i/lub H₂O₂ właściwości CNT, CNTOH i CNTCOOH uległy zmianie, co wpłynęło na powinowactwo ich do różnych zanieczyszczeń i ich losy w środowisku.



Rys. 12. Stabilność nanorurek węglowych a) CNTOH, b) CNTOH z dodatkiem kwasu taninowego (30 mg L^{-1}), c) CNTCOOH, d) CNTCOOH z dodatkiem kwasu taninowego (30 mg L^{-1}) [H7].

W kolejnych badaniach [H8-H11] zajęłam się określeniem wpływu traktowania nanorurek węglowych za pomocą AOP na ich właściwości adsorpcyjne. Zbadałam m.in. jak utlenianie i zmiany właściwości fizykochemicznych CNT, CNTOH i CNTCOOH po traktowaniu nanorurek za pomocą UV i/lub H_2O_2 wpłynęły na sorpcję farmaceutyków z wód [H8-H9]. Jako modelowych zanieczyszczeń użyłam DCF i naproksen (NPX), przedstawicieli niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Adsorpcję DCF i NPX badałam określając kinetykę procesu (pseudo-pierwszo- czy pseudo-drugorzędowa) i wyznaczając izotermę adsorpcji (model Langmuira, Freundlicha, Temkina lub Dubinina-Radushkevicha).

Najwyższym powinowactwem do NPX charakteryzowały się CNT-UV (Rys. 13, Tabela 5). Model kinetyki pseudo-pierwszorzędowej pasował jedynie do opisu adsorpcji NPX na CNT-UV+ H_2O_2 . Sorpcja NPX na pozostałych CNT wykazywała najlepsze dopasowanie do modelu pseudo- drugorzędowego. Wartości parametru k_2 zmieniały się następująco: $\text{CNT} < \text{CNT-UV} < \text{CNT-H}_2\text{O}_2 < \text{CNT-UV+H}_2\text{O}_2$.

Tabela 5. Kinetyka adsorpcji diklofenaku i naproksenu ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) na CNT traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 [H8].

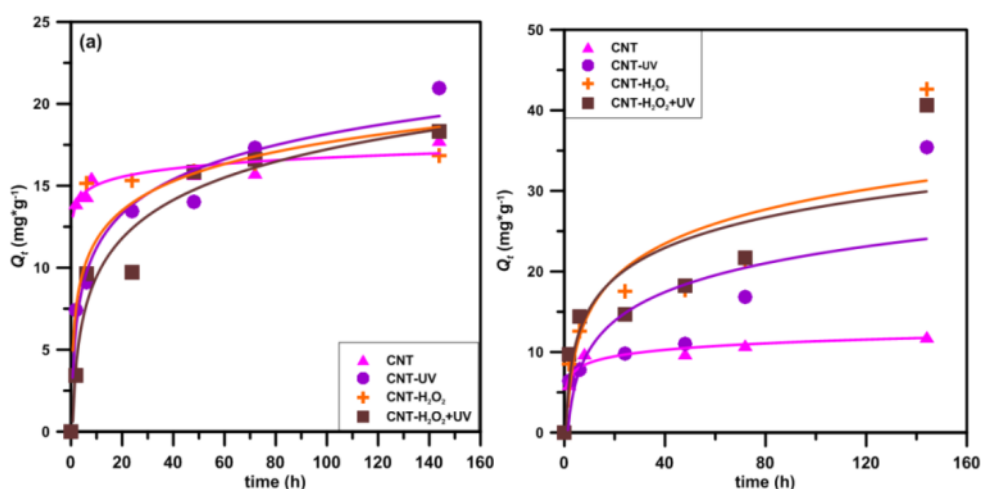
	Pseudo-pierwszorzędowa				Pseudo-drugorzędowa		
	Q_e [mg g^{-1}]	k_1 $\cdot 10^{-3} [\text{h}^{-1}]$	$t_{1/2}$ [h]	$R^2 \text{adj.}$	Q_e [mg g^{-1}]	k_2 $\cdot 10^{-2}$ [$\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$]	$R^2 \text{adj.}$
NPX							
CNT	7,78	7,20	45,10	0,405	0,72	3,52	0,975
CNT-UV	23,31	17,49	17,21	0,912	9,39	13,35	0,963
CNT- H_2O_2	17,23	10,27	29,31	0,298	38,68	26,34	0,767
CNT-UV+ H_2O_2	26,21	29,17	10,32	0,974	35,63	27,55	0,834
DCF							
CNT	12,42	36,11	8,33	0,912	6,76	7,86	0,980
CNT-UV	26,61	3,99	75,42	0,211	38,00	10,05	0,942
CNT- H_2O_2	27,49	4,75	63,38	0,143	63,05	5,31	0,992
CNT-UV+ H_2O_2	26,61	4,43	67,93	0,047	37,07	5,78	0,981

$R^2 \text{ adj.}$ – poprawiony współczynnik determinacji (ang. *adjusted R-square*).

Modyfikowanie CNT w większym stopniu zwiększyło adsorpcję DCF na CNT (około 2-3-krotnie) niż NPX na CNT (jedynie od 15 do 18 %) (Rys. 13). Największe wartości Q_e zaobserwowałam podczas sorpcji DCF na CNT- H_2O_2 , najniższe zaś na CNT-UV, chociaż i tak były one ponad dwukrotnie wyższe niż uzyskane podczas stosowania niemodyfikowanych CNT.

Kształt krzywych kinetyki adsorpcji DCF na CNT traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 (Rys. 13 b) wskazuje na wyraźny dwuetapowy przebieg procesu [66]. Sorpcja DCF na CNT przebiegała bez wyraźnego rozróżnienia na poszczególne etapy. Może to wskazywać na inny mechanizm sorpcji DCF na CNT niż na CNT traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 . Można przypuszczać, że jest to związane z pojawieniem się grup funkcyjnych na powierzchni traktowanych CNT. Proces sorpcji DCF na wszystkich CNT postępował zgodnie z modelem pseudo-drugorzędowym, co świadczy o chemicznym charakterze sorpcji (Tabela 5).

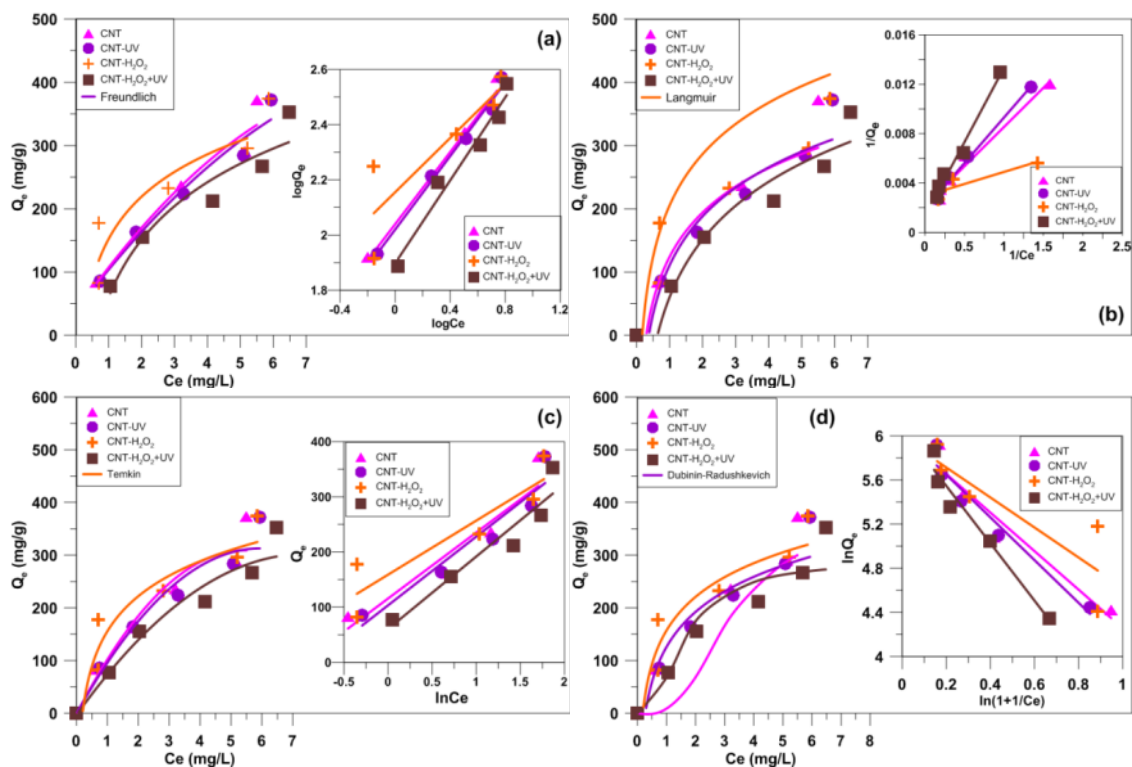
Stosunkowo niewiele jest danych literaturowych dotyczących sorpcji farmaceutyków przez CNT [66,81]. Niemniej badania pokazują, że kinetyka adsorpcji pseudo-drugorzędowej ma większe zastosowanie do opisu tego procesu [82]. Modyfikowanie CNT za pomocą UV i/lub H_2O_2 spowodowało zwiększenie sorpcji DCF.



Rys. 13. Adsorpcja: a) naproksenu, b) diklofenaku ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) na CNT traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 [H8].

W celu określenia wpływu parametrów fizykochemicznych nanorurek na wielkość sorpcji NPX, jak i DCF, przeprowadziłam analizę korelacji Pearsona. Jednakże nie stwierdziłam istotnych statystycznie zależności ($p < 0,05$). W wyniku działania UV i/lub H_2O_2 wzrosła wielkość S_{BET} , co wskazywałoby na zwiększenie dostępnej powierzchni CNT dla sorpcji NPX. Jednakże nie zaobserwowałam korelacji z tym parametrem. Uwzględniając wpływ porowatości na sorpcję, również nie stwierdziłam statystycznie istotnych korelacji. Wynikać to może z faktu, że w przypadku CNT porowatość rozpatrywana jest raczej w kontekście odległości nie tyle pomiędzy samymi nanorurkami, a pomiędzy agregatami nanorurek [70]. Stąd też duże cząsteczki (takie jak NPX) nie były w stanie penetrować pomiędzy dużymi agregatami i tym samym sorpcja została zahamowana. Podobny efekt miał miejsce w przypadku sorpcji innych PPCPs, gdzie wraz ze zmniejszeniem się średnicy nanorurek następowało hamowanie sorpcji [66].

W przypadku większości traktowanych CNT najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych sorpcji NPX uzyskałam dla modelu Langmuira (Rys. 14 a, Tabela 6) (proces monowarstwowy). Wyjątek stanowiły CNT- H_2O_2 , dla których najlepsze dopasowanie uzyskałam stosując model Temkina. Dodatnia wartość parametru b w izotermie Temkina ($19,92 \text{ kJ g}^{-1}$) wskazuje na egzotermiczny charakter adsorpcji. Model Langmuira jednak ma niewielkie zastosowanie do opisu sorpcji innych PPCPs na materiałach węglowych [83]. W literaturze wskazuje się głównie, że proces sorpcji NPX na węglu aktywnym ma charakter heterogeniczny i postępuje zgodnie z modelem Freundlicha [82].



Rys. 14. Izoterm adsorpcji naproksenu na CNT traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 : a) Freundlicha, b) Langmuira, c) Temkina, d) Dubinina-Radushkevicha. Linie reprezentują dopasowania do danych modeli. Wewnątrz liniowe formy izoterm adsorpcji [H8].

Uwzględniając chemiczną strukturę NPX, największy wpływ na sorpcję miały oddziaływania π - π NPX ze ścianami grafenowymi nanorurek [84]. Wynika to z obecności w cząsteczce NPX zarówno pierścienia benzenowego, jak i grup funkcyjnych, które mogą reagować ze spolaryzowanymi pierścieniami aromatycznymi na powierzchni CNT [9]. Obecność grup funkcyjnych na powierzchni może zmieniać szereg właściwości CNT w tym np. zwilżalność, co może zwiększać adsorpcję związków niskocząsteczkowych czy polarnych. Ale z drugiej strony grupy funkcyjne mogą zwiększać opór dyfuzyjny oraz zmniejszać dostępność i powinowactwo powierzchni nanorurek dla związków organicznych poprzez tworzenie wiązań wodorowych [85]. Wiązania te tworzą się pomiędzy pierścieniami benzenowymi (donor wiązań H) a tlenowymi grupami funkcyjnymi na powierzchni CNT. Wiązania wodorowe mogą też odgrywać decydującą rolę w sorpcji związków o charakterze jonowym na CNT zawierających tlenowe grupy funkcyjne [66,85]. Jednakże z uzyskanych danych wynika, że obecność tlenowych grup funkcyjnych hamowała proces sorpcji potwierdzając, że do opisu uzyskanych wyników zastosowanie mają raczej inne oddziaływania (głównie oddziaływania π - π) niż wiązania wodorowe.

W przypadku DCF, najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych na traktowanych CNT uzyskałam dla modelu Langmuira (Tabela 6) a także dla modelu Freundlicha w przypadku CNT-UV. Obliczone wielkości parametrów Langmuira były wyższe dla traktowanych CNT niż CNT niepoddanych działaniu UV i/lub H_2O_2 .

Powinowactwo CNT do DCF uzależnione było od aromatyczności i polarności CNT: wzrost polarności zwiększał ich powinowactwo do DCF ze względu na stosunkowo dużą polaryzację cząsteczki DCF i wartości energii π ($-83,68 \text{ kJ mol}^{-1}$) w porównaniu do cząsteczki NPX [86]. Proces adsorpcji DCF uwarunkowany był chemiczną strukturą powierzchni nanorurek. Największą ilość zaadsorbowanego DCF zaobserwowałam podczas sorpcji na CNT- H_2O_2 , co związane było z największą stabilnością tych nanorurek w wodzie, a tym samym lepszym do-

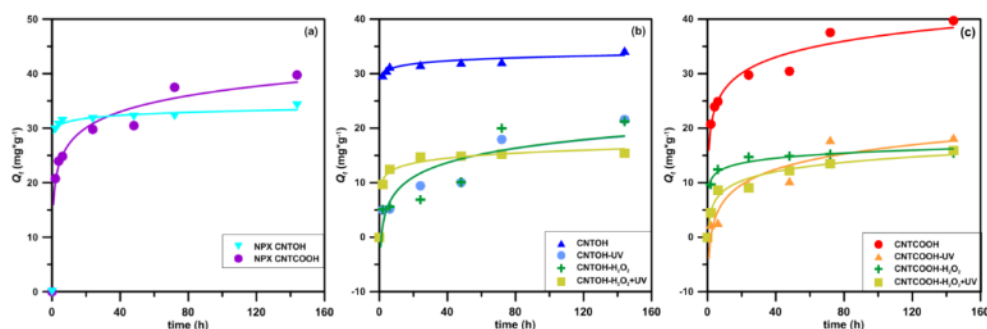
stępem DCF do powierzchni CNT-H₂O₂. Jak wynika z danych literaturowych, sorpcja DCF następuje w wyniku oddziaływań π - π pomiędzy polarnym DCF, który pełni rolę akceptora elektronów a polaryzowalnymi biowęglami, pełniącymi funkcję donora elektronów [86]. Ten sam mechanizm można przypisać do opisu sorpcji DCF na CNT. Podobnie stosunkowo duże molekuły DCF trudniej sorbują się na mikroporach czy końcach nanorurek (efekt sitowy). Stąd też większa porowatość powinna zwiększać sorpcję DCF, a zmiany porowatości CNT, a właściwie odległości pomiędzy wiązkami CNT, będą decydować o ilości zaadsorbowanego DCF. Wielkość potencjału dzeta CNT-UV była największa spośród obserwowanych (12,91 mV) wskazując na odpychanie elektrostatyczne grup funkcyjnych [71].

Tabela 6. Dane z izoterm adsorpcji naproksenu i diklofenaku na nanorurkach węglowych przed i po traktowaniu ich UV i/lub H₂O₂ [H8].

NPX	Freundlich			Langmuir			
	Q _F [mg g ⁻¹]	n	R ² adj.	K _L [L g ⁻¹]	Q _L [mg g ⁻¹]	R ² adj.	R _L ·10 ⁻⁴
CNT	109	1,53	0,971	0,344	458	0,970	8,7
CNT-UV	105	1,50	0,978	0,263	516	0,988	7,7
CNT-H ₂ O ₂	143	2,03	0,618	0,658	514	0,722	7,8
CNT-UV+H ₂ O ₂	79	1,33	0,943	0,109	763	0,971	5,2
	Temkin			Dubinin–Radushkevich			
	b	A	R ² adj.	Q _D [mg g ⁻¹]	E [kJ g ⁻¹]	R ² adj.	K _d
CNT	24,9	6,77	0,897	309	2,14	0,822	142
CNT-UV	20,7	2,63	0,826	404	0,54	0,889	165
CNT-H ₂ O ₂	19,9	2,30	0,860	292	1,31	0,788	217
CNT-UV+H ₂ O ₂	25,3	5,08	0,740	315	1,58	0,542	149
DCF	Freundlich			Langmuir			
	Q _F [mg g ⁻¹]	n	R ² adj.	K _L [mg g ⁻¹]	Q _L [L g ⁻¹]	R ² adj.	R _L ·10 ⁻⁴
CNT	90,7	0,96	0,969	0,004	25992	0,992	15,4
CNT-UV	204,9	1,15	0,995	0,096	2449	0,993	1,6
CNT-H ₂ O ₂	196,3	1,17	0,950	0,155	1552	0,974	2,6
CNT-UV+H ₂ O ₂	184,0	1,00	0,986	0,017	10479	0,996	38,2
	Temkin			Dubinin–Radushkevich			
	b	A	R ² adj.	Q _D [mg g ⁻¹]	E [kJ g ⁻¹]	R ² adj.	K _d
CNT	9,1	1,2	0,689	420	1,01	0,673	185
CNT-UV	13,3	3,6	0,909	406	1,75	0,891	216
CNT-H ₂ O ₂	14,0	3,7	0,743	382	1,84	0,806	362
CNT-UV+H ₂ O ₂	11,8	2,8	0,918	429	1,53	0,917	358

Proces sorpcji NPX i DCF przeprowadziłam również na CNTOH i CNTCOOH poddanych działaniu UV i/lub H₂O₂ [H9], gdzie do opisu sorpcji poza modelem pseudo-pierwszo- i pseudo-drugorzędowym wykorzystałam również model Elovicha i model dyfuzji międzycząstkowej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że traktowanie CNTOH za pomocą UV spowodowało zmianę kinetyki z pseudo-drugorzędowej (CNTOH) na pseudo-

pierwszo-rzędową (CNTOH-UV i CNTOH-H₂O₂), co wskazuje na fizyczny charakter sorpcji. Szybkość adsorpcji limitowana była stężeniem NPX, a wartość stałej k_1 wzrosła dla CNTOH traktowanych za pomocą UV i/lub H₂O₂.



Rys. 15. Kinetyka adsorpcji naproksenu na a) CNTOH i CNTCOOH, b) CNTOH traktowanych za pomocą UV i/lub H₂O₂, c) CNTCOOH traktowanych za pomocą UV i/lub H₂O₂ [H9].

Największy wpływ na sorpcję NPX na CNTOH wywierało traktowanie CNTOH za pomocą UV i H₂O₂ jednocześnie (Rys. 15). Największe dopasowanie do opisu adsorpcji na CNTOH-UV+H₂O₂ i CNTOH-H₂O₂ wykazał model dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Jednakże, uzyskane podobne wartości dopasowania modelu kinetyki pseudo-pierwszorzędowej i dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla opisu sorpcji NPX na CNTOH-H₂O₂ wskazują na złożoność procesu i udział zarówno zewnętrznego transferu masy, jak i dyfuzji międzycząstkowej [87].

Traktowanie CNTCOOH za pomocą UV i H₂O₂ spowodowało zmniejszenie adsorpcji NPX o około 50% [H9] w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek. Na chemisorpcję, jako etap limitujący wskazywało największe dopasowanie do modelu kinetyki pseudo-drugorzędowej. Z kolei na CNTCOOH-UV i CNTCOOH-UV+H₂O₂ najlepsze dopasowanie wykazał odpowiednio model dyfuzji wewnątrzcząstkowej i Elovicha, opisujący adsorpcję chemiczną na powierzchniach niejednorodnych.

Proces adsorpcji NPX na CNTOH wykazywał najlepsze dopasowanie do modelu izotermy Freundlicha [H9]. Traktowanie CNTOH za pomocą UV i/lub H₂O₂ spowodowało zmianę charakteru adsorpcji NPX z chemicznej na fizyczną [88]. Zgodnie z obliczonymi korelacjami Pearsona adsorpcja NPX na CNTOH nie była związana bezpośrednio z obecnością tlenowych grup funkcyjnych (brak korelacji z O%), ale raczej pośrednio, co sugeruje, że udział wiązań wodorowych był raczej znikomy [85]. Znacznie większy efekt wywołały parametry związane z porowatością CNTOH (S_{BET} $R^2=0,959$), co wskazywać może na raczej fizyczny niż chemiczny charakter adsorpcji [89].

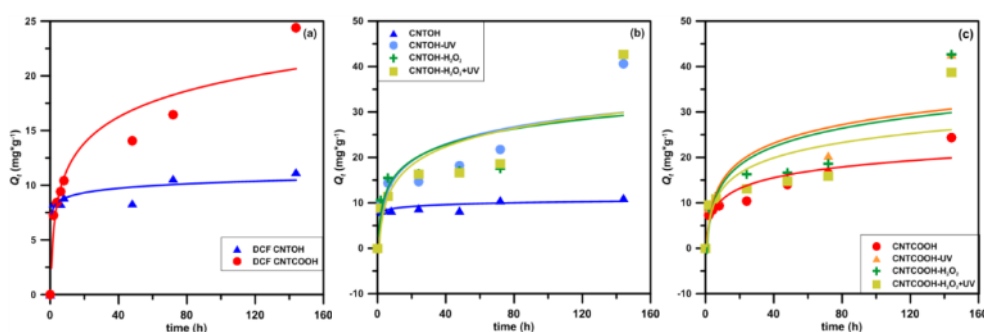
Największe dopasowanie do opisu adsorpcji NPX na CNTCOOH [H9] wykazał model Freundlicha oraz Temkina (CNTCOOH-H₂O₂), a traktowanie zmniejszyło pojemność adsorpcyjną CNTCOOH. Zmniejszenie wartości parametru Q_e uzyskane dla sorpcji NPX bardziej niż DCF na CNTCOOH i CNTOH wynikało z mniejszej hydrofobowości NPX niż DCF ($\log K_{ow}$ NPX=3,3; DCF=4,4) [90]. Potwierdza to wyraźnie odmiennosć mechanizmów sorpcji NPX na CNTCOOH i CNTOH.

Wydaje się, że to oddziaływania π - π NPX ze ścianami grafenowymi CNTOH opisywały adsorpcję. Jednakże obecność grup funkcyjnych w nanorurkach, a raczej ich zmiany po traktowaniu H₂O₂ i/lub UV, miały pośredni wpływ na adsorpcję NPX. Zmiany w funkcjonalizacji CNTOH i CNTCOOH (wyrażone pośrednio jako zmiany zawartości tlenu) zmieniały zwilżal-

ność powierzchni i powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych [85]. Oddziaływania hydrofobowe miały znaczenie jedynie w końcowym etapie adsorpcji [82].

Przebieg procesu sorpcji NPX na CNTCOOH zależny był od ich funkcjonalizacji (ilości tlenu na powierzchni nanorurek). Wzrost ilości $O\%$ spowodował łatwiejsze utworzenie wiązań wodorowych z pierścieniami benzenowymi NPX będącymi donorami wiązań wodorowych [66,85]. Dostęp do miejsc adsorpcji o największej energii był utrudniony, również w wyniku obecności amorficznego węgla czy metali (pozostałości po syntezie nanorurek). Obecność klastrów wody otaczających tlenowe grupy funkcyjne mogła również hamować sorpcję [84].

DCF adsorbował się na CNTCOOH znacząco lepiej niż na CNTOH (Rys. 16), ale gorzej niż NPX (Rys. 15). Do opisu kinetyki sorpcji DCF na CNTOH i CNTOH-UV+H₂O₂ najlepsze dopasowanie wykazał pseudo-drugorzędowy, co wskazuje na chemiczny charakter sorpcji. Traktowanie CNTOH za pomocą UV lub H₂O₂, ale oddzielnie, zmieniło kinetykę na pseudo-pierwszorzędową.



Rys. 16. Kinetyka sorpcji diklofenaku na a) CNTOH i CNTCOOH, b) CNTOH traktowanych za pomocą UV i/lub H₂O₂, c) CNTCOOH traktowanych za pomocą UV i/lub H₂O₂ [H9].

Najlepsze dopasowanie do opisu sorpcji DCF na CNTCOOH wykazał model dyfuzji wewnątrzcząstkowej [H9]. Traktowanie CNTCOOH za pomocą UV i/lub H₂O₂ spowodowało zmiany kinetyki na pseudo-pierwszorzędową, dość nietypową w literaturze przedmiotu [91]. Obliczone wartości stałej k_1 dotyczące sorpcji DCF na CNTCOOH były większe niż opisujące sorpcję DCF na CNTOH (Rys. 16).

Sorpcję DCF na CNTOH opisywały izotermy Freundlicha i Dubinina-Radushkevicha. Niska wartość $1/n$ obliczona dla CNTOH-H₂O₂ (<1) wskazuje na fizyczny charakter sorpcji [92]. Sorpcję na CNTOH-UV opisywał model Dubinina-Radushkevicha. Uzyskana wartość średniej energii sorpcji (poniżej $8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) potwierdza fizyczny charakter procesu. W literaturze do opisu sorpcji DCF wykorzystywane są głównie izotermy Freundlicha lub Langmuira [91,93,94]. Uzyskane wyniki wskazują, że **traktowanie CNTOH za pomocą UV i/lub H₂O₂ może prowadzić do zwiększenia ich właściwości adsorpcyjnych.**

Mechanizm sorpcji DCF na CNTOH był inny niż NPX. Wzrost aromatyczności CNTOH (test Pearsona $R^2=0,915$) zwiększał sorpcję DCF, co wskazywać może na udział oddziaływań $\pi-\pi$ [85]. Obecność chloru w cząsteczce DCF zmniejsza zwykle gęstość elektronów zwiększając powinowactwo adsorpcyjne. Podobnie obecność niesparowanych elektronów azotu w grupie aminowej powoduje wzbogacenie pierścienia benzenowego w elektrony, co powinno zwiększać oddziaływania z grupami ubogimi w elektrony na powierzchni CNTOH bardziej niż z wodą. To sugeruje, że wyniki sorpcji DCF powinny być większe niż NPX, ale uzyskane dane tego nie potwierdziły. Może to wynikać z faktu, że ilość regionów ubogich w elektrony jest ograniczona a największa sorpcja powinna być obserwowana przy niskich stężeniach adsorbentu.

Z drugiej strony, wprowadzanie grup funkcyjnych na powierzchnię CNTOH spowodowało osłabienie dyspersji π - π i zmniejszenie sorpcji DCF.

Dodatnia korelacja Q_e ze średnicą porów (0,991) potwierdza, że sorpcja była determinowana przez porowatość CNTOH. Podobny efekt wywoływał ładunek powierzchniowy CNTOH, gdyż wzrost potencjału dzeta zmniejszał sorpcję (test Pearsona $R^2 = -0,687$). Wzrost ładunku powierzchniowego nanorurek CNTOH wpływał na oddziaływania elektrostatyczne między CNTOH i DCF. Przy pH prowadzenia pomiarów zarówno CNTOH, jak i DCF były zdysocjowane (głównie jako deprotonowane grupy kwasów karboksylowych), stąd siły odpychające były większe a sorpcja utrudniona [95]. Zgodnie z literaturą [96] wzrost ilości grup hydroksylowych powoduje tworzenie większej ilości klastrów wody i wiązań wodorowych. W momencie, gdy wiązania wodorowe tworzą się jedynie w obrębie samych CNT, sorpcja może ulec zmniejszeniu. Nadmiar O% (-0,875) i podobnie wzrost polarności (-0,866) także hamowały sorpcję. Jednakże reaktywność tlenowych grup funkcyjnych nie jest jednakowa. Rola tlenu w sorpcji związków organicznych na CNT opisywana jest na dwa sposoby. Wzrost zawartości tlenu może wpływać na sorpcję poprzez zmiany położenia elektronów π , co zmniejsza oddziaływanie π - π pomiędzy zgrafityzowaną powierzchnią CNT a pierścieniami benzenowymi związków organicznych lub poprzez tworzenie klastrów wody, które blokują dostęp do miejsc adsorpcyjnych [84]. Jednakże im mniej tlenu jest w nanorurkach, tym mniej stabilne są [72,73]. Ponieważ zawartość O% w CNTOH uległa zmianie po ich traktowaniu, także zdolności sorpcyjne i pojemność sorpcyjna zostały zmienione. Ze wzrostem potencjału dzeta zmniejszała się ilość zaadsorbowanego DCF. Potwierdza, że to nie tlen uczestniczył w wiązaniu DCF na CNTOH. Większe agregaty CNTOH zmniejszały sorpcję (-0,917), co wynikało z problemów z dostępem do miejsc adsorpcyjnych i trudnym przenikaniem stosunkowo dużej molekuly DCF. Sorpcja zachodziła głównie na miejscach defektów (korelacja Pearsona z ID/IG -0,746).

Z kolei sorpcja DCF na CNTCOOH opisywana była z największym dopasowaniem przez model Dubinina-Radushkevicha a na traktowanych CNTCOOH – Freundlicha. ***Traktowanie, niezależnie od sposobu, zwiększyło pojemność sorpcyjną nanorurek CNTCOOH niemal dwukrotnie.***

Poszukując zależności między otrzymanymi wynikami a właściwościami nanorurek, nie uzyskałam statystycznie istotnych zależności ($p < 0,05$). Uzyskane dane wskazują na całkowicie odrębny mechanizm sorpcji DCF na CNTCOOH niż na CNTOH. Kluczowym parametrem była zawartość O%. Wzrost jego zawartości spowodował spadek adsorpcji, gdyż utworzone klastry wody wokół grup funkcyjnych hamowały oddziaływania elektron donor-akceptor poprzez rywalizowanie z molekułami DCF [84,97]. Rozmiar molekuly DCF miał też znaczenie (efekt sitowy) [84]. Powinowactwo CNTCOOH do DCF wynikało z aromatyczności i polarności tych materiałów. Polarność zwiększała adsorpcję ze względu na stosunkowo wysoką polaryzowalność molekularną i wartości energii π DCF w porównaniu do NPX [86]. Potwierdziły to moje badania, gdyż obserwowałam mniejszą sorpcję na traktowanych CNTCOOH o mniejszej polarności. Wskazuje to, że sorpcja DCF na CNTCOOH miała miejsce na zgrafityzowanych ściach CNT.

Rozpuszczalna materia organiczna (RMO), podobnie jak surfaktanty [85] wykazują właściwości dyspergujące CNT. W środowisku RMO jest czynnikiem regulującym wiele procesów [98]. Kwasy fulwowe (ang. *fulvic acids*, FA) są największą, bo 45–65%, frakcją RMO [99] rozpuszczalną w wodzie w każdym zakresie pH. Chemicznie FA stanowią grupę aromatycznych polikarboksylanów o różnej masie cząsteczkowej [95]. Tlen w FA występuje jako grupy karboksylowe lub hydroksylowe [100]. FA jako największa frakcja mobilnego węgla organicznego uczestniczy w transporcie jonów metali ciężkich [101,102] czy radionuklidów [103,104]. RMO w wodzie adsorbuje się na większości cząstek i powierzchni zmieniając ich ładunek po-

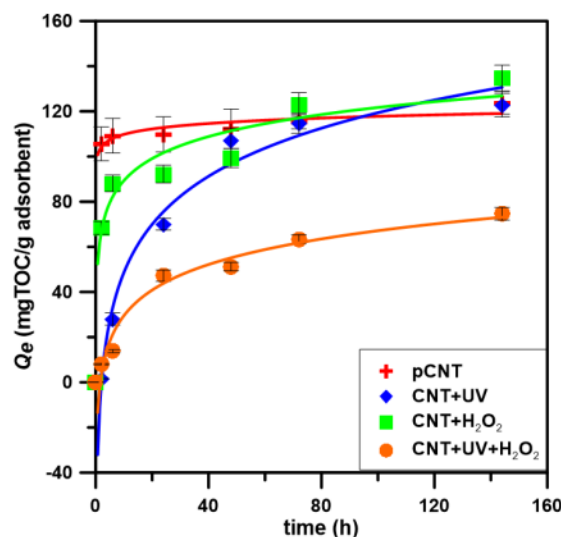
wierzchniowy i siły oddziaływań elektrostatycznych. CNT pokryte RMO mają mniejszą tendencję do agregacji i opadania [95]. Mogą być zatem łatwiej transportowane w środowisku, łatwiej być dostępne dla organizmów żywych, posiadać większą toksyczność [68] i mniejszą potencjalnie reaktywność [105].

W literaturze oddziaływania niemodyfikowanych CNT z RMO są opisywane [68,95]. Brak natomiast jest danych dotyczących oddziaływania CNT poddanych niewielkim zmianom np. w wyniku oddziaływania na nich czynników utleniających. Ponieważ funkcjonalizacja powierzchni CNT ma wielki wpływ na właściwości sorpcyjne, kluczowym czynnikiem w czasie określania ich losu w środowisku jest zbadanie jak CNT oddziałują z naturalnymi składnikami wody takimi jak RMO [97]. Stąd też w kolejnych pracach skupiłam się nad określeniem, jak działanie UV i/lub H_2O_2 na CNT [H10], CNTOH i CNTCOOH [H11] wpłynęło na sorpcję kwasów fulwowych.

Jako przedstawicieli RMO użyłam kwasy fulwowe wyekstrahowane z gleby rolnej [106]. Wyekstrahowane kwasy fulwowe charakteryzowały się prostą budową alifatyczną, niewielką masą cząsteczkową, co potwierdził wysoki stosunek E_4/E_6 (absorbancja przy 465 nm/665 nm=13,44) [H11]. Stosunek E_4/E_6 określa stopień aromatyczności czy alifatyczności substancji humusowych i otrzymana wartość wskazuje na ich wyższą bioaktywność [107]. Zgodnie z badaniami FT-IR w FA występowały alkohole, fenole, kwasy karboksylowe, estry, amidy i polisacharydy [H11]. Nanorurki nietraktowane za pomocą UV i/lub H_2O_2 określiłam jako pCNT, pCNTOH i pCNTCOOH, natomiast po modyfikacji UV – jako nanorurki-UV, po dodatku H_2O_2 – jako nanorurki- H_2O_2 , a także po dodatku H_2O_2 w obecności UV – jako nanorurki-UV+ H_2O_2 .

Traktowanie CNT za pomocą UV i/lub H_2O_2 zmniejszyło sorpcję FA, przy czym największy efekt wywołało traktowanie za pomocą UV i H_2O_2 jednocześnie (Rys. 17). Największe dopasowanie do opisu sorpcji wykazał model kinetyki pseudo-drugorzędowej. Przebieg procesu sorpcji FA na CNT-UV wykazywał największe dopasowanie do modelu Temkina, a na pozostałych CNT – Dubinina-Radushkevicha [H10] i wskazał na sorpcję fizyczną [108]. Mechanizm sorpcji związków organicznych na CNT jest bardzo złożony i wynika z obecności wielu oddziaływań [109]: hydrofobowych [110] czy oddziaływań π - π pomiędzy powierzchnią CNT bogatą w elektrony π (wiązania C=C) a pierścieniami benzenowymi związków organicznych [111]. Cząsteczki RMO posiadają regiony hydrofobowe zawierające grupy kwasów karboksylowych i grupy fenolowe. Obecność głównie grup $-COOH$ może być odpowiedzialna za oddziaływania inne niż π - π .

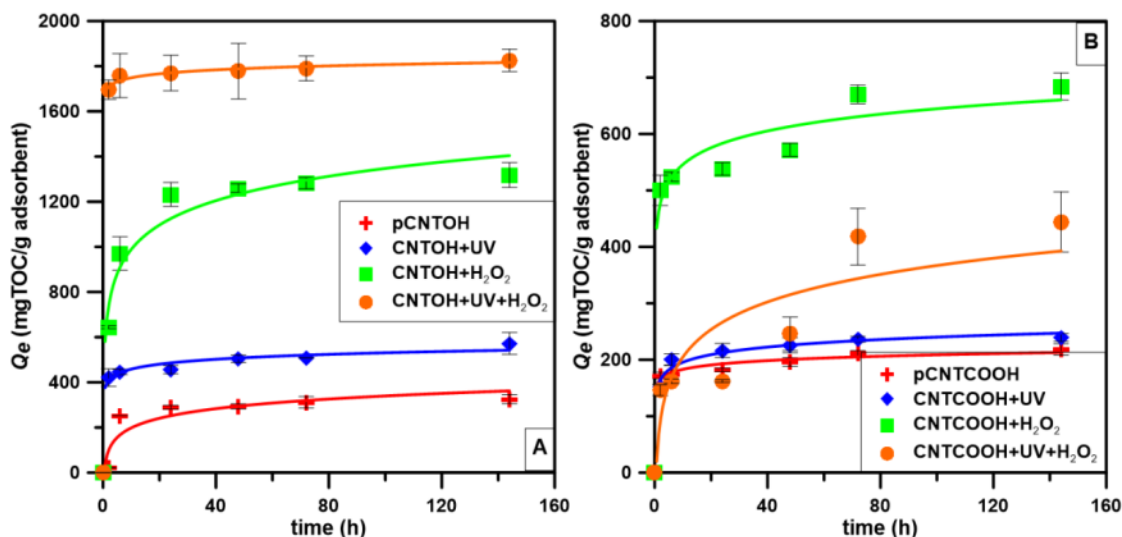
Tlenowe grupy funkcyjne w RMO mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami polarnymi (tj. $-COOH$, $-OH$) na powierzchni CNT [95] lub zgrafityzowaną powierzchnią CNT (donor e^-). Dodatkowo naładowane związki chemiczne mogą także oddziaływać z CNT poprzez przyciąganie elektrostatyczne [112]. Pokrycie powierzchni CNT za pomocą FA umożliwiło także wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych na powierzchnię CNT, a zatem mogły powstawać dodatkowe oddziaływania π - π i wiązania wodorowe [113] wpływające na sorpcję FA. Sorpcja FA za pomocą oddziaływań π - π miała miejsce na aromatycznych pierścieniach CNT. Zgodnie z oczekiwaniami mniejszy wpływ S_{BET} i tlenu na przebieg procesu wskazywał, że tlenowe grupy funkcyjne tylko w pewnym zakresie uczestniczyły w sorpcji (wiązania wodorowe).



Rys. 17. Kinetyka sorpcji kwasów fulwowych (10 mg L^{-1}) na CNT po traktowaniu za pomocą UV i/lub H_2O_2 [H10].

Traktowanie CNTOH za pomocą UV i/lub H_2O_2 zmniejszyło sorpcję FA (Rys. 18 a). Wysokie wartości R^2_{adj} wskazały na przebieg procesu zgodnie z kinetyką pseudo-drugorzędową [H11]. Dwuetapowość przebiegu procesu sugeruje, że dyfuzja może kontrolować drugi etap sorpcji a chemisorpcja może kontrolować proces jako całość [114]. Najlepsze dopasowanie do opisu kinetyki sorpcji FA na CNTCOOH również wykazał model pseudo-drugorzędowy (Rys. 18 b). Jednak tendencja zmian była inna niż obserwowana dla CNTOH. Traktowanie CNTCOOH za pomocą UV i/lub H_2O_2 spowodowało znaczące obniżenie wielkości parametru k_2 (nawet 20-krotnie). Największe dopasowanie do opisu przebiegu sorpcji FA na CNTOH, poza CNTOH- H_2O_2 , wykazał model izotermy Dubinina-Radushkevicha. Sorpcja FA na CNTOH- H_2O_2 przebiegała zgodnie z modelem Langmuira, tak jak sorpcja TA na MWCNT w badaniach Zhang i wsp. [113].

CNTCOOH charakteryzowały się większą pojemnością sorpcyjną FA niż CNTOH. Znaczące zwiększenie sorpcji zaobserwowałam na CNTCOOH traktowanych za pomocą H_2O_2 i H_2O_2 +UV [H11]. Najlepsze dopasowanie przebiegu sorpcji uzyskałam do modelu Langmuira na pCNTCOOH i CNTCOOH- H_2O_2 , Temkina dla CNTCOOH-UV+ H_2O_2 i Dubinina-Radushkevicha - dla CNTCOOH-UV. Podobnie jak w przypadku CNTOH, model Freundlicha okazał się być nieprzydatny do opisu sorpcji FA na nanorurkach węglowych. Jest to w sprzeczności z wynikami badań opisującymi adsorpcję FA i kwasów humusowych na grafenie i na CNT [116,117]. Jednakże prezentowane w pracy [H11] CNTOH i CNTOOH traktowane za pomocą UV i/lub H_2O_2 różniły się od nanorurek prezentowanych w badaniach Hyung i Kim [116]. Potwierdza to znów, że **traktowane CNT będą zachowywać się w środowisku całkowicie odmiennie od pierwotnych, niemodyfikowanych nanorurek a badanie materiałów bezpośrednio uzyskanych od producenta czy niepoddawanych modyfikacjom może prowadzić do rozbieżnych wyników.**



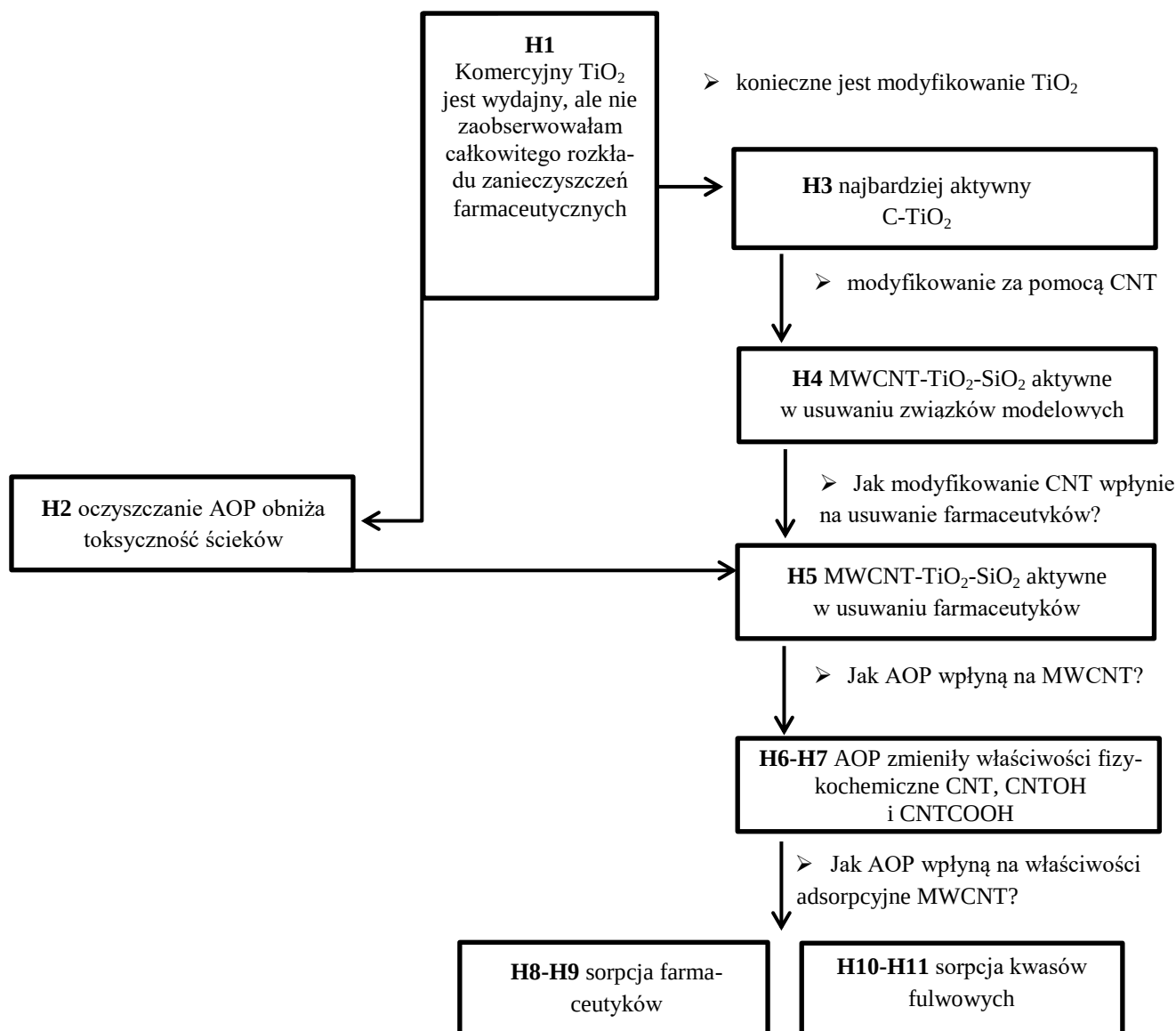
Rys. 18. Kinetyka adsorpcji kwasów fulwowych (10 mg L^{-1}) na traktowanych za pomocą UV i/lub H_2O_2 a) CNTOH, b) CNTCOOH [H11].

W literaturze obserwowana jest zmniejszona sorpcja RMO na CNT zawierających duże ilości tlenowych grup funkcyjnych i o mniejszej gęstości ujemnie naładowanych grup karboksylowych [95]. Ale często obserwowana w literaturze bezpośrednia korelacja sorpcji FA z zawartością O% w nanorurkach węglowych CNTOH i CNTCOOH nie potwierdziła się w moich badaniach. Brak korelacji z O% w pewnym zakresie wyklucza mechanizm sorpcji z udziałem wiązań wodorowych. Jednakże silna zależność sorpcji od potencjału dzeta wskazuje na oddziaływania elektrostatyczne między FA i CNTCOOH [85]. Wyeksponowane powierzchnie węglowe mogą oddziaływać z ujemnie naładowanymi jonami czy częściami innych molekuł takich jak FA. Pomiędzy opisanymi mechanizmami oddziaływań związków organicznych z CNT wydaje się, że oddziaływania π - π najbardziej będą opisywać adsorpcję FA na CNTCOOH, gdyż zwiększona zawartość C% i aromatyczność zwiększały sorpcję. Bardziej prawdopodobnym wydaje się jednak połączenie mechanizmów hydrofobowych oddziaływań π - π hamowanych przez odpychające oddziaływania elektrostatyczne między naładowaną powierzchnią FA i CNTOH czy CNTCOOH [85,95].

Podsumowanie

Najważniejsze założenia, osiągnięcia czy wyniki uzyskane w badaniach opisanych w cyklu prac przedstawiłam na Rys. 19. Podsumowując wyniki, jakie uzyskałam w prezentowanych w cyklu pracach uważam, że zaawansowane procesy utleniania, a wśród nich fotokataliza, są skutecznymi metodami usuwania zanieczyszczeń organicznych, w tym farmaceutycznych, ze ścieków, ich degradacji i detoksykacji [H1-H5].

Fotokatalityczne utlenianie można z powodzeniem zaproponować jako etap wstępny lub doczyszczający ścieki, prowadzący do powstania związków o mniejszej toksyczności. Produkty fotokatalitycznego utleniania związków organicznych po 60 dniach od zaprzestania oczyszczania były zwykle mniej toksyczne niż bezpośrednio po 4 godz. oczyszczania, co wskazuje, że dłuższy czas pozostawienia ścieku przed jego odprowadzeniem obniża jego toksyczność do poziomu akceptowalnego, a produkty pośrednie utleniane są dalej, nawet po zakończeniu naświetlania [H2].



Rys. 19. Podsumowanie najważniejszych założeń i wyników badań opisanych w cyklu prac habilitacyjnych.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymałam fotokatalizatory modyfikowane niemetalami (C-TiO₂, N,C-TiO₂) [**H3**] bądź nanorurkami węglowymi (MWCNT-TiO₂-SiO₂) [**H4-H5**] charakteryzujące się wysoką skutecznością usuwania związków organicznych z wód i ścieków takich jak fenol, barwniki czy farmaceutyki (diklofenak, naproksen, estron, metoprolol, karbamazepina czy bisfenol A) [**H1-H5**]. Wzrost temperatury kalcynacji i obecność rutylu (5%) nieznacznie obniżały skuteczność fotokatalizatorów N,C-TiO₂ i C-TiO₂.

Najlepszą aktywnością oczyszczania ścieków z farmaceutyków charakteryzowały się nanokompozyty domieszkowane węglem [**H3**]. Stąd też w kolejnych badaniach skupiłam się nad zbadaniem aktywności nanokompozytów zawierających CNT. Zastosowanie CNT podczas współstrącania TiO₂ i SiO₂ umożliwiło kontrolę aktywności fotokatalitycznej nanokompozytów MWCNT-TiO₂-SiO₂ [**H4-H5**]. Dodatek CNT spowodował zwiększenie aktywności układów TiO₂ zarówno w zakresie UV, jak i w świetle widzialnym (synergetyczny efekt CNT i TiO₂), przy czym optymalną ilością wydaje się być dodatek 8-10 % wag. CNT [**H5**].

Zbadałam również, jak AOP (naświetlanie UV i/lub dodatek H_2O_2) wpłynęły na właściwości nanorurek węglowych obecne w wodzie [H6-H7], i jak te zmienione właściwości CNT, CNTOH i CNTCOOH decydowały o sorpcji farmaceutyków [H8-H9] oraz kwasów fulwowych [H10-H11]. Badane procesy miały tylko nieznaczny wpływ na powierzchnię właściwą, porowatość oraz skład powierzchniowy nanorurek. Zmianie uległa natomiast morfologia CNT. Nanorurki po procesach oczyszczania wody z udziałem H_2O_2 i/lub UV ulegały skróceniu, otwarciu końców i eksfoliacji. Traktowanie H_2O_2 zwiększyło udział tlenu w nanorurkach, spowodowało obniżenie ładunku powierzchniowego oraz mobilności CNT, co wpłynęło na zwiększenie ich stabilności. Naświetlanie CNT promieniami UV prowadziło do zwiększonego występowania defektów, które przejawiały się zarówno w zwiększonym potencjale zeta, jak i zwiększonej mobilności CNT. Natomiast obecność H_2O_2 podczas naświetlania UV nieznacznie wpływała na parametry struktury porowatej nanorurek. Niemniej, indukowała zmiany jakościowe, wyraźnie skracała nanorurki, otwierając końce. Zmiany te spowodowane były utworzeniem grup funkcyjnych na powierzchni, co obrazuje zwiększona zawartość tlenu, ale też ujemnie naładowana powierzchnia. Zmniejszeniu uległa też wielkość potencjału zeta oraz mobilność. Pomimo zastosowania H_2O_2 i UV, ich odmiennego działania, przy wspólnym ich dodawaniu dominującym czynnikiem modyfikującym CNT było UV. Wiodącą rolę jako czynnika zmieniającego powierzchnię CNTOH pełniło H_2O_2 , a w przypadku CNTCOOH-UV.

Podczas zastosowania AOP do oczyszczania ścieków czy wody zawierającej CNT zmienione zostaną nie tylko właściwości powierzchniowe CNT, takie jak porowatość czy wielkość powierzchni ogólnej, ale też zmieniły się ładunek powierzchniowy i zdolność do agregacji, które zmieniają właściwości CNT w środowisku [H6-H7]. Wzrost agregacji spowoduje, że CNT nie będą transportowane, ale ich nagromadzenie w osadzie czynnym stwarza może nieznane jeszcze zagrożenie. Z kolei zmniejszenie agregacji CNT ułatwi transport w wodach na znaczne odległości. Wszystkie te zmiany właściwości fizykochemicznych wpłyną też na zdolności sorpcyjne CNT. Traktowanie CNT spowodować może zwiększenie sorpcji wielu zanieczyszczeń organicznych w środowisku, a tym samym ograniczać ich biodostępność, gdyż mocno zaadsorbowane zanieczyszczenia będą niedostępne dla organizmów wodnych.

Sorpcja FA czy DCF i NPX na traktowanych CNT, CNTOH i CNTCOOH często przebiegała odmiennie niż na nanorurkach niepoddanych modyfikacji. Zmianie ulegała zarówno kinetyka, jak też mechanizm procesu. Potwierdza to znów, że traktowane CNT będą zachowywać się w środowisku całkowicie odmiennie od pierwotnych, niemodyfikowanych nanorurek a badanie materiałów bezpośrednio uzyskanych od producenta czy niepoddawanych modyfikacjom może prowadzić do rozbieżnych wyników [H8-H11].

Wnioski

Przeprowadzone i opisane w pracach [H1-H11] badania pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

1. Zaawansowane procesy utleniania, a wśród nich fotokataliza, są skutecznymi metodami usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków, ich mineralizacji i detoksykacji [H1-H5].
2. Dłuższe czasy pozostawienia ścieku przed jego odprowadzeniem obniżają toksyczność do poziomu akceptowalnego, a produkty pośrednie utleniane są dalej, nawet po zakończeniu naświetlania [H2].
3. Otrzymane fotokatalizatory modyfikowane niemetalami (C-TiO₂, N,C-TiO₂) [H3] bądź nanorurkami węglowymi (MWCNT-TiO₂-SiO₂) [H4-H5] charakteryzowały się wysoką skutecznością usuwania związków organicznych z wód i ścieków takich jak fe-

- nol, barwniki [H4], farmaceutyki i związki zaburzające działanie hormonów (diklofenak, naproksen, estron, metoprolol, karbamazepina czy bisfenol A) [H1-H3, H5].
4. Oczyszczanie ścieków za pomocą AOP (naświetlanie UV i/lub dodatek H_2O_2) wpłynęło na właściwości fizykochemiczne CNT obecnych w ściekach [H6-H7] i ich właściwości adsorpcyjne [H8-H11].
 5. Podczas oczyszczania ścieków zawierających nanorurki węglowe za pomocą UV i/lub H_2O_2 wiodącym czynnikiem zmieniającym powierzchnię CNT i CNTOH było H_2O_2 a CNTCOOH – UV [H6-H7].
 6. Traktowane CNT za pomocą UV i/lub H_2O_2 będą zachowywać się w środowisku całkowicie odmiennie od pierwotnych, niemodyfikowanych nanorurek a badanie materiałów bezpośrednio uzyskanych od producenta czy niepoddawanych modyfikacjom może prowadzić do kontrastowych wyników [H8-H11].

Literatura

- [H1] B. Czech, K. Rubinowska, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water and wastewater, *Adsorption* 19 (2013) 619–630
- [H2] B. Czech, I. Joško, P. Oleszczuk, Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104 (2014) 247–253
- [H3] W. Buda, B. Czech, Preparation and characterization of C,N-codoped TiO_2 photocatalyst for the degradation of diclofenac from wastewater, *Water Science and Technology* 68 (2013) 1322–1328
- [H4] B. Czech, W. Buda, S. Pasieczna-Patkowska, P. Oleszczuk, MWCNT– TiO_2 – SiO_2 nanocomposites possessing the photocatalytic activity in UVA and UVC, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 564–572
- [H5] B. Czech, W. Buda, Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/ TiO_2 / SiO_2 nanocomposites, *Environmental Research* 137 (2015) 176–184
- [H6] B. Czech, P. Oleszczuk, A.E. Wiącek, M. Barczak, Water treatment by H_2O_2 and or UV affects carbon nanotubes (CNTs) properties and fate in water and tannic acid solution, *Environmental Science and Pollution Research* 1 (2015) 1–9
- [H7] B. Czech, P. Oleszczuk, A.E. Wiącek, Advanced oxidation (H_2O_2 and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution, *Environmental Pollution* 200 (2015) 161–167
- [H8] B. Czech, P. Oleszczuk, Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H_2O_2 and/or UV, *Chemosphere* 149 (2016) 272–278
- [H9] B. Czech, The sorption of nonsteroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen onto UV and/or H_2O_2 treated MWCNT-COOH and MWCNT-OH, *RSC Advances* 6 (2016) 110383–110392
- [H10] B. Czech, The effect of MWCNT treatment by H_2O_2 and/or UV on fulvic acids sorption, *Environmental Research* 155 (2017) 1–6
- [H11] B. Czech, The interactions of UV and/or H_2O_2 treated CNTOH and CNTCOOH with environmental fulvic acids, *Environmental Research* 150 (2016) 173–181
- [1] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1–36.
- [2] A.J. Anceno, R.M. Stuetz, Photocatalytic odor abatement by platinized TiO_2 under optically transmitted LED–UV light, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 661–671.
- [3] S. Feraru, A.I. Borhan, P. Samoila, C. Mita, S. Cucu-Man, A.R. Iordan, M.N. Palamaru, Development of visible-light-driven $Ca_2Fe_{1-x}Sm_xBiO_6$ double perovskites for decomposition of Rhodamine 6G dye, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 307–308 (2015) 1–8.
- [4] X. Lin, Q. Guan, C. Zou, T. Liu, Y. Zhang, C. Liu, H. Zhai, Photocatalytic degradation of an azo dye using $Bi_{3.25}M_{0.75}Ti_3O_{12}$ nanowires (M=La, Sm, Nd, and Eu), *Mater. Sci. Eng. B.* 178 (2013) 520–526.
- [5] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631–642.
- [6] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. Int.* 35 (2009) 793–802.

- [7] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs, *J. Water Process Eng.* 8 (2015) 55–63.
- [8] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1915–1926.
- [9] C. Jung, A. Son, N. Her, K.-D. Zoh, J. Cho, Y. Yoon, Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 1–11.
- [10] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [11] D. Dolat, N. Quici, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, G. Li Puma, One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,CTiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 81–89.
- [12] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 398–406.
- [13] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Sol. Energy.* 77 (2004) 445–459.
- [14] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic Degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* (1990) 178–192.
- [15] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 53–59.
- [16] A. Al-Kattan, A. Wichser, S. Zuin, Y. Arroyo, L. Golanski, A. Ulrich, B. Nowack, Behavior of TiO₂ released from nano-TiO₂-containing paint and comparison to pristine nano-TiO₂, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6710–6718.
- [17] S.S. Arbuj, R.R. Hawaldar, S. Varma, S.B. Waghmode, B.N. Wani, Synthesis and characterization of ATiO₃ (A =Ca, Sr and Ba) perovskites and their photocatalytic activity under solar irradiation, *Sci. Adv. Mater.* 4 (2012) 568–572.
- [18] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 253–261.
- [19] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 91–105.
- [20] V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 217–226.
- [21] Y. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 84–90.
- [22] X. Li, H. Zhang, X. Zheng, Z. Yin, L. Wei, Visible light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 1919–1924.
- [23] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, Oxidation of nauseous sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization, *Catal. Today.* 122 (2007) 27–38.
- [24] G. Varshney, S.R. Kanel, D.M. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R.S. Varma, M.N. Nadagouda, Nanoscale TiO₂ films and their application in remediation of organic pollutants, *Coord. Chem. Rev.* 306 (2016) 43–64.
- [25] M. Hojamberdiev, G. Zhu, P. Sujaridworakun, S. Jinawath, P. Liu, J.-P. Zhou, Visible-light-driven N–F-codoped TiO₂ powders derived from different ammonium oxofluorotitanate precursors, *Powder Technol.* 218 (2012) 140–148.
- [26] M.-H. Xie, R. Shao, X.-G. Xi, G.-H. Hou, R.-F. Guan, P.-Y. Dong, Q.-F. Zhang, X.-L. Yang, Metal-organic framework photosensitized TiO₂ co-catalyst: A facile strategy to achieve a high efficiency photocatalytic system, *Chem. - Eur. J.* (2017).
- [27] C. Yang, Q. Zhang, J. Li, R. Gao, Z. Li, W. Huang, Catalytic activity and crystal structure modification of Pd/ γ -Al₂O₃-TiO₂ catalysts with different Al₂O₃ contents, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 375–380.
- [28] S. Yao, J. Li, Z. Shi, Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photo-degradation performance for organic pollutants, *Particuology.* 8 (2010) 272–278.
- [29] B. Ahmmad, K. Kanomata, F. Hirose, Enhanced photocatalytic hydrogen production on TiO₂ by using carbon materials, *Int. J. Chem. Mater. Sci. Eng.* 8 (2014) 24–29.

- [30] A.M. Soyulu, M. Polat, D.A. Erdogan, Z. Say, C. Yıldırım, Ö. Birer, E. Ozensoy, TiO₂–Al₂O₃ binary mixed oxide surfaces for photocatalytic NO_x abatement, *Appl. Surf. Sci.* 318 (2014) 142–149.
- [31] F. Ohlmaier-Delgadillo, M.M. Castillo-Ortega, R. Ramirez-Bon, L. Armenta-Villegas, D.E. Rodríguez-Félix, H. Santacruz-Ortega, T. del Castillo-Castro, I. Santos-Sauceda, Photocatalytic properties of PMMA-TiO₂ class I and class II hybrid nanofibers obtained by electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 44334–44343.
- [32] E.R. Morales, N.R. Mathews, D. Reyes-Coronado, C.R. Magaña, D.R. Acosta, G. Alonso-Nunez, O.S. Martinez, X. Mathew, Physical properties of the CNT:TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating, *Sol. Energy*. 86 (2012) 1037–1044.
- [33] C. Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, G.S. Luo, Glass capillaries with TiO₂ supported on inner wall as microchannel reactors, *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 48–55.
- [34] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*. 239 (2009) 229–246.
- [35] K. Fischer, M. Kühnert, R. Gläser, A. Schulze, Photocatalytic degradation and toxicity evaluation of diclofenac by nanotubular titanium dioxide–PES membrane in a static and continuous setup, *RSC Adv.* 5 (2015) 16340–16348.
- [36] I. Joško, P. Oleszczuk, The influence of ZnO and TiO₂ nanoparticles on the toxicity of sewage sludges, *Env. Sci. Process. Impacts*. 15 (2013) 296–306.
- [37] Z. Lin, J. Du, K. Yin, L. Wang, H. Yu, Mechanism of concentration addition toxicity: they are different for nonpolar narcotic chemicals, polar narcotic chemicals and reactive chemicals, *Chemosphere*. 54 (2004) 1691–1701.
- [38] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nano-photocatalyst with high visible light activity, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 6976–6982.
- [39] C. Hu, Y. Tang, J.C. Yu, P.K. Wong, Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 40 (2003) 131–140.
- [40] M.Y. Guo, F. Liu, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, W.K. Chan, TiO₂–carbon nanotube composites for visible photocatalysts – Influence of TiO₂ crystal structure, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1280–1287. doi:10.1016/j.cap.2013.03.022.
- [41] Z.-M. Dang, L. Wang, L.-P. Zhang, Surface functionalization of multiwalled carbon nanotube with trifluorophenyl, *J. Nanomater.* 2006 (2006) 1–5.
- [42] B. Louis, N. Krins, M. Faustini, D. Grosso, Understanding crystallization of anatase into binary SiO₂/TiO₂ sol–gel optical thin films: An in situ thermal ellipsometry analysis, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 3115–3122.
- [43] C.-Y. Yen, Y.-F. Lin, C.-H. Hung, Y.-H. Tseng, C.-C.M. Ma, M.-C. Chang, H. Shao, The effects of synthesis procedures on the morphology and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ nanocomposites, *Nanotechnology*. 19 (2008) 045604.
- [44] V.K.K. Upadhyayula, S. Deng, M.C. Mitchell, G.B. Smith, Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review, *Sci. Total Environ.* 408 (2009) 1–13.
- [45] M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcina, Z.D. Dohcevic-Mitrovic, Z.V. Popovic, Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy, *Sci. Sinter.* 41 (2009) 67–73.
- [46] T. Suzuki, X. Yan, Y. Kitahama, H. Sato, T. Itoh, T. Miura, Y. Ozaki, Tip-enhanced Raman spectroscopy study of local interactions at the interface of styrene–butadiene rubber/multiwalled carbon nanotube nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 1436–1440.
- [47] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.
- [48] A.V. Ellis, S. Wallace, W.M. Arnold, Surface modification and zeta potentials of carbon nanotube polystyrene nanocomposites, *Mater. Forum*. 31 (2007) 110–115.
- [49] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, Y. Gogotsi, Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 615–625.
- [50] G. Jiang, X. Zheng, Y. Wang, T. Li, X. Sun, Photo-degradation of methylene blue by multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites, *Powder Technol.* 207 (2011) 465–469.
- [51] Y. Yu, J.C. Yu, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 1–11.
- [52] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study, *Water Res.* 40 (2006) 1119–1126.

- [53] A.M. Ferro Orozco, C.C. Lobo, E.M. Contreras, N.E. Zaritzky, Biodegradation of bisphenol-A (BPA) in activated sludge batch reactors: Analysis of the acclimation process, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85 (2013) 392–399.
- [54] A. Jelic, I. Michael, A. Achilleos, E. Hapeshi, D. Lambropoulou, S. Perez, M. Petrovic, D. Fattakassinos, D. Barcelo, Transformation products and reaction pathways of carbamazepine during photocatalytic and sonophotocatalytic treatment, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 177–186.
- [55] A. Malara, P. Oleszczuk, Application of a battery of biotests for the determination of leachate toxicity to bacteria and invertebrates from sewage sludge-amended soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2012) 3435–3446.
- [56] O.S. Keen, S. Baik, K.G. Linden, D.S. Aga, N.G. Love, Enhanced biodegradation of carbamazepine after UV/H₂O₂ Advanced Oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 6222–6227.
- [57] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang, W. Meng, Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: efficiency, intermediates and pathway, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 285–292.
- [58] N. Lu, Y. Lu, F. Liu, K. Zhao, X. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, H. Qin, J. Zhu, H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ catalyst-induced photodegradation of bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways, *Chemosphere.* 91 (2013) 1266–1272.
- [59] P. Newman, A. Minett, R. Ellis-Behnke, H. Zreiqat, Carbon nanotubes: Their potential and pitfalls for bone tissue regeneration and engineering, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 9 (2013) 1139–1158.
- [60] E.J. Petersen, L. Zhang, N.T. Mattison, D.M. O’Carroll, A.J. Whelton, N. Uddin, T. Nguyen, Q. Huang, T.B. Henry, R.D. Holbrook, K.L. Chen, Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9837–9856.
- [61] B. Nowack, R.M. David, H. Fissan, H. Morris, J.A. Shatkin, M. Stintz, R. Zepp, D. Brouwer, Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites, *Environ. Int.* 59 (2013) 1–11.
- [62] F. Gottschalk, B. Nowack, The release of engineered nanomaterials to the environment, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 1145–1155.
- [63] A.A. Keller, A. Lazareva, Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (2014) 65–70.
- [64] F. Gottschalk, T. Sonderer, R.W. Scholz, B. Nowack, Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9216–9222.
- [65] P. Oleszczuk, Pan, Bo, Xing, Baoshan, Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes., *Env. Sci Technol.* 43 (2009) 9167–9173.
- [66] D. Lin, N. Liu, K. Yang, L. Zhu, Y. Xu, B. Xing, The effect of ionic strength and pH on the stability of tannic acid-facilitated carbon nanotube suspensions, *Carbon.* 47 (2009) 2875–2882.
- [67] D. Lin, B. Xing, Tannic Acid adsorption and its role for stabilizing carbon nanotube suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5917–5923.
- [68] I. Schwyzer, R. Kaegi, L. Sigg, A. Magrez, B. Nowack, Influence of the initial state of carbon nanotubes on their colloidal stability under natural conditions, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1641–1648.
- [69] S.W. Bennett, A. Adeleye, Z. Ji, A.A. Keller, Stability, metal leaching, photoactivity and toxicity in freshwater systems of commercial single wall carbon nanotubes, *Water Res.* 47 (2013) 4074–4085.
- [70] G.P. Kotchey, Y. Zhao, V.E. Kagan, A. Star, Peroxidase-mediated biodegradation of carbon nanotubes in vitro and in vivo, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 1921–1932.
- [71] X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, Photochemical transformation of carboxylated multiwalled carbon nanotubes: Role of Reactive Oxygen Species, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 14080–14088.
- [72] M. Li, T.-C. Hsieh, R.-A. Doong, C.P. Huang, Tuning the adsorption capability of multi-walled carbon nanotubes to polar and non-polar organic compounds by surface oxidation, *Sep. Purif. Technol.* 117 (2013) 98–103.
- [73] X. Li, H. Zhao, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, H. Yu, Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 407–415.
- [74] J.L. Bitter, J. Yang, S. Beigzadehmilani, C.T. Jafvert, H. Fairbrother, Transformations of oxidized multiwalled carbon nanotubes exposed to UVC (254nm) irradiation, *Environ. Sci. Nano.* (2014).
- [75] J.T.K. Quik, I. Velzeboer, M. Wouterse, A.A. Koelmans, D. van de Meent, Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters, *Water Res.* 48 (2014) 269–279.
- [76] S. Li, U. Turaga, B. Shrestha, T.A. Anderson, S.S. Ramkumar, M.J. Green, S. Das, J.E. Cañas-Carrell, Mobility of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in soil in the presence of carbon nanotubes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 96 (2013) 168–174.

- [77] S.J. Klaine, A.A. Koelmans, N. Horne, S. Carley, R.D. Handy, L. Kapustka, B. Nowack, F. von der Kammer, Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 3–14.
- [78] A.R. Petosa, D.P. Jaisi, I.R. Quevedo, M. Elimelech, N. Tufenkji, Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6532–6549.
- [79] Y. Bao, H. Pang, L. Xu, C.-H. Cui, X. Jiang, D.-X. Yan, Z.-M. Li, Influence of surface polarity of carbon nanotubes on electric field induced aligned conductive network formation in a polymer melt, *RSC Adv.* 3 (2013) 24185–24192.
- [80] I. Lerman, Y. Chen, B. Xing, B. Chefetz, Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: Effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A, *Environ. Pollut.* 182 (2013) 169–176.
- [81] S. Zhang, T. Shao, H.S. Kose, T. Karanfil, Adsorption kinetics of aromatic compounds on carbon nanotubes and activated carbons, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 79–85.
- [82] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jung, Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012) 151–157.
- [83] O.G. Apul, T. Karanfil, Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review, *Water Res.* 68 (2015) 34–55.
- [84] B. Pan, B. Xing, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 9005–9013.
- [85] C. Jung, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, J. Oh, M.C. Braswell, A. Son, Y. Yoon, Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 1–9.
- [86] D. Kołodyńska, R. Wnętrzak, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, W. Kwapiński, Z. Hubicki, Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chem. Eng. J.* 197 (2012) 295–305.
- [87] 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.
- [88] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 439–446.
- [89] M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59 (2004) 309–315.
- [90] R. Khatem, R.O. Miguel, A. Bakhti, Use of synthetic clay for removal of diclofenac anti-inflammatory, *Eurasian J. Soil Sci.* 4 (2015) 126–136.
- [91] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR J. Appl. Chem.* 3 (2012) 38–45.
- [92] H. Wei, S. Deng, Q. Huang, Y. Nie, B. Wang, J. Huang, G. Yu, Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution, *Water Res.* 47 (2013) 4139–4147.
- [93] Z.-H. Xiong, L. Wang, J.-G. Zhou, J.-M. Liu, Thermodynamics and kinetics of adsorption of diclofenac on magnetic multiwalled carbon nanotubes in an aqueous solution, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 26 (2006) 2890–2898.
- [94] B. Smith, J. Yang, J.L. Bitter, W.P. Ball, D.H. Fairbrother, Influence of surface oxygen on the interactions of carbon nanotubes with Natural Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12839–12847.
- [95] F. Yu, Y. Wu, J. Ma, Influence of the pore structure and surface chemistry on adsorption of ethylbenzene and xylene isomers by KOH-activated multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 102–109.
- [96] M. Kah, X. Zhang, T. Hofmann, Sorption behavior of carbon nanotubes: Changes induced by functionalization, sonication and natural organic matter, *Sci. Total Environ.* 497–498 (2014) 133–138.
- [97] H. Peng, N. Liang, H. Li, F. Chen, D. Zhang, B. Pan, B. Xing, Contribution of coated humic acids calculated through their surface coverage on nano iron oxides for ofloxacin and norfloxacin sorption, *Environ. Pollut.* 204 (2015) 191–198.
- [98] D.P. Westhorpe, S.M. Mitrovic, K.B. Woodward, Diel variation of dissolved organic carbon during large flow events in a lowland river, *Limnol. - Ecol. Manag. Inland Waters.* 42 (2012) 220–226.
- [99] T. Reemtsma, A. These, A. Springer, M. Linscheid, Differences in the molecular composition of fulvic acid size fractions detected by size-exclusion chromatography–on line Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR–) mass spectrometry, *Water Res.* 42 (2008) 63–72.

- [100] A. Schierz, H. Zänker, Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1088–1094.
- [101] G. Sheng, J. Li, D. Shao, J. Hu, C. Chen, Y. Chen, X. Wang, Adsorption of copper(II) on multi-walled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 333–340.
- [102] G. Sheng, Y. Li, H. Dong, D. Shao, Environmental condition effects on radionuclide $^{64}\text{Cu}(\text{II})$ sequestration to a novel composite: polyaniline grafted multiwalled carbon nanotubes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293 (2012) 797–806.
- [103] T. Terajima, M. Moriizumi, Temporal and spatial changes in dissolved organic carbon concentration and fluorescence intensity of fulvic acid like materials in mountainous headwater catchments, *J. Hydrol.* 479 (2013) 1–12.
- [104] G. Sheng, A. Alsaedi, W. Shammakh, S. Monaque, J. Sheng, X. Wang, H. Li, Y. Huang, Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation, *Carbon.* 99 (2016) 123–130.
- [105] K. Yang, B. Xing, Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1095–1100.
- [106] N. Cai, D. Peak, P. Larese-Casanova, Factors influencing natural organic matter sorption onto commercial graphene oxides, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 568–579.
- [107] D.L. McCurry, S.E. Bear, J. Bae, D.L. Sedlak, P.L. McCarty, W.A. Mitch, Superior removal of disinfection byproduct precursors and pharmaceuticals from wastewater in a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor compared to activated sludge, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (2014) 459–464.
- [108] M.R. Esfahani, H.A. Stretz, M.J.M. Wells, Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation, *Sci. Total Environ.* 537 (2015) 81–92.
- [109] Y. Bai, D. Lin, F. Wu, Z. Wang, B. Xing, Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions, *Chemosphere.* 79 (2010) 362–367.
- [110] I. Schwyzer, R. Kaegi, L. Sigg, R. Smajda, A. Magrez, B. Nowack, Long-term colloidal stability of 10 carbon nanotube types in the absence/presence of humic acid and calcium, *Environ. Pollut.* 169 (2012) 64–73.
- [111] X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Res.* 47 (2013) 3931–3946.
- [112] X. Zhang, M. Liu, X. Zhang, F. Deng, C. Zhou, J. Hui, W. Liu, Y. Wei, Interaction of tannic acid with carbon nanotubes: enhancement of dispersibility and biocompatibility, *Toxicol Res.* 4 (2015) 160–168.
- [113] Y. Liu, Y. Liu, J. Zhang, X. Wu, J. Wei, D. Pei, D. Di, Adsorption behaviors for oleuropein from olive leaves extracts by porous materials with carbon nanotubes, *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 2395–2404.
- [114] H. Hyung, J.-H. Kim, Natural Organic Matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4416–4421.
- [115] S.C. Smith, D.F. Rodrigues, Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications, *Carbon.* 91 (2015) 122–143.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

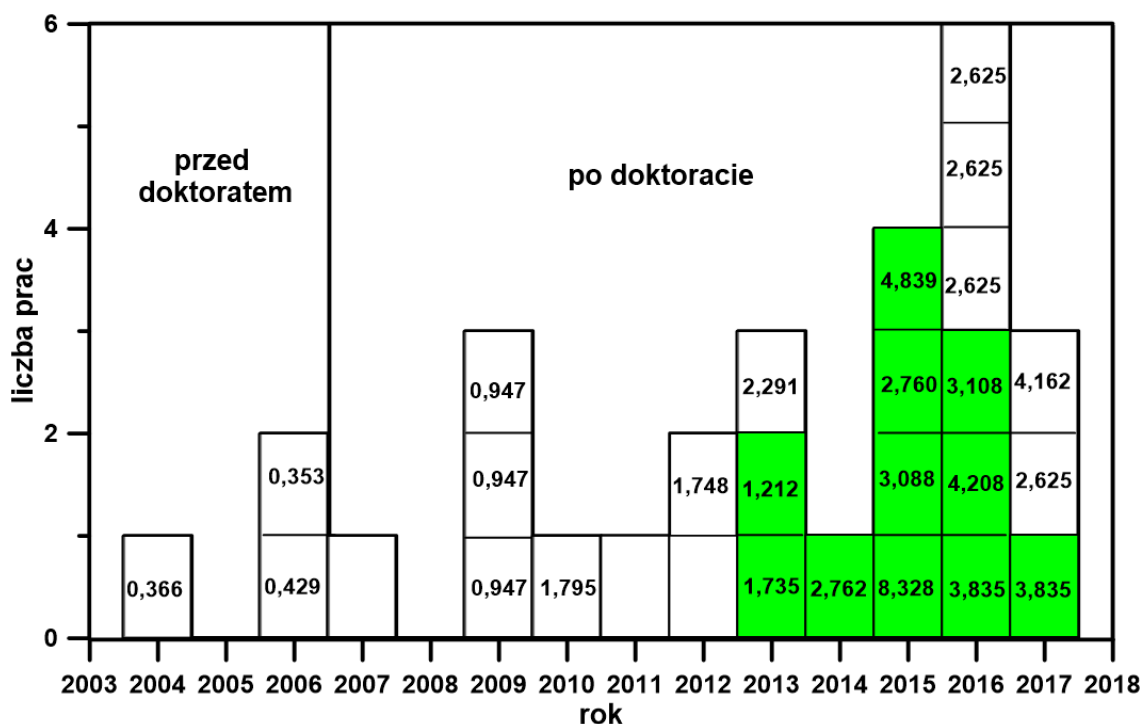
Mój dorobek obejmuje łącznie:

- 28 artykułów naukowych,
 - z czego 26 zostało opublikowanych w czasopismach z impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR): 21 opublikowanych na stronie Web of Science, 5 w czasopismach posiadających impact factor
- 2 recenzowane materiały konferencyjne,
- 3 rozdziały w monografiach w języku angielskim,
- 5 rozdziałów w monografiach w języku polskim,
- 1 patent międzynarodowy i 1 krajowy.

Wygłosiłam również:

- 2 wykłady na konferencjach międzynarodowych,

- 3 wykłady na konferencjach krajowych,
- przedstawiłam 13 komunikatów (2 na konferencjach międzynarodowych i 11 na konferencjach krajowych),
- 49 prezentacji w formie posterów (17 na konferencjach międzynarodowych i 32 na konferencjach krajowych).



Rys. 20. Publikacje naukowe B. Czech opublikowane w latach 2004-2017 wraz z ich IF. Na zielono zaznaczyłam prace H1-H11z cyklu.

Łączny impact factor moich publikacji wynosi **64,195** ($IF_{2016}=69,847$ a $IF_5=71,819$) (co daje średnio **2,469** na pracę z IF).

Wykaz innych (niewchodzących w skład osiągnięcia naukowego wymienionego w pkt. 4) opublikowanych prac naukowych

W latach 2004-2017 opublikowałam łącznie 28 publikacji, z czego 3 ukazały się przed obroną doktoratu, a pozostałe po obronie doktoratu (Rys. 20).

5a) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports (JRC)*:

prace opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

P1. K. Tyszczyk-Rotko, K. Domańska, **B. Czech**, M. Rotko, 2017, Development simple and sensitive voltammetric procedure for ultra-trace determination of U(VI), *Talanta* 165, 474-481, $IF_{2016}=4,162$, $IF_5=3,841$, MNiSW=45 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zsyntetyzowaniu TiO_2/Al_2O_3 , zbadaniu jego właściwości fizykochemicznych i dokonaniu ich interpretacji i opisu. Mój udział procentowy szacuję na 20%.

P2. M.A. Nazarkovsky, V.M. Bogatyrov, **B. Czech**, M.V. Galaburda, G. Wójcik, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, M.L. Malysheva, O.I. Oranska, V.M. Gun'ko, 2017, Synthesis and properties of zinc oxide photocatalyst by high-temperature processing of resorcinol-formaldehyde/zinc acetate mixture, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 334, 36-46, IF₂₀₁₆=2,625, IF₅=2,493, MNiSW=25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu eksperymentów fotokatalitycznych, i dokonaniu ich interpretacji i opisu. Mój udział procentowy szacuję na 20%.

P3. **B. Czech**, M. Hojamberdiev, 2016, UVA- and visible-light-driven photocatalytic activity of three-layer perovskite Dion-Jacobson phase CsBa₂M₃O₁₀ (M =Ta, Nb) and oxynitride crystals in the removal of caffeine from model wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 324, 70-80, IF₂₀₁₆=2,625, IF₅=2,493, MNiSW=25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, dokonaniu ich interpretacji i opisu, współredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

P4. M.A. Nazarkovsky, V.M. Bogatyrov, **B. Czech**, I.V. Urubkov, E.V. Polshin, G. Wójcik, V.M. Gun'ko, M.V. Galaburda, J. Skubiszewska-Zięba, 2016, Titania-coated nanosilica-cobalt ferrite composites: structure and photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 319, 40-52, IF₂₀₁₆=2,625, IF₅=2,493, MNiSW=25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, dokonaniu ich interpretacji i opisu. Mój udział procentowy szacuję na 20%.

P5. **B. Czech**, W. Buda, 2016, Multicomponent nanocomposites for elimination of diclofenac in water based on an amorphous TiO₂ active in various light sources, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 330, 64-70, IF₂₀₁₆=2,625, IF₅=2,493, MNiSW=25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, zaprojektowaniu eksperymentów, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych oraz napisaniu i edytowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

P6. **B. Czech**, S. Pasieczna-Patkowska, G. Wójcik, 2013, The application of biodegradable chelates in the preparation of Ni-TiO₂/Al₂O₃ photocatalysts by the Double Impregnation Method, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 260, 14-23, IF₂₀₁₃=2,291, IF₂₀₁₆=2,625, IF₅=2,493, MNiSW=25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

P7. **B. Czech**, W. Ćwikła-Bundyra, 2012, Advanced Oxidation Processes in Triton X-100 and wash-up liquid removal from wastewater using modified TiO₂/Al₂O₃ photocatalysts, *Water, Air and Soil Pollution*, 223, 4813-4822, IF₂₀₁₂=1,748, IF₂₀₁₆=1,702, IF₅=1,932, MNiSW=30 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu wszystkich eksperymentów, ich interpretacji, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

P8. S. Pasieczna-Patkowska, **B. Czech**, J. Ryczkowski, J. Patkowski, 2010, Removal of recalcitrant pollutants from wastewater, *Applied Surface Science* 256, 5434-5438, IF₂₀₁₀=1,795, IF₂₀₁₆=3,387, IF₅=3,184, MNiSW=32 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu testów fotokatalitycznych, i dokonaniu ich interpretacji oraz opisu, zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 30%.

P9. **B. Czech**, 2009, The effect of H₂O₂ addition on the phenol removal from wastewater using TiO₂/Al₂O₃ as the photocatalyst, *Polish Journal of Environmental Studies* 18, 989-993, IF₂₀₀₉=0,947, IF₂₀₁₆=0,793, IF₅=0,961, MNiSW=15 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na uczestniczeniu w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu wszystkich eksperymentów, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 100%.

publikacje w czasopismach z listy JCR, ale nie umieszczone w bazie WoS

P10. **B. Czech**, M. Kuśmierz, 2009, Advanced oxidation methods in removal of recalcitrant pollutants from wastewater and water *Polish Journal of Environmental Studies* 18, 1B, 31-35, IF₂₀₀₉=0,947, IF₂₀₁₆= 0,793, IF₅=0,961, MNiSW=15 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu wszystkich eksperymentów, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 95%.

P11. M. Kuśmierz, **B. Czech**, 2009, Preliminary study on CO₂ hydrogenation over Pd/ZnO catalysts prepared by the DIM method, *Polish Journal of Environmental Studies* 18, 1B, 86-89, IF₂₀₀₉=0,947, IF₂₀₁₆= 0,793, IF₅=0,961, MNiSW=15 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 5%.

P12. **B. Czech**, W. Ćwikła-Bundyra, 2007, Band reactor for toxic and recalcitrant water contaminants, *Polish Journal of Chemical Technology* 9, 18-20, IF₂₀₀₇=0, IF₂₀₁₆=0,725, IF₅=0,774, MNiSW=15 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu wszystkich eksperymentów, napisaniu i zredagowaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

P13. **B. Czech**, D. Nazimek, 2006, Zastosowanie zaawansowanych procesów utlenienia do oczyszczania wód i ścieków, *Przemysł Chemiczny* 8-9, 1005-1008, IF₂₀₀₆=0,429, IF₂₀₁₆=0,385, IF₅=0,329, MNiSW=15 pkt.

publikacje w czasopismach z listy JCR, ale nie umieszczone w bazie WoS

P14. **B. Czech**, D. Nazimek, 2006, Advanced Oxidation Processes in HCHO and phenol removal from water, *Polish Journal of Environmental Studies* 15, 6A, 22-26, IF₂₀₀₆=0,353, IF₂₀₁₆=0,793, IF₅=0,961, MNiSW=15 pkt.

P15. **B. Czech**, D. Nazimek, 2004, Photocatalytical reduction of organic water pollutants, *Polish Journal of Environmental Studies* 13, 5-10, IF₂₀₀₄=0,366, IF₂₀₁₆=0,793, IF₅=0,961, MNiSW=15 pkt.

5b) Artykuły naukowe opublikowane w czasopismach niewymienionych w JRC:

P16. **B. Czech**, Surfactants removal from water and wastewater using Co modified TiO₂/Al₂O₃ photocatalysts, *Annales S AAA Chemia* 66 (2011) 81-93, MNiSW=4 pkt

P17. **B. Czech**, Pogłębione utlenianie związków powierzchniowo czynnych w ściekach, *Chemik* 66 (2012) 1314-1325, MNiSW=8 pkt

Z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie związana jestem od czasów studiów doktoranckich (2002-2006), a następnie zawodowo od 2007 roku tj. od momentu zatrudnienia mnie na stanowisku asystenta w Zakładzie Chemii Środowiskowej (12.02-15.08.2007). Moje ówczesne zainteresowania naukowe koncentrowały się głównie nad otrzymywaniem i zastosowaniem fotokatalizatorów opartych o $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i modyfikowanych metalami przejściowymi. Materiały te stosowałam w reaktorze wstęgowym własnej konstrukcji do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków.

Od 10.12.2007 do chwili obecnej pracuję na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Środowiskowej Wydziału Chemii UMCS, początkowo w ramach kontraktu (10.12.2007-13.02.2008) a następnie mianowania i umowy o pracę. W tym czasie dwukrotnie przebywałam na urlopie macierzyńskim (2007, 2016/2017). Problemy, jakie podejmowałam w swoich badaniach po uzyskaniu stopnia doktora można podzielić na dwa główne nurty. Pierwszy z nich dotyczył zastosowania zaawansowanych procesów utleniania, głównie fotokatalizy, do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków, a drugi wpływu zaawansowanych procesów utleniania na nanomateriały węglowe (MWCNT). Do otrzymywania wysoce wydajnych fotokatalizatorów opartych o $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wykorzystywałam metodę podwójnej impregnacji, a pomiary prowadziłam w reaktorze rurowym własnej konstrukcji. Rozwinięciem tej ścieżki badań było zastosowanie nowych materiałów opartych o TiO_2 : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, a także C- TiO_2 , C, N- TiO_2 czy wreszcie MWCNT- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. W badaniach fotokatalitycznych stosowałam również ZnO i ZnO- SiO_2 czy perowskity. Skuteczność tych materiałów testowałam w usuwaniu z modelowych roztworów ścieków wielu zanieczyszczeniami: poza typowymi związkami testowanymi w fotokatalizie takimi jak fenol, formaldehyd czy barwniki, fotokatalitycznemu utlenianiu poddawane były także surfaktanty i farmaceutyki takie jak diklofenak, naproksen, metoprolol, karbamazepina, estron, chloramfenikol, bisfenol A i kofeina. W swojej pracy pomiary usuwania zanieczyszczeń prowadziłam w reaktorach własnej konstrukcji - wstęgowym i rurowym, a także w komercyjnie dostępnym reaktorze fotochemicznym Heraeus.

Drugi nurt badań związany jest z procesami fotoutleniania zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie czy ściekach a dotyczy wpływu modyfikacji wielościennych nanorurek węglowych zachodzących podczas zaawansowanych procesów utleniania (UV i/lub H_2O_2) na ich właściwości, oddziaływanie z innymi zanieczyszczeniami (adsorpcja rozpuszczalnej materii organicznej czy zanieczyszczeń organicznych takich jak farmaceutyki) oraz toksyczność.

Szczegółowy wykaz ww. prac wraz z informacjami o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej oraz popularyzacji nauki zamieszczono w Załączniku 3a.

Działalność naukowa

Jestem kierownikiem grantu NCN Miniatura 1 2017/01/X/ST4/00199 pt.: „Wpływ dodatku CNT na właściwości fotokatalityczne TiO_2 w usuwaniu farmaceutyków z wód i ścieków”, czas realizacji 16.09.2017-15.09.2018 r.

Uczestniczyłam również w realizacji grantów jako wykonawca:

1. NCN Sonata BIS 2012/07/E/ST10/00572: „Badania nad mobilnością, biodostępnością i toksycznością zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w warunkach przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych i biowęgla”, kierownik dr hab. Patryk Oleszczuk, prof. nadzw. UMCS, 2012-2015,
2. grant zespołowy Prorektora UMCS ds. Badań Naukowych i Współpracy Międzynarodowej nr BW-03-1106-18-09: „Nowe katalizatory utleniania i fotoutleniania zanieczyszczeń orga-

nicznych w wodach i ściekach”, kierownik projektu dr Sylwia Pasieczna-Patkowska, 2009.

Brałam także udział w 2 projektach finansowanych w ramach UE:

1. PO IG 1.4-4.1 „Innowacyjna produkcja paliw syntetycznych z bioetanolu”, koordynator Projektu - firma EKOBENZ
2. PO RPW „Wyposażenie laboratoriów Wydziałów Biologii i Biotechnologii, Matematyki, Fizyki i Informatyki oraz Wydziału Chemii pod kątem badań substancji o aktywności biologicznej i próbek środowiskowych” nr POPW.01.03.00-06-009/11-00, w ramach którego zmodernizowano *Laboratorium badań środowiskowych* i wyposażono w system przepływowych reaktorów fotochemicznych wraz z ozonatorem do wody.

Wyniki swoich badań przedstawiałam także na konferencjach naukowych. Brałam aktywny udział w **48 konferencjach naukowych** (w tym w **20 konferencjach międzynarodowych**), gdzie zaprezentowałam:

- **5 wykładów** (2 na konferencjach międzynarodowych), wśród których wyróżnić można wykład pt. *Artificial photosynthesis - CO₂ towards methanol*, wygłoszony na E-MRS FALL MEETING 2010, 13-17.09.2010 Warszawa, w sekcji: Carbon Dioxide: a Raw Material for Sustainable Development, Energy Storage, Gasification and Chemical Synthesis oraz *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as Endocrine Disruptors in aqueous suspension*, zaprezentowany na 8th International Symposium Surface Heterogeneity Effects In Adsorption And Catalysis On Solids, ISSHAC-8, 27-31.08.2012, Kraków,

- **13 komunikatów** (10 jako współautor),
- **47 posterów.**

Jestem współautorem **2 patentów**:

1. Patent międzynarodowy: D. Nazimek, **B. Czech**, St. Jabłoński, Z. Wasińska, W. Zaniuk, „Catalyst for the synthesis of methanol and its derivatives and method for its preparation”, PCT/PL2009/050029 (WO/2010/036136), 27.11.2010
2. Patent krajowy: D. Nazimek, **B. Czech**, Z. Wasińska, W. Zaniuk, St. Jabłoński, „Katalizator syntezy metanolu i jego pochodnych”, P386181, 29.09.2008, do którego prawa sprzedano w 2015 roku.

Od kilku lat współpracuję z:

- **dr. Waldemarem Budą** z Zakładu Adsorpcji UMCS w zakresie otrzymywania aktywnych w świetle widzialnym modyfikowanych fotokatalizatorów opartych o TiO₂ i TiO₂-SiO₂ oraz MWCNT-TiO₂-SiO₂. Dotychczasowa współpraca zaowocowała opublikowaniem 4 prac.
- **Dr. Michaelem Nazarkovskym** z Chuiko Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, Kijów (Ukraina) a obecnie Departamento de Química, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brazylia. Współpraca ta dotyczy określenia skuteczności fotokatalizatorów TiO₂-SiO₂ modyfikowanych Cu, Ni, Sn, Co, Fe w usuwaniu farmaceutyków z wód. Dotychczas ukazały się drukiem 3 prace.
- **Dr. Viktorem Bogatyrovem i dr Marią Galaburdą** z Chuiko Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, Kijów (Ukraina), z którymi prowadzimy badania nad otrzymywaniem nowego fotokatalizatora opartego o ZnO. Dotychczasowa współpraca zaowocowała opublikowaniem 1 pracy.
- **Dr. Mirabbosiem Hojamberdievem** z Department of Natural and Mathematic Sciences, Turin Polytechnic University in Tashkent, Uzbekistan a obecnie Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University w Japonii, wraz z którym prowadzimy badania nad zastosowaniem trzywarstwowych perowskitów

typu Dion-Jacobson ($\text{CsBa}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) czy tlenoazotków w usuwaniu zanieczyszczeń farmaceutycznych z wód (opublikowana 1 praca). Zajmujemy się również sorpcją metali ciężkich na żużlach i popiołach bogatych w krzemian wapnia, pochodzących z przemysłu metalurgicznego (praca w recenzji).

- **Dr. Minoo Naebe i Kamyarem Shirvani Moghaddamem** z *Institute for Frontier Materials, Carbon Nexus, Deakin University, Geelong, Australia*. Współpraca ta dotyczy przebadania zdolności fotokatalitycznych CNT (praca w przygotowaniu) a także CNT modyfikowanych za pomocą PAN- i PAN-PMMA (praca w recenzji).

Wielokrotnie (93 razy) recenzowałam prace w czasopismach z IF. Decyzją Dyrekcji Narodowego Centrum Badań i Rozwoju z dnia 26 lipca 2017 r. zostałam umieszczona w **Wykazie kandydatów na ekspertów NCBR w Programie Inteligentny Rozwój**.

Byłam również:

- **recenzentem wniosków PO IG**, konkurs w ramach działania 1.3.2 - Wsparcie ochrony prawnej własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R (2012r.),
- **konsultantem** w ramach **Wsparcie Regionalnego Systemu Innowacji**, w ramach działania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji – PO KL (2008r.),
- należałam do **Zespołu Ekspertów Zewnętrznych ds. Analiz Delphi Narodowego Programu Foresight Polska 2020** (2008r.).

Swoje umiejętności rozwijałam uczestnicząc w studiach podyplomowych dla pracowników jednostek naukowych - **Public relations w badaniach naukowych - pilotażowe studia podyplomowe dla pracowników jednostek naukowych** Polska Fundacja Ośrodków Wspomagania Rozwoju Gospodarczego OIC POLAND, 01.10.2009 - 30.09.2010 oraz różnych kursach i szkoleniach, m.in.: „Komercjalizacja wyników badań naukowych”, Centrum Innowacji i Zaawansowanych Technologii Politechniki Lubelskiej wraz z UJ w ramach projektu NIMB – Nauka, Innowacje, Marketing, Biznes, maj 2009 czy „Promocja nauki szansą Lublina - nauka w biznesie”, Związek Stowarzyszeń Forum Lubelskich Organizacji Pozarządowych oraz widomscy.com Centrum Wspierania Przedsiębiorczości, 01.10.2009-30.06.2010.

W 2015 roku otrzymałam nagrodę za **najlepsze wystąpienie ustne** na V Krajowej Konferencji Bioindykacyjnej, a w 2017 roku odebrałam **Nagrodę Zespołową Rektora UMCS** za osiągnięcia naukowe w 2016r.

W przyszłości zamierzam dalej rozwijać moje zainteresowania oraz kontynuować badania nad uzyskiwaniem nowych materiałów fotokatalitycznych. Podejmować będę także badania nad wpływem AOP na nanomateriały i ich właściwości, w tym toksyczność.

Działalność dydaktyczna

W latach 2009-2015 pełniłam funkcję **koordynatora programu stypendialnego** w granie dydaktycznym UE: „Od studenta do eksperta - ochrona środowiska w praktyce” współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej w ramach EFS PO KL 4.1-4.1.2.

W latach 2008-2015 prowadziłam kurs **Sustainable Baltic Region/Zrównoważony Rozwój Regionu Morza Bałtyckiego** (w języku angielskim), realizowany w ramach Baltic University Programme, Uppsala (wykład monograficzny i konwersatorium) dla studentów II roku Ochrony środowiska studiów II^o. Koordynowałam wykład **Neutralizacja i utylizacja odpadów przemysłu chemicznego** dla studentów II roku Ochrony środowiska II^o (2014-2015) oraz prowadziłam wykład **Chemia atmosfery i technologia ochrony powietrza** – I rok ochrony środowiska II^o (2014). Przeprowadziłam również zajęcia fakultatywne w języku angielskim **Angielska Nomenklatura Chemiczna** dla studentów I roku chemii kryminali-styczej II^o (2016/2017).

Miałam również możliwość wygłoszenia **Wykładu Ogólnouniwersyteckiego „Dziewiąty pod względem zawartości na Ziemi - słów kilka o tytanie...”** (2009/2010). Prowadziłam również wykłady na studiach podyplomowych: **„Historia rozwoju cywilizacji naukowo-technicznej”** (2006/2007) studia podyplomowe dla nauczycieli – Technika z informatyką, UMCS, Filia Sandomierz oraz **„Ochrona środowiska”** – Podyplomowe studia kwalifikacyjne w zakresie nauczania chemii (2013/2014, 2014/2015). Uczestniczyłam (2014 r.) w pracach grupy tworzącej **2 nowe kierunki studiów podyplomowych** na Wydziale Chemii (Chemia praktyczna, Nowoczesne techniki badawcze).

Od 2008 roku pełnię funkcję opiekuna roku:

- 1) 2008/2009 – Chemia sp. Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków: 5-letnie studia magisterskie: III rok
- 2) 2009/2010 – Chemia sp. Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków; 5-letnie studia magisterskie: IV rok
- 3) 2010/2011 – 2015/2016 Chemia sp. Chemia środków bioaktywnych i kosmetyków studia stacjonarne II^o: I rok

Byłam **promotorem 7 prac magisterskich, 9 prac licencjackich** oraz pełniłam opiekę nad **13 magistrantami** oraz **2 dyplomantami**.

W ramach obowiązków dydaktycznych prowadziłam także następujące zajęcia:

- a) laboratorium: Sozologia, Technologie bioenergetyczne, Metody pomiaru i kontroli skażeń, Kataliza w ochronie środowiska, Ekotoksykologia, Analiza instrumentalna
- b) konwersatorium: Technologie w ochronie środowiska, Energetyka a środowisko, Sozologia, Neutralizacja i utylizacja odpadów przemysłu chemicznego, Aktualne problemy ochrony środowiska, Chemia analityczna, Klasyczna analiza jakościowa i ilościowa, Chemia analityczna jakościowa i ilościowa
- c) Przedmiot fakultatywny: Angielska nomenklatura chemiczna, Ochrona środowiska
- d) Ćwiczenia terenowe

Działalność organizacyjna

Byłam **sekretarzem Komisji Rekrutacyjnej** Wydziału Chemii na kierunku Ochrona Środowiska w latach 2009-2013. Biorę czynny udział w promocji Wydziału Chemii UMCS pełniąc od XI 2009 funkcję **Pełnomocnika Dziekana Wydziału Chemii ds. Promocji i Informacji** i współpracując z **Działem Promocji i Informacji UMCS** (Dni otwarte) i **Wiadomościami Uniwersyteckimi** (korespondent/redaktor w latach 2010-2013). W 2017 roku zostałam wpisana do Bazy Ekspertów Medialnych UMCS. Byłam również członkiem **Rady Wydziału Chemii UMCS** (przedstawiciel asystentów, adiunktów i starszych wykładowców) na kadencję 2012-2016 (od 18.10.2013). Należałam do komitetu organizacyjnego **V Krajowej Konferencji Bioindykacyjnej** „Praktyczne wykorzystanie systemów bioindykacyjnych do oceny jakości i toksyczności środowiska i substancji chemicznych” Lublin, 27-29.05.2015.

Za swoją pracę na rzecz uczelni i wydziału uzyskałam w 2009 roku **Nagrodę Rektora UMCS za wyróżniającą się pracę organizacyjną na rzecz Uniwersytetu i jego wydziałów oraz za udział w pozyskiwaniu funduszy w ramach projektów finansowanych ze środków Unii Europejskiej**, a także **dodatek specjalny I-III.2010r**, w związku z pełnieniem dodatkowych funkcji Pełnomocnika Dziekana Wydziału Chemii Informacji i Promocji oraz **nagrodę rekrutacyjną Dziekana Wydziału Chemii** (w roku 2011 i 2012).

Będąc jeszcze na studiach doktoranckich uczestniczyłam w tworzeniu Samorządu Doktorantów UMCS (2005 r.). Byłam również elektorem z ramienia doktorantów do wyboru Rady Głównej Szkolnictwa Wyższego, 2005r.