

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Wydział Chemii Instytut Nauk Chemicznych

mgr Magdalena Zięzio

OTRZYMYWANIE EFEKTYWNYCH ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH Z ORGANICZNYCH MATERIAŁÓW ODPADOWYCH – CHARAKTERYSTYKA I ANALIZA MOŻLIWOŚCI ICH WYKORZYSTANIA

PREPARATION OF EFFECTIVE CARBON ADSORBENTS FROM ORGANIC WASTE MATERIALS - CHARACTERISTICS AND ANALYSIS OF THEIR POSSIBLE APPLICATION

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Chromatografii pod kierunkiem dr hab. Barbary Charmas, prof. UMCS

Lublin 2023

Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor dr hab. Barbarze Charmas, prof. UMCS za nieocenione wsparcie i pomoc w przygotowaniu niniejszej dysertacji, cenne uwagi merytoryczne oraz okazaną życzliwość i cierpliwość

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli stosowanych w niniejszej dysertacji	7
Oznaczenia otrzymanych materiałów	
I. Część literaturowa	11
1. Wprowadzenie	11
2. Globalny problem odpadów	14
2.1. Podział produktów odpadowych	14
2.2. Koncepcja zrównoważonego gospodarowania odpadami	17
2.3. Biomasa jako produkt, surowiec i odpad	
3. Charakterystyka materiałów węglowych	21
3.1. Otrzymywanie biowęgli	23
3.1.1. Dobór materiału wyjściowego	23
3.1.2. Karbonizacja/piroliza	25
3.1.3. Aktywacja	27
4. Zastosowanie biowęgli aktywnych w ochronie środowiska	
4.1. Procesy adsorpcyjne	
4.1.1. pH roztworu	
4.1.2. Początkowe stężenie barwnika	
4.1.3. Temperatura	
4.1.4. Ilość adsorbentu	
4.2. Procesy katalityczne	
5. Cel pracy	
II. Część eksperymentalna	
6. Materiały wyjściowe i odczynniki	
6.1. Materiały wyjściowe	
6.2. Odczynniki	
7. Preparatyka biowęgli aktywnych	40
7.1. Stałe odpady kawowe	40
7.1.1. Wstępne przygotowanie odpadów kawowych	40
7.1.2. Impregnacja odpadów kawowych	40
7.1.3. Karbonizacja i aktywacja odpadów kawowych	41
7.2. Otręby pszenne	43
7.2.1. Wstępne przygotowanie otrąb pszennych	43

7.2.2. Karbonizacja i aktywacja otrąb pszennych	43
7.2.3. Modyfikacja hydrotermalna biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych v energią promieniowania mikrofalowego	vspomagana 43
7.3. Szyszki świerkowe	44
7.3.1. Wstępne przygotowanie szyszek świerkowych	44
7.3.2. Karbonizacja i aktywacja szyszek świerkowych	44
7.3.3. Modyfikacja hydrotermalna biowęgli otrzymanych z szyszek s wspomagana energią promieniowania mikrofalowego	świerkowych 46
8. Synteza fotokatalizatorów na bazie biowęgli aktywnych i wanadanu bizmu	1tu47
8.1. Synteza wanadanu bizmutu - BiVO ₄	47
8.2. Synteza fotokatalizatorów	47
8.2.1. Impregnacja na mokro (ang. wet impregnation)	47
8.2.2. Synteza hydrotermalna (ang. hydrothermal synthesis)	48
9. Metody badawcze	49
9.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu w temperaturze 77K	49
9.2. Analiza elementarna CHNS	50
9.3. Gęstość nasypowa	50
9.4. Całkowita objętość porów i makroporów	50
9.5. Analiza termiczna TGA	51
9.6. Analiza techniczna	51
9.7. Desorpcja wody w warunkach quasi-izotermicznych	51
9.8. Niskotemperaturowa różnicowa kalorymetria skaningowa (krioporometria	DSC)53
9.9. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	54
9.10. Spektroskopia Ramana	55
9.11. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	55
9.12. Spektroskopia fotoelektronów XPS	55
9.13. Spektroskopia UV-Vis	56
9.14. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)	56
9.15. Analiza chemicznego charakteru powierzchni otrzymanych materiałów	57
9.15.1. Miareczkowanie potencjometryczne metodą Boehma	57
9.15.2. pH _{pzc} – punkt ładunku zerowego	57
9.16. Badania potencjalnych zastosowań otrzymanych biowęgli	58
9.16.1. Adsorpcja barwnika organicznego – kinetyka oraz mechanizm proces	и58
9.16.2. Fotokatalityczna degradacja antybiotyków bakteriostatycznych	60

10. Wyniki i dyskusja62
10.1. Biowęgle ze stałych odpadów kawowych aktywowanych kwasem fosforowym(V)62
10.1.1. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni biowęgli z odpadów kawowych
10.1.2. Ocena stabilności termicznej biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych73
10.1.3. Analiza charakteru chemicznego powierzchni biowęgli aktywnych z odpadów kawowych
10.1.4. Analiza heterogeniczności energetycznej powierzchni otrzymanych biowęgli aktywnych
10.1.5. Adsorpcja barwnika organicznego na biowęglach otrzymanych z odpadów kawowych
10.2. Biowęgle z otrąb pszennych93
10.2.1. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych93
10.2.2. Ocena stabilności termicznej otrzymanych biowęgli aktywnych
10.2.3. Charakterystyka chemii powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.101
10.2.4. Potencjalne wykorzystanie biowęgli otrzymanych na bazie otrąb pszennych – adsorpcja błękitu metylenowego104
10.3. Biowęgle aktywne otrzymane z szyszek świerkowych (Picea abies)111
10.3.1. Charakterystyka strukturalna biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych111
10.3.2. Ocena stabilności termicznej biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych
10.3.3. Charakterystyka chemii powierzchni biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych
10.3.4. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów
10.3.5. Analiza szerokości pasma wzbronionego otrzymanych fotokatalizatorów125
10.3.6. Analiza powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów z wykorzystaniem metody XPS
10.3.7. Adsorpcja antybiotyku bakteriostatycznego na otrzymanych fotokatalizatorach
10.3.8. Fotokatalityczna degradacja sulfametoksazolu w zakresie światła widzialnego 132
11. Wnioski
12. Spis rysunków138
13. Spis tabel142

14. Literatura	144
15. Dorobek naukowy	158
15.1. Publikacje naukowe z listy MEiN	159
15.2. Rozdziały w monografiach	160
15.3. Konferencje	162
15.4. Szkoły letnie	167
15.5. Staże naukowe	

Wykaz skrótów i symboli stosowanych w niniejszej dysertacji

%Dev – średnie odchylenie bezwzględne;

%Smezo-udział powierzchni mezoporów, (Smezo/SBET)·100% [%];

%S_{mikro} – udział powierzchni mikroporów, (S_{mikro}/S_{BET})·100% [%];

%V_{makro}-udział objętości makroporów [%];

%V_{meso} – udział objętości mezoporów, (V_{mezo}/V_p)·100% [%];

%V_{mikro} – udział objętości mikroporów [%], (V_{mikro}/V_p)·100% [%];

‰w – stopień wypału;

C^b_{H20} – stężenie wody objętościowej [mg/g];

C_{H20} – maksymalne stężenie wody zaadsorbowanej [mg/g];

 C_{H20}^{p} – całkowite stężenie wody zawartej w porach [mg/g];

C^s_{H20} – stężenie wody silnie zaadsorbowanej (w mikroporach) [mg/g];

C_{H20} – maksymalne stężenie wody zaadsorbowanej [mg/g];

TG³⁰⁰_{max} – całkowita ilość wody zaadsorbowanej [mg/g];

 $\frac{dQ}{dt}$ – przepływ ciepła [mW];

AOPs – zaawansowane procesy utleniania;

A% (ang. *ash*) – zawartość popiołu (% w/w);

C – grubość warstwy granicznej [mg/g];

C₀ – początkowe stężenie roztworu barwnika lub leku [mg/l];

C_e – stężenie roztworu barwnika lub leku w stanie równowagi [mg/l];

D – średnica krystalitów BiVO₄ [nm];

d(C_{H20}) – zmiana stężenia wody;

dV/dR – krzywe rozkładu objętości porów [cm³/nm·g];

 E_g – energia pasma wzbronionego [eV];

- FC% (ang. *fixed carbon*) zawartość węgla związanego w formie materiału stałego (% w/w);
- \mathbf{K} stała Scherrera (K = 0,9);
- \mathbf{K} współczynnik skali (K = 55,6/S_{BET});
- \mathbf{k}_1 stała szybkości reakcji modelu pseudo-pierwszego rzędu [h⁻¹];

k2 – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu [g/mgh];

K_F – stała modelu Freundlicha [mg/g];

- \mathbf{k}_{GT} stała Gibbsa-Thomsona (dla wody: \mathbf{k}_{GT} = 32,33 K·nm);
- **K**_L stała modelu Langmuira [l/mg];
- **K**_{**RP**} stała modelu Radke-Prausnitza [l/mg];
- **m** masa próbki [g];
- M% (ang. *moisture*) zawartość wilgoci (% w/w);
- MB (ang. Methylene Blue) błękit metylenowy;
- n parametr modelu Freundlicha;
- n_{H2O} liczba statystycznych monowarstw wody;
- PFO model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu;
- **pH**_{pzc} punktu ładunku zerowego;
- PSO model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu;
- \mathbf{q}_{e} ilość barwnika lub leku zaadsorbowanego na 1 g adsorbentu w stanie równowagi [mg/g];
- **q**_m maksymalna ilość zaadsorbowanej substancji [mg/g];
- \mathbf{q}_t ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbentu w czasie t [mg/g];
- **R**_p promień porów [nm];
- **R**_{śr} średni promień porów [nm];
- S_{BET} pole powierzchni właściwej [m²/g];
- S_{mezo} powierzchnia mezoporów [m²/g];
- S_{mikro} powierzchnia mikroporów [m²/g];
- **SMX** sulfametoksazol;
- S_{slit} powierzchnia porów szczelinowych [m²/g];
- T₀-temperatura standardowa 298 K;
- TG^{max} całkowita ilość zaadsorbowanej wody;
- TG^s ilość wody silnie związanej [mg/g];
- TG^w ilość wody słabo związanej [mg/g];
- T_m temperatura topnienia lodu w porach [K];
- T_{m0} standardowa temperatura topnienia lodu [K];
- T_{max} temperatura, w której szybkość topnienia lodu była najwyższa [°C];
- Tonset temperatura początku przemiany fazowej [°C];
- \mathbf{V} objętość roztworu barwnika lub leku [cm³];
- VM% (ang. volatile matter) zawartość lotnych substancji organicznych (% w/w);
- V_{makro} objętość makroporów, V_{total} V_p [cm³/g];

 V_{MeOH} – objętość metanolu [cm³];

 V_{mezo} – objętość mezoporów [cm³/g];

 $\mathbf{V}_{\mathbf{mikro}}$ – objętość mikroporów [cm³/g];

 V_p – objętość porów określona na podstawie danych z adsorpcji/desorpcji N₂ [cm³/g];

 $\mathbf{V}_{\mathbf{próbki}}$ – objętość próbki [cm³];

 V_{total} – objętość porów określona przy użyciu metanolu [cm³/g];

 α – parametr modelu Radke-Prausnitza [L^{β} mg^{- β}];

- a początkowa szybkość adsorpcji [mg/gh] (parametr modelu kinetycznego Elovicha);
- β stała desorpcji [g/mg] (parametr modelu kinetycznego Elovicha);
- β wykładnik modelu izotermy Radke-Prausnitza związany z heterogenicznością adsorpcji;
- ΔG_{Σ}^{S} swobodna energia powierzchniowa na granicy faz adsorbent/woda silnie związana [mJ/m²];
- ΔG_{Σ} całkowita swobodna energia powierzchniowa na granicy faz adsorbent/woda [mJ/m²];
- ΔG^{b} zmiana energii swobodnej wody w temperaturze 100°C [kJ/mol];
- ΔG^{s} zmiana energii swobodnej wody silnie związanej [kJ/mol];
- ΔG^{t} maksymalna zmiana energii swobodnej wody zaadsorbowanej w danej temperaturze [kJ/mol];
- $\Delta H(T)$ zmiana entalpii topnienia lodu w zależności od temperatury [J/g];
- ΔH_f zmiana entalpii topnienia lodu [J/g];
- Δw odchylenie od przyjętego modelu porów;
- ΔG zmiana entalpii swobodnej wody w procesie parowania [kJ/mol];
- $\Delta G^{65} = 8,7 zmiana$ energii swobodnej wody w temperaturze 65°C (początek parowania wody z wypełnionych porów) [kJ/mol];
- ρ średnia gęstość nasypowa [g/cm³];
- $\rho(T)$ gęstość wody zamarzającej w porach [g/cm³];
- ΔG^{b} - ΔG^{65} zmiana energii swobodnej wody w zakresie temperatur od 65°C do 100°C [kJ/mol].

Oznaczenia otrzymanych materiałów

Materiały otrzymane ze stałych odpadów kawowych

Schemat nazwy próbki: AC-X_{KY}

gdzie: X – oznacza zastosowany stopień impregnacji, tj. 1, 1,5 lub 2;

KY – oznacza materiał otrzymany z odpadów kawowych (K) według procedury Y;

Y - K1, K2, K3-N₂, K3-CO₂, K1-nad, K4-nad. Opisy procedur przedstawiono

na Rysunku 4 (str. 41) oraz w Tabeli 4 (str. 42).

Materiały otrzymane z otrąb pszennych

Schemat nazwy próbki: AC-OY

gdzie: OY – oznacza materiał otrzymany z otrąb pszennych (O) według procedury Y;

Y – O1, O1-OX, O2. Opisy procedur przedstawiono w Tabeli 5 (str. 43).

Otrzymane biowęgle poddano modyfikacji hydrotermalnej wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego. Do nazw otrzymanych materiałów dodano oznaczenie "MKF" np. AC-O1_{MKF}.

Materiały otrzymane z szyszek świerkowych

Schemat nazwy próbki: AC-SY

gdzie: SY – oznacza materiał otrzymany z szyszek świerkowych (O) według procedury Y;

Y – S1, S2, S3, S4, S5, S6. Opisy procedur przedstawiono w Tabeli 6 (str. 45).

Otrzymane biowęgle poddano modyfikacji hydrotermalnej wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego. Do nazw otrzymanych materiałów dodano oznaczenie "MKF" np. AC-S1_{MKF}.

Otrzymane fotokatalizatory

AC-S1 IM – materiał otrzymany z biowęgla AC-S1 stosując impregnację na mokro (IM);

AC- S5 IM – materiał otrzymany z biowęgla AC-S5 stosując impregnację na mokro (IM);

AC-S1 SH – materiał otrzymany z biowęgla AC-S1 stosując syntezę hydrotermalną (SH);

AC-S5 SH – materiał otrzymany z biowęgla AC-S5 stosując syntezę hydrotermalną (SH).

I. Część literaturowa

1. Wprowadzenie

Jednym z negatywnych skutków rozwoju cywilizacyjnego, spowodowanym głównie konsumpcyjnym stylem życia społeczeństwa, jest wytwarzanie ogromnej ilości odpadów. Gospodarka odpadami stanowi poważny problem w skali światowej. Związane jest to przede wszystkim ze wzrostem liczby ludności oraz dynamicznym rozwojem gospodarczym i przemysłowym. Mimo iż całkowite wyeliminowanie procesu wytwarzania odpadów nie jest możliwe, priorytetem jest poszukiwanie możliwości zmniejszenia ich ilości oraz rozwijanie skutecznych metod utylizacji lub ich ponownego wykorzystania. Powszechnym sposobem utylizacji odpadów jest ich gromadzenie na składowiskach. Takie działanie, mimo iż jest najtańsze z ekonomicznego punktu widzenia, nie rozwiązuje problemu, ponieważ negatywnie oddziałuje na środowisko. Ze składowanych odpadów uwalniany jest metan, bedacy uciążliwym gazem cieplarnianym, który intensyfikuje zmiany klimatyczne. Ponadto, powstające szkodliwe substancje mogą przedostawać się do gleby i wód podziemnych powodując ich zanieczyszczenie. Dlatego wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej społeczeństwa rozwija się tendencja mająca na celu otrzymywanie i wykorzystywanie materiałów, które ulegają procesom biodegradacji. Procesy te, zachodzące z udziałem mikroorganizmów, sa korzystne jednak przebiegają powoli i często prowadza do wytwarzania metanu i toksycznych wycieków.

Zasadnicze znaczenie w gospodarowaniu odpadami odgrywa recykling, unieszkodliwianie oraz ponowne wykorzystanie surowców wtórnych, gdyż z uwagi na ogromną różnorodność odpadów, deponowanie ich na składowiskach prowadzi do degradacji środowiska naturalnego. Recykling umożliwia jednocześnie odzyskiwanie surowców o wymaganym stopniu czystości, jak również znaczne zmniejszenie ilości odpadów. Ważnym elementem gospodarki odpadami jest zatem ich przerób i segregowanie, umożliwiające odzyskiwanie surowców o wymaganym stopniu czystości.

W przypadku odpadów komunalnych około 40% stanowią odpady organiczne, które w ponad 50% składają się z węgla. Takie materiały są cennym i bogatym źródłem tego pierwiastka. Można je efektywnie przekształcić w procesie pirolizy lub fermentacji metanowej w odnawialne źródło energii, jakim jest biogaz. Kolejną możliwością ponownego wykorzystania odpadów organicznych lub biomasy jest ich przekształcenie w materiały węglowe. Komercyjne węgle aktywne charakteryzują się wysoką ceną, na co wpływ mają przede wszystkim koszty produkcji. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie biomasy i tanich surowców poprodukcyjnych, takich jak materiały odpadowe, które charakteryzują się wysoką zawartością węgla i niską zawartością związków nieorganicznych. Ich wykorzystanie minimalizuje koszty wytwarzania węgli aktywnych, jak również w pewnym stopniu rozwiązuje problem zalegających odpadów.

W przypadku odpadów przemysłowych istotne zagrożenie środowiskowe stanowią barwniki syntetyczne oraz substancje farmaceutyczne. Przyczyniają się one głównie do zanieczyszczenia wód, a wzrost produkcji zarówno jednych, jak i drugich podyktowany jest intensywnym zwiększaniem ich zapotrzebowania na rynku. Do najczęściej stosowanych metod oczyszczania ścieków należą m.in. flokulacja, elektroliza, utlenianie, jednak największą popularnością cieszą się procesy adsorpcyjne i katalityczne.

Adsorpcja jest szeroko stosowana w przypadku usuwania znajdujących się w wodach zanieczyszczeń, których nie można efektywnie usunąć metodami biologicznymi. W procesie tym istotna rolę odgrywa materiał, na którym adsorbowane są zanieczyszczenia. Adsorbentami o ogromnym potencjale aplikacyjnym są węgle aktywne. W ostatnich latach, ze względu na aspekty ekologiczne i ekonomiczne, szczególnym zainteresowaniem cieszą się biowęgle otrzymywane z materiałów odpadowych. Procesy adsorpcyjne prowadzone z ich wykorzystaniem stosowane w remediacji środowiska charakteryzują się wieloma zaletami, są opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia, mało skomplikowane i wysoce skuteczne. Ponadto nie powodują powstawania szkodliwych substancji, które mogą prowadzić do wtórnego zanieczyszczenia środowiska. Jedną z istotnych wad procesu adsorpcji jest konieczność oddzielenia adsorbentu od oczyszczanego medium i jego skuteczne odseparowanie od środowiska.

Dobrą alternatywę dla procesów adsorpcji zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie stanowią fotokatalityczne procesy utleniania. Umożliwiają one całkowitą degradację związków organicznych do prostych związków nieorganicznych. Istotne znaczenie w procesie fotokatalizy odgrywa fotokatalizator, który zapewnia jednocześnie środowisko umożliwiające reakcje utleniania, jak i redukcji. Włączenie fotokatalizy heterogenicznej do procesów oczyszczania wody i ścieków ma wiele zalet. Po pierwsze procesy fotokatalityczne umożliwiają całkowitą mineralizację związków chemicznych, po drugie mogą być

prowadzone w temperaturze otoczenia i w warunkach normalnego ciśnienia. Ponadto charakteryzują się dużą efektywnością i niskim kosztem.

Mając na uwadze aktualne problemy związane z globalnym zanieczyszczeniem środowiska przez różnego rodzaju materiały odpadowe, tematyka prezentowanej rozprawy została ukierunkowana na próbę ograniczenia wpływu tych zanieczyszczeń na otoczenie. Za celowe uznano wykorzystanie odpadów pochodzących z gospodarstw domowych: zużyte odpady kawowe, otręby pszenne i łuski szyszek, do produkcji biowęgli aktywowanych przy wykorzystaniu różnych czynników aktywujących. Wnikliwa charakterystyka otrzymanych biowęgli wykonana została przy wykorzystaniu metod typowo stosowanych w badaniach materiałów węglowych i służyła ocenie możliwości wykorzystania otrzymanych adsorbentów w procesach oczyszczania wód. Na materiałach o optymalnych parametrach strukturalnych wykonano badania adsorpcji modelowego barwnika – błękitu metylenowego. Wybrane biowęgle wykorzystano również jako nośniki fotokatalizatora (BiVO₄) a otrzymane kompozyty zastosowano w procesie fotokatalitycznej degradacji sulfametoksazolu.

2. Globalny problem odpadów

Zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej *materiałami odpadowymi* określa się wszelkie przedmioty lub substancje, których właściciel pozbywa się, ma zamiar się pozbyć, bądź też jest zobowiązany do pozbycia się. Innymi słowy *odpadem* jest każdy materiał, którego potencjał nie został jeszcze w pełni wykorzystany, co oznacza, że są to wszelkie pozostałości po produkcji i konsumpcji. Tego typu materiały są kosztownymi i bardzo często nieuniknionymi skutkami działalności człowieka [1,2].

2.1. Podział produktów odpadowych

Ze względu na różnorodność produktów odpadowych istnieje wiele kryteriów, według których dokonywana jest ich klasyfikacja. Biorąc pod uwagę np. właściwości fizykochemiczne czy też biologiczne można dokonać podziału materiałów odpadowych, m.in., ze względu na: skład surowców (materiałów), stan skupienia (odpady stałe, ciekłe lub gazowe), bądź miejsce powstania danej grupy odpadów [3,4]. Jednakże najczęściej stosowanym kryterium podziału materiałów odpadowych jest źródło ich pochodzenia, na podstawie którego można wyróżnić:

I) odpady rolnicze – w związku z gwałtownym wzrostem liczby ludności na świecie obserwowany jest intensywny rozwój rolnictwa oraz wzrost produkcji zbóż i żywności dla ludzi i zwierząt. Tak dunamiczny rozwój i wzrost popytu na produkty rolne stanowi realne zagrożenie dla środowiska, klimatu, ekosystemu, jak również człowieka [4,5]. Obecnie na całym świecie produkuje się około 1 miliarda ton odpadów pochodzących z rolnictwa, natomiast przemysł rolniczy jest odpowiedzialny za emisję około 1/5 gazów cieplarnianych [4, 6]. Główne miejsce zajmuje tu *odpadowa biomasa roślinna* charakteryzująca się znaczną zawartością związków lignocelulozowych, których przetwarzanie i utylizacja stanowi poważne wyzwanie. Z tego powodu trwają poszukiwania nowych sposobów ich wykorzystania. Potencjalne możliwości zastosowania odpadów rolniczych przedstawiono schematycznie na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat potencjalnych zastosowań odpadów stałych pochodzących z przemysłu rolniczego [4].

Biomasa rolnicza zawiera znaczne ilości składników niezwykle pożądanych w innych obszarach gospodarczych, np.:

- do produkcji biooleju [7-9] stosowanego jako paliwo w ciepłownictwie, stanowiąc ekologiczną alternatywę dla powszechnie używanego paliwa kopalnianego [10];
- jako biosorbenty do oczyszczania ścieków [11] lub zanieczyszczonej gleby [12];
- do poprawy właściwości gleb poprzez zwiększenie zawartości węgla organicznego [13], poprawę porowatości [14], wzrost zdolności wymiany jonowej [14], składników odżywczych i aktywności bakterii [15, 16];
- wykorzystanie przetworzonych odpadów rolniczych jako paszy dla zwierząt i inne [4].

II) odpady z gospodarki leśnej – najczęściej otrzymywanym wartościowym surowcem z sektora gospodarki leśnej jest tarcica drzewna, kora, trociny, zrębki, ścinki czy też wióry. Odpady drzewne powstają również we wtórnych procesach produkcyjnych. Są to wióry, trociny, pył szlifierski, jak również zużyte palety. Taka *biomasa drzewna* ma niejednorodną strukturę, znaczną ilość zanieczyszczeń (gleby, pyłu, piasku), niską wartość energetyczną i bardzo zróżnicowane właściwości fizyczne, co stanowi istotną przeszkodę w przemysłowym wykorzystaniu tego typu odpadu [17, 18].

III) odpady przemysłowe – w związku z intensywnym wzrostem urbanizacji i rozwojem przemysłu generowane są ogromne ilości odpadów przemysłowych, które powodują długotrwałe zanieczyszczenie i szkody w środowisku naturalnym [19]. Generalnie odpady te można podzielić na dwie podstawowe grupy:

- odpady nieszkodliwe (ang. non-hazardous wastes) nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka ani środowiska. Są to np. kartony, tworzywa sztuczne, metale, szkło, skały czy też odpady organiczne. Właściwości tych produktów odpadowych pod względem jakości i składu, są podobne do odpadów pochodzących z gospodarstw domowych. Są one nietoksyczne, w związku z tym można je bezpiecznie poddać recyklingowi lub utylizacji [20].
- odpady szkodliwe (ang. hazardous wastes) to pozostałości po działalności przemysłowej, które mogą wywierać negatywny wpływ na zdrowie człowieka oraz środowisko. Są to np. materiały łatwopalne, żrące bądź toksyczne. Niektóre odpady niebezpieczne można poddać recyklingowi, ponieważ zawierają one ważne składniki, np. krzemionkę, tlenek glinu, żelazo i metale szlachetne [21, 22].

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w Polsce [23] w 2021 roku wytworzono 107,712 milionów ton odpadów przemysłowych (z wyłączeniem odpadów komunalnych). Największe ilości pochodziły z górnictwa i przemysłu wydobywczego (61,9%) oraz przetwórstwa przemysłowego (22%). Niestety tylko około 48% odpadów poddano ponownemu odzyskowi natomiast aż 44% unieszkodliwiono poprzez składowanie na wysypiskach.

IV) odpady komunalne – definiowane również jako odpady bytowe, są związane z niegospodarczą działalnością człowieka i pochodzą przede wszystkim z gospodarstw domowych. Należą do nich *odpady organiczne* (ulegające biodegradacji), *odpady nieorganiczne* (np. plastik, metal, szkło, itd.) oraz *odpady różne* (np. tkaniny, odpady biomedyczne). Ilość, skład i charakter odpadów komunalnych zmienia się w zależności od położenia geograficznego, pory roku, statusu ekonomicznego czy też kultury narodowej. Obecnie na świecie produkuje się około 2 miliardów ton odpadów komunalnych rocznie [24-26]. W Polsce w 2021 roku wyprodukowano 13,7 milionów ton tych stałych pozostałości i w porównaniu do roku 2020 zaobserwowano wzrost o około 4,2%. Jedynie 60% odpadów zostało przeznaczonych do ponownego wykorzystania, natomiast aż ~40% zdeponowano na składowiskach [23].

2.2. Koncepcja zrównoważonego gospodarowania odpadami

Edukacja i świadomość w zakresie gospodarki odpadami mają coraz większe znaczenie z perspektywy globalnego gospodarowania zasobami. Rolą zrównoważonej gospodarki odpadami jest zmniejszenie ilości produktów odpadowych wprowadzanych do środowiska poprzez zmniejszenie ilości ich wytwarzania. Niewłaściwe gospodarowanie tymi materiałami może powodować poważne zagrożenia wynikające z powstawania niekontrolowanych pożarów, wybuchów, skażenia powietrza, gleby i wody. Dlatego niezbędnym wydaje się podniesienie świadomości społeczeństwa w celu racjonalnego i zrównoważonego gospodarowania produktami odpadowymi [27].

Koncepcja zrównoważonego gospodarowania materiałami odpadowymi opiera się na tzw. "hierarchii postępowania z odpadami" (Rys. 2) [28].



Rysunek 2. Model hierarchii postępowania z odpadami [28].

Do podstawowych celów modelu hierarchii postępowania z odpadami zalicza się osiągnięcie maksymalnych, praktycznych korzyści z produktów i generowanie jak najmniejszej ilości materiałów odpadowych [29, 30]. Założone cele można osiągnąć poprzez zapobieganie powstawaniu odpadów lub ograniczenie ich ilości [30, 31], kontrolę przechowywania na składowiskach [27] oraz zastosowanie innych form unieszkodliwiania odpadów np. poprzez odzysk energii [32].

2.3. Biomasa jako produkt, surowiec i odpad

Biomasa oznacza ciekłe lub stałe substancje pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego ulegające biodegradacji. Mogą one pochodzić z produktów, pozostałości lub odpadów z produkcji rolnej, leśnej oraz z gospodarstw domowych. Biomasa, będąc odpadem, jest również surowcem uznawanym za trzecie pod względem wielkości i dostępności źródło energii. Stosując odpowiednią technologię można z powodzeniem przetworzyć biomasę bezpośrednio w biopaliwo, biogaz, energię cieplną czy elektryczną [33-35]. Przetwarzanie biomasy jest jednak utrudnione ze względu na zróżnicowany skład, zawartość wilgoci oraz składników mineralnych w zależności od źródła pochodzenia.

Składnikami biomasy roślinnej są głównie celuloza, hemiceluloza oraz lignina, wchodzące w skład jej ścian komórkowych. Istotnym składnikiem są również substancje mineralne, ponieważ ich skład i zawartość wpływają na jakość otrzymanych produktów. Biomasa pochodząca od różnych gatunków roślin charakteryzuje się zatem znacznym zróżnicowaniem struktury oraz składu jakościowego i ilościowego [36, 37].

Konwersję biomasy można przeprowadzić metodami termochemicznymi lub biologicznymi [26]. *Konwersja termochemiczna* polegająca na termicznym rozkładzie biomasy, obejmuje procesy toryfikacji, pirolizy, hydrotermalnej karbonizacji lub upłynnienia, zgazowania i spalania:

- *toryfikacja* to proces konwersji biomasy bez dostępu powietrza w zakresie temperatur 200-300°C. Powolne ogrzewanie i krótki czas utrzymywania produktu w maksymalnej temperaturze (ok. 1 godz.) umożliwiają otrzymanie *biowęgla*, produktu o niskiej zawartości wilgoci i dużej zawartości pierwiastka węgla. W procesie powstają również produkty gazowe (H₂, CO, CO₂, lekkie węglowodory) oraz produkt ciekły będący mieszaniną lekkich związków organicznych, wody i lipidów [38]. Temperatura finalna procesu jest decydującym czynnikiem składu produktów końcowych, ponieważ zasadnicze składowe biomasy (celuloza, lignina i hemiceluloza) ulegają przemianom w różnych zakresach temperatur [39];
- *piroliza* polega na termicznej degradacji biomasy bez dostępu powietrza. W wyniku
 pirolizy powstaje biowęgiel, bioolej oraz biogaz. Wydajność, z jaką otrzymuje się
 poszczególne produkty zależy od rodzaju i składu surowca oraz od parametrów
 samego procesu i typu zastosowanego reaktora [40];

- *hydrotermalna karbonizacja i hydrotermalne upłynnianie* to procesy zachodzące z udziałem wody w atmosferze przegrzanej pary wodnej, zwykle w przedziale temperatur 180-260°C. W takich warunkach woda zmienia swoje właściwości i staje się również katalizatorem przebiegających reakcji [41];
- zgazowanie polegające na częściowym utlenianiu prekursora węglowego w warunkach ograniczonego dostępu tlenu i z wykorzystaniem ciepła. W procesie tym, przy kontrolowanym dopływie tlenu i w wysokiej temperaturze, surowiec odpadowy jest przetwarzany w produkty gazowe. Zgazowanie zachodzi w nieco wyższej temperaturze niż piroliza. W zależności od zastosowanej atmosfery, zgazowanie można prowadzić w zakresie temperatur 550–900°C (w atmosferze powietrza) lub 1000–1600°C (w obecności czystego tlenu, powietrza wzbogaconego tlenem lub pary wodnej) [42]. Głównym produktem, który powstaje w wyniku zgazowania jest gaz syntezowy, który można uzyskać z wydajnością około 500-2500 m³ na tonę surowca [43]. Otrzymuje się również niewielkie ilości biowęgla i substancji mineralnych oraz biooleju.
- *spalanie* to proces bezpośredniej konwersji biomasy, polegający na kontrolowanym spalaniu odpadów w atmosferze powietrza, w temperaturze powyżej 800°C. Wydajność procesu zależy od gęstości i składu wykorzystanych odpadów oraz zawartości wilgoci. Ze względu na znaczne zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych surowca (tu: odpadu), technologia ta wymaga precyzyjnego wyboru parametrów procesu, umożliwiając produkcję materiałów o potencjalnym wykorzystaniu w energetyce (paliwa stałe, ciekłe i gazowe) i branży chemicznej. Jest to stosunkowo niedroga możliwość pozyskiwania energii, jednakże w przypadku spalarni przemysłowych konieczność monitorowania oraz oczyszczania spalin niesie za sobą dodatkowe koszty. Stosując tę metodę można wytworzyć około 500–600 kWh energii elektrycznej na tonę odpadów [44, 45].

W przypadku konwersji biologicznej, dwie najczęściej stosowane metody to:

• *fermentacja beztlenowa*, która jest naturalnym procesem rozkładu materii organicznej przez mikroorganizmy beztlenowe. Głównymi produktami fermentacji beztlenowej są biogaz bogaty w metan (wydajność na poziomie 23–265 m³ na tonę odpadów) oraz poferment, który z powodzeniem może zastępować nawozy organiczne wykorzystywane do użyźniania gleby [46].

kompostowanie, polegające na tlenowym rozkładzie materii organicznej przez mikroorganizmy m.in. bakterie tlenowe. Głównymi produktami powstającymi w wyniku kompostowania są energia cieplna oraz kompost, który może być wykorzystany jako nawóz organiczny [47].

Intensywna produkcja materiałów odpadowych przyczynia się do poszukiwania tanich oraz ekologicznych metod ich ponownego zagospodarowania. Uwaga skupiona jest m. in. na materiałach organicznych, które obecnie znalazły szerokie zastosowanie, m.in. jako nawozy [48], czy dodatki do pasz dla zwierząt [49]. Innym sposobem ponownego wykorzystania odpadów organicznych lub biomasy jest przekształcenie ich w *biowęgle aktywne*. Dla producentów komercyjnych biowęgli aktywnych jednym z najważniejszych wyzwań jest obniżenie kosztów produkcji materiałów węglowych. Dlatego zastosowanie tanich surowców, takich jak materiały odpadowe o wysokiej zawartości węgla i niskiej zawartości związków nieorganicznych pozwala zminimalizować koszty wytwarzania, a tym samym po części rozwiązuje problemy z zalegającymi odpadami [50-53].

3. Charakterystyka materiałów węglowych

Materiały węglowe składają się głównie z węgla pierwiastkowego (C). Ze względu na konfigurację elektronową ($1s^2 2s^2 2p^2$) atomy węgla mają możliwość łączenia się zarówno z innymi pierwiastkami, jak i ze sobą. W zależności od typu hybrydyzacji atomów węgla, pierwiastek ten może tworzyć różne odmiany alotropowe, z czego trzy podstawowe to [54]:

- *diament*, będący sztywną i izotropową strukturą 3D, w której każdy atom węgla związany jest z czterema sąsiednimi atomami węgla wiązaniami σ, dzięki czemu powstaje struktura kubiczna oparta na hybrydyzacji sp³. Materiał ten charakteryzuje się najwyższą gęstością atomową spośród wszystkich ciał stałych. Ponadto jest najtwardszym materiałem (10 w skali Mohsa) o wysokiej przewodności cieplnej oraz temperaturze topnienia [54, 55];
- grafit o strukturze warstwowej, w której warstwy grafenu (pojedyncza płaszczyzna grafitu) są utworzone przez atomy węgla połączone wiązaniami σ i wiązaniami π z trzema sąsiednimi atomami węgla (hybrydyzacja sp²). Grafit charakteryzuje się wyższą przewodnością cieplną niż diament i dobrą przewodnością elektryczną [56];
- *fulereny*, które są strukturami trójwymiarowymi. Wiązania pomiędzy atomami węgla tworzą zamkniętą, pustą w środku bryłę, zawierającą 60 (C₆₀) lub więcej atomów węgla. Jest to możliwe dzięki rehybrydyzacji, w wyniku której powstaje typ hybrydyzacji sp^{2+ ε}, czyli forma pośrednia pomiędzy hybrydyzacją typu sp² a sp³ [54].

Większość materiałów węglowych wykazuje strukturę opartą na hybrydyzacji typu sp². W zależności od stopnia uporządkowania struktury krystalicznej, węgle oparte na alotropowej formie grafitu można podzielić na *węgle grafitowe*, charakteryzujące się strukturą uporządkowaną i *węgle niegrafitowe*, które charakteryzują się strukturą nieuporządkowaną. W przypadku węgli niegrafitowych można dokonać podziału na węgle, które łatwo ulegają grafityzacji oraz węgle, które ulegają grafityzacji jedynie w niewielkim stopniu [54,57]. W przypadku grafitu syntetycznego czy grafityzowanych włókien węglowych mikrostruktury mogą układać się w preferencyjnych kierunkach. Z kolei karbonizaty bądź węgle aktywne cechuje obecność mikrostruktur nieuporządkowanych. Tak duża różnorodność potencjalnych struktur umożliwia identyfikację wielu form materiałów węglowych. Wybrane typy struktur zostały schematyczne przedstawione na Rysunku 3 [54, 58].



Rysunek 3. Główne odmiany alotropowe węgla oraz wybrane typy materiałów węglowych [54, 58, 59].

Klasyfikacji materiałów węglowych można również dokonać w oparciu o odmienne właściwości fizykochemiczne uzyskane dzięki zastosowaniu wybranej metody preparatyki, tj. zróżnicowanych parametrów karbonizacji i/lub aktywacji czy doboru odpowiedniego prekursora. Biorąc pod uwagę wspomniane czynniki, wśród materiałów węglowych wyróżniamy:

karbonizat czyli produkt powstający podczas termicznego rozkładu prekursora organicznego w wysokiej temperaturze i w warunkach ograniczonej zawartości tlenu.
 W przypadku wykorzystania naturalnych materiałów organicznych (biomasy) otrzymany produkt nosi nazwę *biowęgla*. Takie materiały charakteryzują się słabo rozwiniętą strukturą porowatą, jednak dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi.

Mogą być wykorzystywane w wielu obszarach ochrony środowiska jak również stanowić doskonały prekursor do preparatyki efektywnych adsorbentów węglowych;

- biowęgle aktywne, otrzymywane w wyniku termicznego rozkładu i aktywacji roślinnych organicznych materiałów odpadowych (biomasy). Charakteryzują się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą i rozwiniętą strukturą porowatą;
- węgle aktywne, otrzymywane poprzez ogrzewanie materiałów węglowych w stosunkowo wysokiej temperaturze. Produkty te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, wynosząca nawet 3000 m²/g i bardzo dobrą zdolnością adsorpcyjną;
- *węgiel czarny*, termin ten jest stosowany w stosunku do różnorodnych form materii organicznej, które są otrzymywane w wyniku niepełnego spalania;
- *węgiel drzewny*, powstający jako produkt termicznego rozkładu drewna lub organicznych materiałów pokrewnych w temperaturze 450-500°C [60].

W ostatnich latach coraz większa uwaga skupiona jest na badaniach biowęgli, których właściwości i zastosowanie doskonale wpisują się w nurt poszukiwania efektywnych i proekologicznych adsorbentów. Mogą one być szeroko wykorzystywane w aspekcie ochrony środowiska, jak również do rozwiązywania problemów związanych z oczyszczaniem wód czy polepszaniem jakości gleby.

3.1. Otrzymywanie biowęgli

3.1.1. Dobór materiału wyjściowego

Spośród wszystkich dostępnych sorbentów materiały węglowe stanowią najpopularniejszy materiał, który jest stosowany w procesach usuwania zanieczyszczeń ze ścieków [61, 62]. Ich atrakcyjność, szczególnie z punktu widzenia zastosowania jako adsorbentów, wynika z rozbudowanej struktury porowatej, dużych wartości powierzchni właściwej oraz występowania licznych powierzchniowych grup funkcyjnych. Wysokie wartości powierzchni właściwej (S_{BET}) związane są z obecnością mikroporów (średnica poniżej 2 nm). Stosunkowo niewielki wkład wnoszą również mezo- (według klasyfikacji IUPAC o średnicy 2-50 nm) oraz makropory (o średnicy powyżej 50 nm), które tworzą sieć transportową wewnątrz drobin węgla.

Każdy materiał organiczny charakteryzujący się wysoką zawartością węgla pierwiastkowego może zostać wykorzystany do preparatyki biowęgli [54]. Przez długi czas do produkcji adsorbentów węglowych stosowano materiały organiczne cechujące się niewielkim stopniem zanieczyszczeń takie jak torf [63], węgiel brunatny [64]. Jednakże w ciągu ostatnich lat wzrosło zainteresowanie zastosowaniem różnego typu biomasy pochodzącej np. z gospodarstw domowych, rolnictwa czy też z gospodarki leśnej [65]. Biowęgle aktywne mogą być wytwarzane z różnych części roślin, tj. korzeni, kwiatów, pestek, łodyg, skórek owocowych, łusek oraz kory. Mogą to być *surowce drzewne* o dużej zawartości celulozy, hemicelulozy i ligniny oraz *surowce inne niż drzewne*, które oprócz celulozy, hemicelulozy i ligniny zawierają wodę, białka, węglowodory czy skrobię [66].

Dobór odpowiedniego materiału wyjściowego ma istotne znaczenie, ponieważ właściwości otrzymywanych materiałów węglowych, tj. struktura porowata czy ilość i rodzaj tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych, po części zależą od rodzaju i właściwości fizykochemicznych zastosowanego prekursora. W związku z tym, przy wyborze odpowiedniego surowca, brane są pod uwagę następujące kryteria [54]:

- możliwość otrzymania biowęgla aktywnego charakteryzującego się dobrymi zdolnościami adsorpcyjnymi, dużą gęstością i twardością;
- niewielka zawartość składników nieorganicznych materiały nieorganiczne cechuje struktura nieporowata, w związku z tym ich obecność zwykle ogranicza zdolności adsorpcyjne otrzymanego materiału;
- powszechny dostęp i niski koszt cena surowca wpływa na ostateczny koszt, dlatego ważna jest dostępność surowca, która zależy również od regionu oraz części świata [54, 66].

W zależności od dostępności danego surowca do produkcji biowęgli aktywnych wykorzystuje się np. łupiny orzecha kokosowego [67-69], łupiny orzecha włoskiego [70-73], skórkę pomarańczy i cytryny [74], pestki i stałe pozostałości po przetwarzaniu oliwek [75, 76], otręby pszenne [77], stałe odpady kawowe [52, 78-83] czy też pestki brzoskwiń [84]. Oprócz konwencjonalnych organicznych materiałów odpadowych pochodzenia roślinnego, do preparatyki wykorzystuje się niekonwencjonalne produkty odpadowe, takie jak np. opony [85], żywice jonowymienne [86] czy też tworzywa sztuczne zawierające PET (politereftalan etylenu) [87].

3.1.2. Karbonizacja/piroliza

Karbonizacja (piroliza) to termiczny rozkład surowców w atmosferze gazu obojętnego (najczęściej N₂). Podczas tego procesu dochodzi do usunięcia wilgoci i lotnych związków organicznych, czego skutkiem jest zwiększenie zawartości węgla związanego w formie materii stałej w biowęglu. Równocześnie następuje tworzenie pierwotnej struktury porów. Generalnie proces karbonizacji można podzielić na cztery podstawowe etapy (Tab. 1) [88].

Etap	Temperatura [°C]	Rodzaj reakcji	Zachodzący proces
1	\leq 200	endotermiczna	wstępne suszenie materiału wyjściowego w celu usunięcia wilgoci
2	170-300	endotermiczna	etap tzw. wstępnej karbonizacji: powstawanie cieczy pirolitycznych, smoły oraz gazów pirolitycznych
3	250-300	egzotermiczna	usuwanie cieczy pirolitycznych oraz smoły powstałych we wcześniejszym etapie; powstanie biowęgla
4	> 300	-	eliminacja substancji lotnych i składników niewęglowych; zwiększanie zawartości węgla związanego w powstałym biowęglu

Tabela 1	. Etapy procesu	karbonizacji [88].
I ubtiu I	• Eurpy procesu	

Biorąc pod uwagę sposób prowadzenia pirolizy tj. szybkość narostu temperatury i czas wygrzewania próbki w temperaturze można wyróżnić (Tab. 2) [89]:

- *pirolizę wolną* nazywaną również *konwencjonalną*, która jest prowadzona do temperatury 500°C z szybkością ogrzewania poniżej 10°C/min (często jest to zakres od 0,1°C/s do 2°C/s). Zastosowanie odpowiednich parametrów umożliwia zachodzenie wtórnych reakcji między składnikami lotnymi i powoduje powstawanie karbonizatu o wysokiej zawartości węgla i niewielkich ilości cieczy. Ten typ pirolizy jest wykorzystywany głównie do produkcji biowęgla, jednakże zakłady przemysłowe stosują go do uzyskiwania acetonu, metanolu i kwasu octowego [89-91];
- *pirolizę pośrednią*, która jest prowadzona w zakresie temperatur 400°C-500°C przy naroście temperatury w zakresie od 1°C/s do 1000°C/s. Czas przebywania surowca w temperaturze końcowej wynosi np. od ~ 5 do 10 min [89];
- *pirolizę szybką*, prowadzoną przy szybkim naroście temperatury (od 10°C/s do 200°C/s) z krótkim czasem wygrzewania próbki w temperaturze końcowej

(od 0,5 do 10 s, zazwyczaj <2 s). Piroliza szybka jest prowadzona w nieco wyższym zakresie temperatur (425°C-650°C), w porównaniu do pirolizy wolnej i pośredniej [90, 92];

pirolizę błyskawiczną, która polega na bardzo szybkim ogrzewaniu surowca (>1000°C/s, a niekiedy nawet 2500°C/s) do temperatury 900°C-1300°C. Wygrzewanie materiału w temperaturze końcowej trwa od 0,1 s do 0,5 s [92]. Jednakże aby uzyskać tak szybki narost temperatury oraz wymianę ciepła, rozmiar cząstek surowca (biomasy) musi być bardzo mały, zwykle około 105-250 μm [89].

	Typ pirolizy			
Parametr	wolna/ konwencjonalna	pośrednia	szybka	błyskawiczna
Temperatura procesu [°C]	≤500	400 - 500	425 - 650	650 - 1300
Szybkość narostu temperatury	>10°C/min (od 0,1 do 2°C/s)	od 1°C/s do 1000°C/s	>10-200 °C/s	>1000°C/s niekiedy 2500°C/s
Czas przebywania próbki w temperaturze końcowej	od kilku godzin do kilku dni	od ~ 5 do 10 min	0,5 – 10 s (zazwyczaj <2 s)	od 0,1 do 0,5 s
Produkt				
Stały – biowęgiel [%]	<35	~20	<12	<12
Ciekły – bioolej [%]	<30	~30	50 - 70	75 - 80
Gazowy – gaz syntezowy [%]	<35	~50	<13	<13

Tabela 2. Charakterystyka poszczególnych typów pirolizy [89, 90, 93].

Jak można zauważyć (Tab. 2), piroliza szybka oraz błyskawiczna pozwalają pozyskać przede wszystkim produkt ciekły (bioolej) z wydajnością odpowiednio 50 - 70% i 75 - 80%. Z kolei, głównym produktem pirolizy pośredniej jest gaz syntezowy otrzymywany z wydajnością ~50%. Najlepszą wydajność procesu w odniesieniu do pożądanego biowęgla uzyskuje się w procesie pirolizy konwencjonalnej.

3.1.3. Aktywacja

Produkty otrzymane podczas karbonizacji (tzw. pirolizaty lub karbonizaty), charakteryzują się słabo rozwiniętą strukturą porowatą oraz słabymi właściwościami adsorpcyjnymi. Aktywacja jest istotnym etapem, podczas którego dochodzi do rozwinięcia powierzchni. Proces ten można przeprowadzić stosując aktywację fizyczną, chemiczną lub poprzez połączenie dwóch wspomnianych metod [94, 95].

I. Aktywacja fizyczna

Aktywacja fizyczna, nazywana również aktywacją termiczną, zachodzi dwuetapowo [96]. *Pierwszy etap* obejmuje karbonizację surowca organicznego i przebiega w atmosferze obojętnej (N₂ lub argonu) w zakresie temperatur 300 – 800°C. Na tym etapie dochodzi do zerwania niestabilnych wiązań międzycząsteczkowych, uwolnienia części lotnych (gazy i smoła pirolityczna) z prekursora i powstania tzw. pierwotnej struktury porowatej. Otrzymany karbonizat wykazuje jednak niską zdolność adsorpcji, ponieważ część produktów ubocznych (głównie smoły) uwalnianych podczas rozkładu ulega repolimeryzacji i kondensacji na powierzchni materiału, wypełniając lub blokując powstałe pory [97]. W drugim etapie otrzymany wcześniej produkt jest aktywowany w zakresie temperatur 700 - 1000°C w obecności czynnika aktywującego (gazu utleniającego). Następuje częściowe zgazowanie karbonizatu, co prowadzi do rozwinięcia struktury porowatej i zwiększenia powierzchni właściwej. W początkowej fazie procesu aktywacji następuje eliminacja substancji smolistych, następnie zachodzi proces poszerzania istniejących porów oraz wykreowanie nowych. Jednakże wraz z wydłużeniem czasu aktywacji powierzchnia właściwa i objętość porów zmniejszają się. Ponadto długi czas aktywacji sprzyja rozszerzaniu się porów a nie ich pogłębianiu czy powstawaniu nowych. W efekcie otrzymuje się głównie materiały mezo- i makroporowate [97, 98].

Najczęściej stosowane czynniki aktywujące to: para wodna, ditlenek węgla, powietrze, tlen, lub mieszaniny tych gazów [96, 99].

W wyniku reakcji chemicznej węgla z tlenem powstają CO i CO₂ (reakcje 1,2):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -387 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = -226 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Obie reakcje przebiegają w sposób egzotermiczny. Ze względu na wysoką entalpię, bardzo trudno jest utrzymać stałą temperaturę w reaktorze. W związku z tym mogą również

zachodzić inne niekontrolowane procesy, takie jak np. samozapłon [54]. Co więcej tlen jest uważany za czynnik bardzo agresywny, dlatego wykorzystywanie go jako czynnika aktywującego nie jest procesem zalecanym. W konsekwencji aktywacja tlenem jest rzadko stosowana [57, 100].

Procesy aktywacji z udziałem pary wodnej lub ditlenku węgla mają charakter endotermiczny i zachodzą dopiero w zakresie temperatur 700 - 950°C [94]. Preferowanym procesem jest aktywacja przy wykorzystaniu CO₂ ze względu na jego niską reaktywność w wysokiej temperaturze, co znacznie ułatwia kontrolę procesu. Ponadto aktywacja CO₂ sprzyja powstawaniu mikroporów, natomiast aktywacja parą wodną powoduje ich rozszerzanie. Stąd biowęgle aktywne poddane pirolizie w obecności pary wodnej charakteryzują się mniejszą objętością mikroporów a większą objętością mezo- i makroporów [97, 101]. Równania 3-8 przedstawiają przebieg reakcji z udziałem pary wodnej i CO₂ [57, 66, 94, 100]:

 H_2O

$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	$\Delta H = +130 \text{ kJ/mol}$	(3)
$C+2H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$	$\Delta H = +77 \text{ kJ/mol}$	(4)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = -42 \text{ kJ/mol}$	(5)
$C+2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H = -86 \text{ kJ/mol}$	(6)
$2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$	$\Delta H = -9 \text{ kJ/mol}$	(7)

 CO_2

 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ $\Delta H = +159 \text{ kJ/mol}$ (8)

Ze względu na większe rozmiary cząsteczek CO₂ niż H₂O, dyfuzja CO₂ w kanałach porów biowęgla aktywnego zachodzi wolniej i utrudniony jest dostęp do mikroporów. W związku z tym szybkość aktywacji przy wykorzystaniu CO₂ jest mniejsza i mniej efektywna, ponieważ szybkość oddziaływania węgla z CO₂ w określonej temperaturze jest o 30% wolniejsza niż z parą wodną [57, 100, 102].

Aktywacja fizyczna jest stosunkowo proekologiczną metodą, ponieważ nie generuje dodatkowych zanieczyszczeń wtórnych do środowiska, przez co wpisuje się w nurt zasad *zielonej chemii*. Jednakże podstawowymi wadami tej metody są wysoka temperatura aktywacji, stosunkowo długi czas prowadzenia procesu, jak również otrzymywanie materiałów węglowych z niską wydajnością i charakteryzujących się małą powierzchnią właściwą [103].

II. Aktywacja chemiczna

Aktywacja chemiczna jest procesem jednoetapowym, w którym materiał wyjściowy jest impregnowany lub mieszany ze środkiem aktywującym. W tym przypadku karbonizacja i aktywacja materiału zachodzą równocześnie. Proces najczęściej prowadzi się w zakresie temperatur 450°C –850°C przy wykorzystaniu różnego typu czynników aktywujących:

- *kwasowe* np. H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, H₃PO₃;
- zasadowe np. NaOH, KOH;
- *obojętne* np. ZnCl₂, FeCl₃, CaCl₂, KMnO₄, MgCl₂, KCl [57, 103].

Czynniki aktywujące działają jako środki odwadniające, utleniające i porotwórcze. Wprowadzone do wnętrza cząstek prekursorów podczas etapu impregnacji spowalniają lub znacznie ograniczają uwalnianie substancji lotnych oraz ułatwiają tworzenie porów [104].

W przypadku aktywacji chemicznej często stosowanym czynnikiem aktywującym jest kwas fosforowy(V). Środek ten wspomaga przemianę pirolityczną materiału wyjściowego oraz uczestniczy w sieciowaniu struktury otrzymywanego biowęgla. Według Liou i Wu [105] mechanizm aktywacji materiału wyjściowego z wykorzystaniem H₃PO₄ zachodzi w trzech etapach. W początkowej fazie aktywacji następuje rozkład materii organicznej na półprodukty o mniejszej masie cząsteczkowej i uwolnienie substancji lotnych. Następnie zachodzi rozkład związków pośrednich, w wyniku czego powstają substancje smoliste i biowęgiel, charakteryzujący się słabo rozwiniętą strukturą porowatą. Pod wpływem temperatury dochodzi również do rozkładu cząsteczek H₃PO₄. W ostatnim etapie powstały P₂O₅ reaguje z materiałem węglowym, co w konsekwencji powoduje otwarcie lub poszerzenie porów [105].

Z kolei Li i wsp. [106] stwierdzili, że H₃PO₄ działa jak katalizator kwasowy, wspomagający reakcje rozszczepiania wiązań oraz jako reagent w tworzeniu wiązań poprzecznych w procesach cyklizacji i kondensacji. H₃PO₄ może również oddziaływać z materią organiczną w bioodpadach, tworząc mostki fosforanowe i polifosforanowe, które łączą i sieciują fragmenty polimerów. Ponadto niektóre z grup fosforanowych pozostają na powierzchni węgla po etapie odmywania. Poniżej przedstawiono możliwe mechanizmy aktywacji biowęgla w określonych zakresach temperatur (Reakcje 9-13) [106]:

• *zakres temperatury* 100°C - 400°C:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \tag{9}$$

$$3H_3PO_4 \rightarrow H_5P_3O_{10} + 2H_2O \tag{10}$$

$$nH_3PO_4 \rightarrow H_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n-1)H_2O$$
 (11)

Dochodzi do desorpcji wody i dehydratacji H_3PO_4 . W wyniku rozpadu grup funkcyjnych wydziela się CO_2 i CO.

• *zakres temperatury* 400°C - 700°C:

$$H_{n+2}P_nO_{3n+1} \to P_4O_{10} + H_2O$$
 (12)

$$P_4O_{10} + 2C \rightarrow P_4O_6 + 2CO_2$$
 (13)

W wyniku dehydratacji H_3PO_4 wydziela się H_2O a powstały P_4O_{10} , który jest silnym utleniaczem, reaguje z węglem tworząc nowe i poszerzając istniejące pory. Równocześnie uwalniany jest CO_2 natomiast w wyniku rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych powstaje CO.

• *zakres temperatury* 400°C - 700°C:

$$P_4O_{10}/P_4O_6 + CH_x \rightarrow PH_3 + CO_2/CO$$
(14)

W ostatnim etapie aktywacji powstaje PH₃, bardzo intensywnie wzrastają ilości CO₂ i CO uwalnianego w wyniku reakcji i rozpadu grup funkcyjnych [106]. Wszystkie te procesy zachodzą na etapie pirolizy materiału organicznego.

Podstawową zaletą aktywacji chemicznej jest stosunkowo niska temperatura, krótki czas prowadzenia procesu oraz możliwość otrzymania materiałów węglowych o dużej powierzchni właściwej z wysoką wydajnością. Jednakże po procesie aktywacji niezbędny jest etap odmywania otrzymanych materiałów, który niekiedy jest bardzo długotrwały [99, 103].

III. Aktywacja fizycznochemiczna

Aktywacja fizycznochemiczna to połączenie procesów fizycznych i chemicznych, polegające na chemicznej impregnacji prekursorów węgla środkami aktywującymi, po której następuje etap aktywacji fizycznej w atmosferze gazu utleniającego. Zaletą aktywacji fizycznochemicznej jest możliwość kontroli właściwości strukturalnych i modyfikacja powierzchni. Wadą tego procesu jest nadmierne zużycie energii, które ogranicza jej zastosowanie w przemyśle na dużą skalę [103].

4. Zastosowanie biowęgli aktywnych w ochronie środowiska

Biowęgiel i możliwości jego wykorzystania stanowią odpowiedź na problemy ochrony środowiska wynikające z postępującej degradacji gleb, negatywnych skutków zmian klimatycznych, gospodarki energetycznej oraz gospodarki odpadami w zgodzie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Biowęgle mogą być wykorzystane jako (1) substraty do produkcji biopaliw lub bezpośrednio jako biopaliwo [107]; (2) nawozy do poprawy jakości gleb [108]; (3) efektywne sorbenty do wychwytu toksycznych zanieczyszczeń z gleb i środowiska wodnego [109]; (4) prekursory do otrzymywania efektywnych adsorbentów węglowych [110]; (5) elektrody stosowane w superkondensatorach [111]; (6) katalizatory [112].

Jednym z najważniejszych zastosowań biowegli jest możliwość ich wykorzystania jako paliwa odnawialnego. Podczas pirolizy biomasy dochodzi do wytworzenia energii odnawialnej oraz generowania paliw gazowych i ciekłych, które mogą być następnie wykorzystane w procesach produkcji energii. Duże zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią odpady biodegradowalne. Odpady zwierzęce, organiczna frakcja odpadów komunalnych, biomasa roślinna z przetwórstwa spożywczego oraz rolnictwa mogą przyczyniać się do zanieczyszczania wód powierzchniowych i gruntowych. Dlatego ważne jest odpowiednie gospodarowanie tymi odpadami, co w rezultacie umożliwi zmniejszenie ich ilości oraz zredukowanie negatywnych skutków środowiskowych. Tego typu odpady często wykorzystywane są do produkcji bioenergii w procesach pirolizy [113]. Powstający biowegiel jest zatem paliwem czystym ekologicznie z uwagi na fakt, że piroliza biomasy jest procesem prawie bezdymnym, a do atmosfery zostaje uwolnionych znacznie mniej szkodliwych pierwiastków w porównaniu z paliwami kopalnianymi [114]. Ponadto emisja uwalnianych do atmosfery gazów cieplarnianych jest ograniczona, ponieważ w trakcie spalania biomasy ilość uwolnionego do atmosfery CO₂ jest prawie równoważna z ilością pobranego przez roślinę ditlenku węgla w trakcie fotosyntezy [60]. "Zielona energia" powstająca w procesie pirolizy może w przyszłości odegrać główną rolę w zabezpieczeniu dostaw bioenergii zaspokajając przy tym globalny popyt na energię [113].

Materiały biowęglowe znalazły również zastosowanie w użyźnianiu gleb ubogich w składniki odżywcze. Ze względu na znaczną zawartość mikro- i makroelementów stanowią one bogate źródło składników istotnych dla wzrostu roślin. Zapewniają poprawę żyzności i pojemności wodnej gleby. Co więcej, zastosowanie biowęgla umożliwia zwiększenie pH gleby i jej dostosowanie pod daną uprawę roślinną. Duża pojemność jonowymienna

niektórych materiałów węglowych umożliwia akumulację oraz wymianę składników odżywczych w glebie. Jednak rewitalizacja gleb nie stanowi jedynej zalety stosowania materiałów biowęglowych. Biowęgle z powodzeniem mogą być stosowane w remediacji zanieczyszczonej gleby, w celu usunięcia z niej m.in. toksycznych substancji organicznych oraz metali ciężkich. Zachodzące procesy sorpcyjne odpowiadają za wiązanie zanieczyszczeń na powierzchni biowęgli [114].

Coraz częściej biowęgle wykorzystywane są w procesach usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych, w tym farmaceutyków i związków barwnych ze ścieków. Właściwości sorpcyjne biowęgli mogą być kreowane poprzez dobór odpowiednich warunków pirolizy, przez co stanowią tańszy zamiennik komercyjnych węgli aktywnych, powszechnie wykorzystywanych w adsorpcyjnych procesach oczyszczania ścieków, zarówno komunalnych, jak i przemysłowych [115].

Adsorpcja zanieczyszczeń na biowęglu aktywnym stanowi doskonałą alternatywę dla innych, kosztownych metod oczyszczania ścieków [61, 62]. Jednym z głównych zanieczyszczeń występujących w ściekach są barwniki. Wiele z nich wykazuje działanie rakotwórcze, mutagenne lub teratogenne [116], dlatego niezbędne jest stosowanie skutecznych metod ich usuwania ze ścieków oraz zbiorników wodnych. Ogromny problem stanowią również antybiotyki i farmaceutyki obecne w ściekach komunalnych. Dlatego duże nadzieje pokładane są w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych z wykorzystaniem biowęgli.

4.1. Procesy adsorpcyjne

Procesy adsorpcyjne są szeroko wykorzystywane w procesach oczyszczania zanieczyszczonych zbiorników wodnych i ścieków. Są one skuteczne, ekonomiczne, mało skomplikowane i nie powodują powstawania zanieczyszczeń wtórnych [117]. Adsorpcja dotyczy gromadzenia substancji na granicy faz: ciecz-ciało stałe lub gaz-ciało stałe [118]. Ze względu na rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych, które zachodzą podczas procesu, wyróżnia się dwa typy adsorpcji:

• *adsorpcja fizyczna* – spowodowna siłami oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy adsorbentem a adsorbatem, np. wiązania wodorowe, siły van der Waals'a, oddziaływania dipol – dipol lub oddziaływania $\pi - \pi$ [119];

 adsorpcja chemiczna - zwana chemisorpcją, związana z udziałem w procesie elektronów, które pochodzą od adsorbentu i adsorbatu oraz tworzeniem między nimi wiązania chemicznego. Chemisorpcja charakteryzuje się wydzielaniem dużej ilości ciepła, a sam proces jest zasadniczo nieodwracalny [117].

W przypadku adsorpcji z fazy gazowej głównym parametrem, który ją opisuje jest prężność pary substancji sorbowanej. Adsorpcja z roztworów wodnych jest procesem bardziej skomplikowanym, a o końcowym efekcie procesu decyduje wiele czynników wpływających na jego wydajność oraz efektywność, w tym [120]:

- 1. pH roztworu;
- 2. początkowe stężenie barwnika;
- 3. ilość zastosowanego adsorbentu;
- 4. temperaturę.

4.1.1. pH roztworu

Jednym z najważniejszych czynników determinujących efektywność procesu adsorpcji jest pH roztworu. Związane jest to z faktem, iż zmiana pH prowadzi do zmiany stopnia jonizacji adsorbowanych cząsteczek, jak również dochodzi do zmian właściwości powierzchniowych adsorbentu [121]. W roztworze o wysokim pH maleje ładunek dodatni na granicy faz adsorbent-roztwór, a powierzchnia adsorbentu staje się naładowana ujemnie [122]. W efekcie tego ma miejsce zwiększenie adsorpcji adsorbatu o charakterze kationowym, natomiast adsorpcja form anionowych ulega osłabieniu. Odwrotna zależność ma miejsce w roztworze charakteryzującym się niskim pH. W tym przypadku ładunek dodatni na granicy faz adsorbent-roztwór wzrasta, przy czym powierzchnia adsorbentu staje się naładowana dodatnio. Dochodzi do wzrostu adsorpcji form anionowych oraz ograniczenia adsorpcji form kationowych adsorbatu [122].

Istotnym czynnikiem determinującym zdolności adsorpcyjne materiału jest również rodzaj i ilość powierzchniowych grup funkcyjnych oraz punkt ładunku zerowego (pH_{pzc}) czyli wartość pH, przy którym ładunek powierzchniowy adsorbentu jest równy zero [123]. Wartość ta umożliwia ilościowe określanie właściwości elektrokinetycznych powierzchni. Wartość pH jest stosowana do opisu punktu ładunku zerowego powierzchni tylko w przypadku układów, w których jonami determinującymi potencjał są jony H⁺/OH⁻. W przypadku adsorbentów otrzymanych z biomasy adsorpcja kationowego barwnika jest skuteczniejsza, gdy pH > pH_{pzc}

ze względu na występowanie powierzchniowych grup funkcyjnych, w tym OH⁻. W przypadku barwnika anionowego proces adsorpcji przebiega korzystniej, jeżeli $pH < pH_{pzc} z$ uwagi na dodatnie naładowaną powierzchnię [123].

4.1.2. Początkowe stężenie barwnika

Wpływ początkowego stężenia barwnika jest bezpośrednio powiązany z dostępnością miejsc adsorpcyjnych znajdujących się na powierzchni adsorbentu. Stopień odbarwienia roztworu zmniejsza się wraz ze wzrostem początkowego stężenia roztworu, co może być efektem blokowania miejsc adsorpcji na powierzchni adsorbentu przez cząsteczki adsorbatu. Im większe jest stężenie początkowe substancji adsorbowanej, tym lepszy jest transfer masy z roztworu charakteryzującego się wysokim początkowym stężeniem barwnika [124].

4.1.3. Temperatura

Temperatura jest głównym wskaźnikiem, który określa czy dany proces jest egzo- lub endotermiczny. Adsorpcja jest procesem endotermicznym w przypadku, gdy wielkość adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury [120]. Wzrost temperatury może wpłynąć na zmniejszenie oddziaływań adsorpcyjnych pomiędzy cząsteczkami barwnika a powierzchniowymi miejscami aktywnymi adsorbentu, co prowadzi do obniżenia wielkości adsorpcji [120, 123].

4.1.4. Ilość adsorbentu

Zazwyczaj stopień usuwania barwnika z roztworu zwiększa się wraz ze wzrostem ilości stosowanego adsorbentu, co związane jest ze wzrostem ilości miejsc sorpcyjnych znajdujących się na powierzchni adsorbentu [120]. Badanie wpływu dawki stosowanego adsorbentu jest niezwykle ważne, ponieważ pozwala określić jego skuteczność i zdolność adsorbowania danego barwnika. Pozwala także ustalić minimalną ilość adsorbentu, która jest niezbędna do usunięcia barwnika [120, 123].

4.2. Procesy katalityczne

Biowęgle aktywne z powodzeniem stosowane są jako katalizatory bądź nośniki katalizatorów w reakcjach zachodzących w fazie ciekłej i gazowej, ze względu na ich dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Ponadto, charakteryzują się specyficzną budową chemiczną powierzchni, jak również właściwościami kwasowo-zasadowymi, umożliwiającymi

inicjowanie interakcji metal - nośnik, co znacznie zwiększa aktywność układu katalitycznego [125]. Powszechnym zabiegiem jest immobilizowanie fotokatalitycznie aktywnych nanocząstek w porowatym bioweglu, który jest aktywny powierzchniowo oraz stabilny strukturalnie. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie nowych nanokompozytów, które łacza w sobie zalety materiałów weglowych jak i katalizatorów. Stwarza to możliwość zarówno adsorpcji jak i utleniania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Dzięki wprowadzeniu nanocząstek w strukturę biowęgla możliwe jest rozwinięcie jego powierzchni, jak również zwiększenie stabilności termicznej oraz pojemności kationowymiennej. Co więcej, wprowadzone nanocząstki mogą pełnić rolę dodatkowych centrów adsorpcyjnych oraz katalitycznych [126, 127]. Dlatego nanokompozyty biowęglowe coraz częściej pełnią rolę katalizatorów w zaawansowanych procesach utleniania (ang. advanced oxidation processes, AOPs), których celem jest wytworzenie wolnych rodników będących silnymi utleniaczami, odpowiedzialnych za strukturalną degradację zanieczyszczeń [128]. Do zaawansowanych metod utleniania zaliczana jest m.in. fotokataliza heterogeniczna, czyli inicjowany światłem proces utleniania, w którym fotokatalizator i środowisko reakcji występują w różnych stanach skupienia, np. zachodzi reakcja pomiędzy fotokatalizatorem w formie stałej a fazą ciekłą lub gazową. Proces ten obejmuje pięć niezależnych etapów:

- 1) przeniesienie reagentów z fazy ciekłej na powierzchnię fotokatalizatora;
- 2) adsorpcja co najmniej jednego z reagentów;
- 3) reakcja w fazie zaadsorbowanej;
- 4) desorpcja produktów;
- 5) usunięcie produktów [129].

Fotokataliza heterogeniczna umożliwia przeprowadzenie częściowej lub całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń znajdujących się w fazie ciekłej bądź gazowej. Degradacja fotokatalityczna zwykle odnosi się do fotokatalitycznego utleniania bądź fotomineralizacji, głównie do CO_2 , H_2O , NO_3^- , PO_4^{3-} i halogenków [130].

5. Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza możliwości wykorzystania różnych typów biomasy jako prekursorów do otrzymania biowęgli o rozwiniętej powierzchni i porowatości, charakteryzujących się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi lub fotokatalitycznymi. Zagadnienia te realizowano poprzez następujące cele pośrednie:

- I) dobór odpowiedniego prekursora do preparatyki biowęgli aktywnych. W tym celu wykorzystano organiczne materiały odpadowe o dużej zawartości pierwiastka węgla (C), pochodzące z rolnictwa (otręby pszenne), gospodarki leśnej (szyszki świerkowe ze świerka pospolitego Picea abies) oraz organicznej frakcji odpadów komunalnych (stałe odpady kawowe);
- *II*) optymalizację warunków procesu pirolizy oraz aktywacji w celu otrzymania materiałów, o jak najlepiej rozwiniętej powierzchni i strukturze porowatej. W badaniach zastosowano zróżnicowane programy temperaturowe procesu pirolizy poprzez wprowadzenie izotermicznych etapów pośrednich w wybranych temperaturach. W przypadku stałych odpadów kawowych zastosowano aktywację chemiczną kwasem fosforowym(V), natomiast w przypadku otrąb pszennych oraz szyszek świerkowych aktywację fizyczną. Jako czynniki aktywujące wykorzystano CO₂ i H₂O.
- III) zastosowanie dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego w przypadku wybranych materiałów (biowęgli aktywnych otrzymanych z otrąb pszennych i szyszek świerkowych) w celu lepszego rozwinięcia struktury porowatej i modyfikację aktywności powierzchni wskutek zmian ilości powierzchniowych grup funkcyjnych;
- IV) charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów węglowych;
- V) ocenę stabilności termicznej materiałów wyjściowych i biowęgli z wykorzystaniem metod analizy termicznej (TG/DTG/DTA);
- VI) analizę heterogeniczności energetycznej powierzchni materiałów otrzymanych ze stałych odpadów kawowych z wykorzystaniem metod termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC;
- VII) ocenę możliwości wykorzystania biowęgli o optymalnych parametrach strukturalnych w procesach adsorpcji z wykorzystaniem błękitu metylenowego jako modelowego zanieczyszczenia;
- *VIII*) ocenę możliwości wykorzystania wybranych biowęgli w procesie heterogenicznej fotokatalizy w obszarze światła widzialnego w odniesieniu do antybiotyku bakteriostatycznego sulfametoksazolu.

II. Część eksperymentalna

6. Materiały wyjściowe i odczynniki

6.1. Materiały wyjściowe

Prekursorami wykorzystanymi do preparatyki biowęgli aktywnych były następujące organiczne materiały odpadowe:

- stałe odpady kawowe zużyte ziarna kawy Arabica zebrane w gospodarstwach domowych;
- otręby pszenne zebrane w gospodarstwie domowym w miejscowości Mikulice, w gminie Gać, województwo podkarpackie. Materiał pochodził z jednego przemiału ziarna pszenicy;
- szyszki świerkowe pochodzące ze świerka pospolitego (*Picea abies*) zebrane w lesie wiejskim w miejscowości Manasterz, w gminie Jawornik Polski, województwo podkarpackie.

6.2. Odczynniki

Do badań wykorzystano odczynniki i związki chemiczne przedstawione w Tabeli 3.

. .

Nazwa odczynnika	Wzór sumaryczny	Producent	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]
Kwas fosforowy(V) (cz.d.a.) 85% ; d=1,71 g/cm ³	H_3PO_4	POCh, Gliwice	7664-38-2	98,00
Metanol (cz.d.a.)	CH ₃ OH	Merck	67-56-1	32,04
Kwas azotowy(V) (cz.d.a.) 65% ; d=1,4 g/cm ³	7) (cz.d.a.) HNO ₃ AnalaR NORMAPUR		7697-37-2MW	63,01
Azotan(V) bizmutu(III) pentahydrat (cz.d.a.)	Bi(NO ₃) ₃ -5H ₂ O	Sigma-Aldrich	10035-06-0	485,07
Monowanadan amonu (cz.d.a.)	NH ₄ VO ₃	Merck	7803-55-6	116,98
Alkohol etylowy (cz.d.a.); 96%	C ₂ H ₅ OH	Stanlab	64-17-5	46,07
Kwas chlorowodorowy (cz.d.a.); $d=1,2$ g/cm ³	HCl	POCh, Gliwice	7647-01-0	36,46
Wodorotlenek sodu (cz.d.a.)	NaOH	POCh, Gliwice	1310-73-2	40,00
Węglan disodu (cz.d.a.)	Na ₂ CO ₃	POCh, Gliwice	497-19-8	105,99

Tabela 3. Zastosowane odczynniki i związki chemiczne.

Wodorowęglan sodu (cz.d.a.)	NaHCO ₃	POCh, Gliwice	144-55-8	84,01
Chlorek sodu	NaCl	Panreac	7647-14-5	58,44
Błękit metylenowy; λ_{max} = 663 - 667 nm; C.I. 52015	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	CHEMPUR, Polska	61-73-4	319,86
Sulfametoksazol $\lambda_{max} = 264 \text{ nm}$	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	Sigma-Aldrich	723-46-6	253,28

7. Preparatyka biowęgli aktywnych

7.1. Stałe odpady kawowe

7.1.1. Wstępne przygotowanie odpadów kawowych

Zebrany materiał przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia zanieczyszczeń pochodzących z różnych procesów parzenia kawy (dodatek mleka, śmietanki, cukru) oraz pyłu. Odpad suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny a następnie przesiano przez sita w celu ujednolicenia rozmiaru ziaren kawy (K). W badaniach wykorzystano frakcję 1-2 mm.

7.1.2. Impregnacja odpadów kawowych

Zużyte ziarna kawy zaimpregnowano kwasem fosforowym(V) (85%; d=1,71 g/cm³) stosując następujące stosunki impregnacji: 1; 1,5 oraz 2. Stopień impregnacji (*I*) określono na podstawie równania (15):

$$I = \frac{m_{kwasu}}{m_{prekursora}} [g/g]$$
(15)

gdzie: m_{kwasu} – masa H_3PO_4 wyznaczona na podstawie gęstości [g], $m_{prekursora}$ – masa prekursora (wysuszone, zużyte ziarna kawy) [g].

W celu impregnacji w zlewkach umieszczono po 100 g materiału wyjściowego. Przygotowano roztwory zawierające odpowiednią zawartość H_3PO_4 (V = 150 cm³ lub 350 cm³, procedura K1 i K2) i dodano je do odważonego materiału. Otrzymane zawiesiny poddano działaniu ultradźwięków (3 cykle po 10 minut, 10-minutowa przerwa pomiędzy cyklami), aby umożliwić efektywne wniknięcie czynnika aktywującego do wnętrza ziaren. Następnie zlewki umieszczono na wytrząsarce (30°C, 24 h, 60 obr/min). Po 24 godzinach impregnacji część materiału przepłukano niewielką ilością wody redestylowanej (400 cm³) w celu usunięcia nadmiaru kwasu z przestrzeni międzyziarnowych (procedury: K1, K2, K3-N₂, K3-CO₂).W przypadku pozostałej części materiału nadmiar kwasu znajdujący się w przestrzeniach międzyziarnowych pozostawiono (procedury K1-nad i K4-nad). Zaimpregnowane materiały suszono w temperaturze 100°C przez 12 godzin. Schemat przygotowania materiałów przed procesem pirolizy przedstawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat impregnacji i pirolizy stałych odpadów z kawy.

7.1.3. Karbonizacja i aktywacja odpadów kawowych

Karbonizację prowadzono zgodnie z programami temperaturowymi przedstawionymi w Tabeli 4. Proces prowadzono w obojętnej atmosferze azotu (150 cm³/min). W przypadku procedury 3-CO₂ (K3-CO₂), na etapie wygrzewania próbki w temperaturze końcowej (800°C) wprowadzono CO₂ (100 cm³/min), jako dodatkowy czynnik aktywujący. Zastosowano pirolizę wieloetapową poprzez wprowadzenie pośrednich etapów izotermicznych w wybranych temperaturach, ponieważ koniecznym było spowolnienie procesu karbonizacji ze względu na powstawanie znacznych ilości produktów ubocznych. Otrzymane materiały po procesie pirolizy odmywano gorącą wodą destylowaną (T = 90°C) do uzyskania pH o wartości 7. Następnie próbki suszono w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C przez 12 godzin.

Procedura	Schemat procesu pirolizy	Oznaczenie próbki
K1	800°C 3h N ₂	• AC-1,5 _{K1}
	N ₂ 10°C/min N ₂	• AC- 2_{K1}
K1-nad	20°C/	• AC-1 _{K1-nad}
	układu	• AC-1,5 _{K1-nad}
K2	$\begin{array}{c c} 800^{\circ}C & 3h & N_{2} \\ 400^{\circ}C & 1h & N_{2} \\ \hline 10^{\circ}C/min \\ 20^{\circ}C & chłodzenie \\ układu \end{array}$	 AC-1,5_{K2} AC-2_{K2}
K3-N ₂	$\begin{array}{c cccc} & 800^{\circ}\text{C} & \frac{3h}{N_2} \\ & 400^{\circ}\text{C} & \frac{1h}{N_2} & \frac{10^{\circ}\text{C/min}}{10^{\circ}\text{C/min}} \\ & & N_2 \\ & 20^{\circ}\text{C} & & \text{chłodzenie} \\ & & & \text{układu} \end{array}$	 AC-1,5_{K3-N2} AC-2_{K3-N2}
K3-CO ₂	$\begin{array}{c c} 800^{\circ}C & 3h & N_{2} + CO_{2} \\ 400^{\circ}C & 1h & N_{2} \\ 10^{\circ}C/min \\ 20^{\circ}C & chlodzeni \\ układu \end{array}$	 AC-1,5_{K3-CO2} AC-2_{K3-CO2}
K4-nad	$\begin{array}{c c} & 800^{\circ}C & \underline{3h \ N_2} \\ & 400^{\circ}C & \underline{1h \ N_2} \\ & 5^{\circ}C/min \\ & 100^{\circ}C & \underline{5h \ N_2} \\ & 100^{\circ}C & \underline{5h \ N_2} \\ & 2^{\circ}C/min \\ & 20^{\circ}C & \\ & chlodzeni \\ & układu \end{array}$	 AC-1,5_{K4-nad} AC-2_{K4-nad}

Tabela 4. Warunki karbonizacji i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z odpadów kawowych (K).

Oznaczenia otrzymanych materiałów są następujące:

- liczba w nazwie próbki oznacza stopień impregnacji (I), tj. 1; 1,5; 2;

- numer indeksu dolnego oznacza numer procedury, tj. K1; K1-nad; K2; K3-N₂; K3-CO₂; K4-nad. Na przykład: próbka AC-1,5_{K1} to materiał otrzymany z odpadów kawy (**K**) zaimpregnowanych w stosunku impregnacji I = 1,5 według procedury **K1**.

7.2. Otręby pszenne

7.2.1. Wstępne przygotowanie otrąb pszennych

Do badań wykorzystano otręby pszenne o frakcji powyżej 1 mm. Były one wstępnie przesiane i suszone w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

7.2.2. Karbonizacja i aktywacja otrąb pszennych

Karbonizację i aktywację wyjściowych otrąb pszennych prowadzono w atmosferze CO₂ przy szybkości przepływu gazu 100 cm³/min. W przypadku procedury O1-OX w temperaturze 800°C do układu wprowadzono przegrzaną parę wodną (szybkość przepływu 0,6 cm³/min) jako dodatkowy czynnik modyfikujący. Zastosowane warunki pirolizy i nazwy otrzymanych biowęgli przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Warunki pirolizy i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z otrąb pszennych (O).

Procedura	Schemat	Oznaczenie
IIoccuuru	procesu pirolizy	próbki
01	800°C 3h CO2 400°C 1h CO2 10°C/min 20°C chlodzenie układu	AC-01
O1-OX	$\begin{array}{c} 800^{\circ}\text{C} \frac{3\text{h} \text{CO}_2}{10^{\circ}\text{C/min}} \\ 400^{\circ}\text{C} \frac{1\text{h} \text{CO}_2}{10^{\circ}\text{C/min}} \\ \text{CO}_2 \\ 20^{\circ}\text{C} \\ \text{chlodzenie} \\ \text{układu} \end{array}$	AC-01-0X
02	800°C 3h CO ₂ 400°C 2h CO ₂ 400°C 2h CO ₂ 10°C/min 20°C chłodzenie układu	AC-02

7.2.3. Modyfikacja hydrotermalna biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych wspomagana energią promieniowania mikrofalowego

Otrzymane biowęgle poddano modyfikacji hydrotermalnej wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego, prowadzonej w reaktorze mikrofalowym (Nano 2000; Plazmatronika, Polska) przez 60 minut przy 100% mocy reaktora w zakresie ciśnień 47-50 atmosfer. Naważkę próbki (3 g) znajdującą się w naczyniu kwarcowym umieszczano w teflonowej gilzie zawierającej wodę redestylowaną ($V = 25 \text{ cm}^3$) stosowaną jako czynnik modyfikujący.

Otrzymane materiały oznaczono:

- AC-O1_{MKF};
- AC-01-OX_{MKF};
- AC-O2_{MKF}.

7.3. Szyszki świerkowe

7.3.1. Wstępne przygotowanie szyszek świerkowych

Materiał wyjściowy wstępnie rozdrobniono. Do otrzymania biowęgli aktywnych wykorzystano tylko łuski, które przemyto pod bieżącą wodą, aby usunąć zanieczyszczenia (pył, kurz, ziemia oraz piasek), a następnie wodą destylowaną. Przygotowany odpad suszono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin, a później w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Wysuszony materiał rozdrobniono mechanicznie i przesiano, a do badań wybrano frakcję w zakresie 1-2 mm.

7.3.2. Karbonizacja i aktywacja szyszek świerkowych

Warunki procesu karbonizacji i aktywacji szyszek świerkowych oraz nazwy otrzymanych materiałów zawarto w Tabeli 6. Biowęgle aktywne oznaczone jako AC-S1 oraz AC-S5 zostały wybrane do syntezy fotokatalizatorów jako nośnik dla nanocząstek wanadanu bizmutu (BiVO₄). Podczas wyboru wzięto pod uwagę zbliżone parametry strukturalne oraz zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych.

Procedura	Schemat procesu pirolizy	Oznaczenie próbki
S1	800°C 2h CO2 CO2 10°C/min 20°C chłodzenie	AC-S1
S2	400°C 1h CO ₂ 400°C 1h CO ₂ 20°C 10°C/min 20°C chłodzen układu	AC-S2
\$3	$\begin{array}{c} 800^{\circ}\text{C} \frac{2h \ \text{CO}_2}{10^{\circ}\text{C/min}} + \frac{\text{para}}{\text{wodna}} \\ 400^{\circ}\text{C} \frac{1h \ \text{CO}_2}{10^{\circ}\text{C/min}} \\ \text{CO}_2 10^{\circ}\text{C/min} \\ 20^{\circ}\text{C} \text{chlodzeni} \\ \text{ukladu} \end{array}$	AC-S3
S4	$\begin{array}{c} & \text{para} \\ 800^{\circ}\text{C} & \frac{1\text{h CO}_2}{10^{\circ}\text{C/min}} \\ & \text{cO}_2 \\ & \text{cO}_2 \\ & 20^{\circ}\text{C} \end{array} \begin{array}{c} & \text{para} \\ & \text{wodna} \\ & \text{cO}_2 \\ & \text{chlodzen} \\ & \text{chlodzen} \\ & \text{ukladu} \end{array}$	AC-S4
S5	800°C 2h CO2 N2 10°C/min 20°C chłodzeni układu	AC-S5 e
S6	800°C 2h N2 + para wodna N2 10°C/min N2 20°C chłodzenie układu	AC-S6

Tabela 6. Warunki pirolizy i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych (S).

7.3.3. Modyfikacja hydrotermalna biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych wspomagana energią promieniowania mikrofalowego

Biowęgle aktywne otrzymane w procesie pirolizy poddano dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej. Modyfikację prowadzono przez 60 minut przy 100% mocy reaktora. W celu optymalizacji warunków procesu modyfikację wybranego materiału (AC-S1) prowadzono w zakresie ciśnień 47-50 atmosfer oraz 77-80 atmosfer (próbki oznaczone jako AC-S1_{MKF47-50} i AC-S1_{MKF77-80}). Ze względu na efektywniejsze rozwinięcie powierzchni materiałów podczas procesu prowadzonego w zakresie 77-80 atmosfer, te warunki wybrano jako stałe dla wszystkich dalszych procesów. Metodykę badań opisano w podrozdziale *7.2.2.* Materiały otrzymane w wyniku modyfikacji hydrotermalnej oznaczono dodatkowym indeksem "MKF", np. AC-S2_{MKF} to biowęgiel otrzymany z szyszek zgodnie z procedurą S2 po modyfikacji hydrotermalnej w zakresie ciśnień 77-80 atmosfer.

8. Synteza fotokatalizatorów na bazie biowęgli aktywnych i wanadanu bizmutu

8.1. Synteza wanadanu bizmutu - BiVO₄

W celu syntezy wanadanu bizmutu sporządzono dwa rozwory:

- *roztwór A* w 1M roztworze HNO₃ (V = 20 cm³) rozpuszczono 0,4875 g Bi(NO₃)₃·5H₂O (1mmol);
- roztwór B w 0,5M roztworze NaOH (V = 20 cm³) rozpuszczono 0,1171 g NH₄VO₃ (1 mmol).

Roztwory umieszczono w łaźni ultradźwiękowej (10 minut) a następnie na mieszadle magnetycznym (24°C, 10 minut). Po tym czasie roztwór zawierający wanadan amonu (*roztwór B*) dodano do roztworu zawierającego azotan bizmutu (*roztwór A*). Otrzymaną zawiesinę mieszano przez 5 minut doprowadzając pH do wartości ~2 przez dodatek 3M roztworu NaOH. Syntezę hydrotermalną prowadzono w autoklawie hydrotermalnym (Parr Instrument Company, USA) w temperaturze 140°C przez 12 godzin. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej końcowy produkt przemywano kilkukrotnie wodą destylowaną oraz etanolem. Nanocząstki wanadanu bizmutu odzyskano z zawiesiny poprzez odwirowanie przy prędkości 5000 obr/min i suszono w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C przez 12 godzin.

8.2. Synteza fotokatalizatorów

Do syntezy fotokatalizatorów na bazie biowęgli aktywnych AC-S1 i AC-S5 otrzymanych z szyszek świerkowych z dodatkiem wanadanu bizmutu zastosowano dwie metody: impregnację na mokro oraz syntezę hydrotermalną.

8.2.1. Impregnacja na mokro (ang. wet impregnation)

Fotokatalizatory otrzymane metodą impregnacji na mokro zawierały 40% wag. wanadanu bizmutu. W tym celu przygotowano zawiesinę 0,8 g BiVO₄ w wodzie destylowanej (V = 5 cm³). Dyspersję nanocząstek BiVO₄ w roztworze wodnym uzyskano dzięki zastosowaniu łaźni ultradźwiękowej. Zawiesinę nanoszono kroplami na nośnik (biowęgle aktywne AC-S1 i AC-S5, $m_{AC} = 1,2$ g). Następnie impregnowane materiały suszono w temperaturze 110°C przez 24 godziny. Otrzymane fotokatalizatory oznaczono:

- AC-S1 IM
- AC-S5 IM

8.2.2. Synteza hydrotermalna (ang. hydrothermal synthesis)

Materiały otrzymane na drodze syntezy hydrotermalnej również zawierały 40% wag. BiVO₄. Do zawiesiny zawierającej wanadan bizmutu dodano biowęgiel aktywny (m = 0,18576 g), całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez 10 minut oraz poddano homogenizacji w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut, po czym przeniesiono do autoklawu hydrotermalnego. Syntezę prowadzono w temperaturze 140°C przez 12 godzin. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej otrzymany produkt przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną oraz etanolem. Materiał odzyskano poprzez wirowanie przy prędkości 5000 obr/min i suszono w atmosferze powietrza w temperaturze 110°C przez 24 godziny.

Otrzymane fotokatalizatory oznaczono:

- AC-S1 SH
- AC-S5 SH

9. Metody badawcze

9.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu w temperaturze 77K

W celu charakterystyki struktury porowatej otrzymanych materiałów wykorzystano metodę niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji/desorpcji N₂. Pomiary wykonywano na analizatorze sorpcji Micrometrics (ASAP 2405, Norcross, GA, USA). Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono następujące parametry:

- powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono zgodnie z równaniem Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [131];
- całkowitą objętość porów sorpcyjnych (V_p) wyznaczono na podstawie kształtu izoterm przy ciśnieniu względnym $p/p_0 \sim 0.99$;
- objętość mikroporów (V_{mikro}) wyznaczono za pomocą metody T-plot;
- średnie promienie porów (R_{sr}) obliczono na podstawie równania $R_{sr} = 2V_p/S_{BET}$;
- do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów w odniesieniu do ich średnich promieni – dV/dR=f(R_{śr}) wykorzystano metodę Barretta-Joynera-Halendy (BJH) uwzględniając dane izotermy desorpcji N₂ [132].

Dla wybranych materiałów (otrzymanych z odpadów kawowych) rozkład wielkości porów - PSD_V (dV/dR=*f*(R)) wyznaczono na podstawie danych adsorpcji azotu. Do obliczeń wykorzystano metodę SCR (ang. *self-consistent regularization procedure under the non-negativity condition*) (f(R_p)>0 przy dowolnym promieniu porów R) [133-135]. Wartość parametru regularyzacji wynosiła $\alpha = 0,01$. W obliczeniach uwzględniono model porów szczelinowych, który jest stosowany do analizy parametrów strukturalnych materiałów węglowych [131, 133]. Zależność $f_V(R)$ wykorzystano również do obliczenia udziału mikroporów (V_{mikro} i S_{mikro} dla R \leq 1 nm), mezoporów (V_{mezo} i S_{mezo} dla 1 nm < R < 25 nm) i makroporów (V_{makro} i S_{makro} dla R > 25 nm). Całkowitą objętość porów V_p obliczono jako sumę wartości V_{mikro}, V_{mezo} i V_{makro}. Na podstawie Równania 16 wyznaczono również wartości odchylenia od założonego modelu porów (Δ w) [78, 134, 136, 137]:

$$\Delta w = \left(\frac{S_{BET}}{S_{slit}}\right) - 1 \tag{16}$$

gdzie: S_{slit} – powierzchnia porów szczelinowych [m²/g], $S_{slit} = S_{mikro} + S_{mezo} + S_{makro}$ [134, 136, 137].

9.2. Analiza elementarna CHNS

Analiza elementarna została wykonana na analizatorze CHNS EuroEA3000 (EuroVector). W przypadku każdego materiału analizę wykonano 2-krotnie a wyniki uśredniono. Oznaczono zawartość procentową wodoru, węgla, azotu, siarki i pozostałości.

9.3. Gęstość nasypowa

Gęstość nasypowa została wyznaczona zgodnie z normą ASTM D2854-09 2014 [138] opracowaną dla materiałów węglowych. W celu wyznaczenia gęstości nasypowej (ρ) dokładnie odważoną ilość biowęgla (m) o objętości ok. 2-4 cm³ umieszczono w cylindrze miarowym (V= 10 cm³). Następnie uderzano cylindrem około 50 razy o twardą powierzchnię w celu upakowania materiału węglowego i odczytywano objętość (V_{próbki}). Analizę powtarzano trzykrotnie dla każdej próbki. Gęstość nasypową obliczono według Równania 17:

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{probki}}} \tag{17}$$

gdzie: ρ – gęstość nasypowa [g/cm³], m – masa próbki [g], V_{próbki} – objętość próbki [cm³].

9.4. Całkowita objętość porów i makroporów

W celu wyznaczenia całkowitej objętości porów (V_{total}) i makroporów (V_{makro}) zastosowano metodę wypełniania porów badanego materiału metanolem. Materiały przygotowano w ilości 3 reprezentatywnych próbek o masie około 0,2 g. Następnie za pomocą szklanej biurety o pojemności 1 cm³ dodawano metanol, aż do uzyskania zwartej struktury próbki biowęgla. Stan ten odpowiada wypełnieniu mezo- i makroporów oraz przestrzeni międzyziarnowych. Proces wspomagano stosując łaźnię ultradźwiękową, aby adsorbat mógł dokładnie wniknąć w pory. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono całkowitą objętość porów (V_{total}) i objętość makroporów (V_{makro}) zgodnie z Równaniami 18 i 19:

$$V_{\text{total}} = \frac{V_{\text{MeOH}}}{m} \tag{18}$$

$$V_{makro} = V_{total} - V_p \tag{19}$$

gdzie: V_{total} – całkowita objętość porów [cm³/g], V_{MeOH} – objętość metanolu [cm³], V_{makro} – objętość makroporów [cm³/g], V_p – objętość porów sorpcyjnych [cm³/g], m – masa próbki [g].

9.5. Analiza termiczna TGA

Analizę termiczną TGA prowadzono wykorzystując derywatograf Derivatograph-C (F. Paulik, L. Erdey, MOM, Budapeszt, Węgry). Pomiary wykonano w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 20°C-1200°C przy naroście temperatury 10°C/min. Jako wzorzec zastosowano Al₂O₃. Masy badanych próbek wynosiły ~0,02 g. Podczas analizy rejestrowano krzywe TG, DTG i DTA.

9.6. Analiza techniczna

Analizę techniczną (ang. *proximate analysis*) wykonano wykorzystując derywatograf Derivatograph-C (F. Paulik, L. Erdey, MOM, Budapeszt, Węgry). Badania prowadzono w atmosferze powietrza do temperatury 1200°C oraz w atmosferze azotu 900°C (szybkość narostu temperatury 10°C/min). Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono:

- M% (ang. *moisture*) zawartość wilgoci (% w/w);
- A% (ang. *ash*) zawartość popiołu (% w/w);
- VM% (ang. volatile matter) zawartość lotnych substancji organicznych (% w/w);
- FC% (ang. *fixed carbon*) zawartość węgla związanego w formie materiału stałego (% w/w).

Przyjęto, że wilgoć odparowuje do temperatury 150°C (M%). Na podstawie ubytku masy próbki (TGA) w atmosferze N₂ (150 - 900°C) określono zawartość substancji lotnych (VM%). Procentową zawartość popiołu (A%) obliczono jako pozostałość po całkowitym spaleniu próbki (analiza prowadzona w atmosferze powietrza do temperatury 1000°C lub 1200°C). Zawartość węgla związanego (FC%) wyznaczono na podstawie różnicy między całkowitym ubytkiem masy (analiza prowadzona w atmosferze powietrza) a zawartością substancji lotnych (analiza prowadzona w atmosferze N₂).

9.7. Desorpcja wody w warunkach quasi-izotermicznych

Przed przystąpieniem do badań biowęgle aktywne wysycano parą wodną w temperaturze 25°C. Naważkę próbki (2 g) umieszczono w eksykatorze z wodą redestylowaną na 72 godziny. Następnie wysycone materiały ($m_{próbki} \sim 0.05$ g) umieszczono w spiralnym, platynowym tyglu. Termodesorpcję wody w warunkach quasi-izotermicznych przeprowadzono wykorzystując derywatograf C (Paulik, Paulik i Erdey, MOM, Węgry) w zakresie temperatur 20°C - 300°C.

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartości charakteryzujące badane materiały:

- TG^{max} całkowitą ilość zaadsorbowanej wody;
- TG^w ilość wody słabo związanej;
- TG^s ilość wody silnie związanej;
- ΔG_{Σ} swobodną energię powierzchniową na granicy faz adsorbent/woda;
- n_{H2O} liczbę statystycznych monowarstw wody [134, 139-141].

Warunkiem odparowania wody z porów jest równość energii swobodnej wody zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego i w fazie gazowej w stanie równowagi. Zmianę entalpii swobodnej wody w procesie parowania wyznaczono za pomocą równania (20) [139-142]:

$$\Delta G = G - G_0 = 0,197 \cdot (T - T_0) \tag{20}$$

gdzie: ΔG – zmiana entalpii swobodnej wody w procesie parowania [kJ/mol]; T₀ – standardowa temperatura - 298 K.

Na podstawie zależności $\Delta m_{H20} = f(T)$ określonej z danych eksperymentalnych (Q-TG) wyznaczono zależności zmian energii swobodnej Gibbsa od stężenia zaadsorbowanej wody $\Delta G = f(C_{H2O})$:

- ΔG_{Σ} całkowitą swobodną energię powierzchniową na granicy faz adsorbent/woda (Równanie 21);
- ΔG_{Σ}^{S} swobodną energię powierzchniową na granicy faz adsorbent/woda silnie związana (Równanie 22)

$$\Delta G_{\Sigma} = K \int_{0}^{C_{\text{H2O}}} (\Delta G^{t} - \Delta G^{65}) \cdot d(C_{\text{H2O}})$$
(21)

$$\Delta G_{\Sigma}^{S} = C_{H2O}^{0} \cdot \frac{\kappa}{2}$$
(22)

gdzie: ΔG_{Σ} – całkowita swobodna energia powierzchniowa na granicy faz adsorbent/woda $[mJ/m^2]$; ΔG_{Σ}^S – swobodna energia powierzchniowa na granicy adsorbent/woda silnie związana [kJ/mol]; C^{max}_{H20} – maksymalne stężenie wody zaadsorbowanej [mg/g]; ΔG^{t} – maksymalna zmiana energii swobodnej wody zaadsorbowanej w danej temperaturze [kJ/mol]; ΔG^{b} – zmiana energii swobodnej wody w temperaturze 100°C [kJ/mol]; $\Delta G^{s} = \Delta G^{t} - \Delta G^{b} - zmiana$ energii swobodnej wody silnie związanej [kJ/mol]; $\Delta G^{65} = 8.7 - zmiana$ energii swobodnej wody w temperaturze 65°C (początek parowania wody z wypełnionych porów) [kJ/mol]; ΔG^{b} - ΔG^{65} - zmiana energii swobodnej wody w zakresie temperatur od 65°C do 100°C [kJ/mol]; ΔG_{Σ}^{S} – swobodna energia powierzchniowa faz adsorbent/woda zwiazana $[mJ/m^2];$ granicy silnie na ΔG_{Σ} – całkowita swobodna energia powierzchniowa na granicy faz adsorbent/woda [mJ/m²];

K – współczynnik skali (K = 55,6/S_{BET}); S_{BET} – powierzchnia właściwa adsorbentu; $d(C_{H20})$ –zmiana stężenia wody.

9.8. Niskotemperaturowa różnicowa kalorymetria skaningowa (krioporometria DSC)

Badania kalorymetryczne (DSC) prowadzono na różnicowym kalorymetrze skaningowym (DSC PYRIS Diamond, PerkinElmer, USA). Kalibrację przeprowadzono z użyciem wody redestylowanej ($T_m = 0^{\circ}C$) i indu ($T_m = 156,6^{\circ}C$). Do wyznaczenia krzywych PSD_v wykorzystano krzywe topnienia lodu zawartego w porach (od -120°C do 20°C, narost temperatury 2°C/min).

Przed wykonaniem badań próbki nasycano parą wodną w eksykatorze w temperaturze 25°C przez 72 godziny. Stopień nasycenia badanych materiałów określono na podstawie pomiarów termograwimetrycznych (Q-TG, *podrozdzial 9.7*). Materiały wysycone parą wodną (m ~ 0,005 g) umieszczano w aluminiowych tygielkach. Jako próbkę odniesienia zastosowano pusty tygielek. Badania prowadzono w atmosferze gazu obojętnego – helu. Jako gaz osłonowy zastosowano azot.

Na podstawie termogramów DSC topnienia lodu wyznaczono:

- T_{onset} temperatury początku przemiany fazowej;
- T_{max} temperatury, w których szybkość topnienia lodu była najwyższa;
- ΔH_{f} zmianę entalpii przemiany fazowej.

Przyjmuje się, że temperatura T_{max} odpowiada przemianom fazowym w porach o średnim promieniu $R_{\text{śr}}$, natomiast temperatura początku piku T_{onset} odpowiada przemianom fazowym w porach o promieniu R_{min} [143]. Wiadomo, że temperatura topnienia lodu obniża się wraz ze zmniejszeniem wielkości porów. Zależność zmniejszenia temperatury zamarzania/topnienia lodu (T_{onset}) w porach od ich wielkości (R_p) opisuje równanie Gibbsa-Thomsona (Równanie 23):

$$R_{p} = 0.68 - \left(\frac{k_{GT}}{T_{m} - T_{m0}}\right)$$
(23)

gdzie: R_p – promień porów [nm]; k_{GT} – stała Gibbsa-Thomsona (dla wody: k_{GT} = 32,33 K· nm); T_m – temperatura topnienia lodu w porach [K]; T_{m0} – temperatura topnienia lodu znajdującego się na zewnątrz porów [K].

Na podstawie otrzymanych termogramów wyznaczono krzywe rozkładu objętości porów dV/dR (Równanie 24):

$$dV/dR = \frac{\frac{dQ}{dt} (T_m - T_{m0})^2}{k_{GT} \cdot \rho \cdot \beta \cdot m \cdot \Delta H(T)}$$
(24)

gdzie: dV/dR - krzywe rozkładu objętości porów $[cm^3/nm \cdot g]; \frac{dQ}{dt} - przepływ ciepła [mW];$ ρ - gęstość lodu $[g/cm^3]; \beta$ - szybkość zmian temperatury; m - masa próbki $[g]; \Delta H(T)$ - zmiana entalpii topnienia lodu $[J/g]; T_m$ - temperatura topnienia lodu w porach $[K]; T_{m0}$ - temperatura topnienia lodu na zewnątrz porów [K].

Zależność gęstości wody zamarzniętej w porach od temperatury obliczono na podstawie równania (Równanie 25):

$$\rho(\mathbf{T}) = 0.917 \cdot [1.032 - (1.17 \cdot 10^{-4}) \cdot \mathbf{T}]$$
(25)

gdzie: $\rho(T)$ – gęstość wody zamarzniętej w porach [g/cm³]; T – temperatura [K].

Zmianę entalpii topnienia $\Delta H(T)$ wody zamarzniętej w porach wyznaczono zgodnie z równaniem (Równanie 26):

$$\Delta H(T) = 332 + 11,39 \cdot (T_m - T_{m0}) + 0,155 \cdot (T_m - T_{m0})^2$$
(26)

gdzie: $\Delta H(T)$ – zmiana entalpii topnienia lodu w zależności od temperatury [J/g]; T_m – temperatura topnienia lodu w porach [K]; T_{m0} – temperatura topnienia lodu na zewnątrz porów [K] [144].

9.9. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Analizę składu fazowego biowęgli wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego PANalytical Empyrean wykorzystując promieniowanie Cu-K_{α} (λ =1,541874 Å) przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 25 mA. Analizę struktury krystalicznej przeprowadzono z wykorzystaniem bazy danych PDF-4+ 2019.

W przypadku fotokatalizatorów analizę prowadzono na dyfraktometrze proszkowym Bruker D8 Advance z wykorzystaniem detektora 1D Bruker LinxEye (badania przeprowadzono w Centro de Instrumentación Científica, Uniwersytet w Granadzie, Hiszpania). Zastosowano promieniowanie Cu-K_{α} (λ =1,5406 Å) przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 40 mA. Otrzymane wyniki analizowano wykorzystując bazę danych DIFFRAC TOPAS.

Wielkości krystalitów obliczono stosując równanie Scherrera (Równanie 27) [145]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$
(27)

gdzie: D – średnica krystalitów BiVO₄ [nm]; K – stała Scherrera (K = 0,9); λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm]; 2 θ – kąt ugięcia wiązki promieniowania odpowiadający położeniu maksimum [rad]; β – szerokość linii dyfrakcyjnej mierzona w połowie refleksu [rad].

9.10. Spektroskopia Ramana

W celu określenia stopnia uporządkowania struktury szkieletu węglowego otrzymanych materiałów wykonano analizę metodą spektroskopii Ramana w systemie Via Reflex firmy Renishaw z układem dyspersyjnym Ramana przy użyciu lasera argonowego $\lambda = 514$ nm.

9.11. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię powierzchni otrzymanych biowęgli analizowano za pomocą mikroskopu skaningowego DualBeam Quanta 3D FEG FEI w trybie niskopróżniowym przy napięciu przyspieszającym elektronów 5 kV. Analizy ilościowe i jakościowe przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (SEM/EDX, napięcie przyspieszające elektronów 15 kV).

W przypadku fotokatalizatorów morfologię powierzchni i dystrybucję nanocząstek BiVO₄ w materiałach analizowano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (FESEM) Zeiss SUPRA 40VP w trybie wysokopróżniowym przy napięciu przyspieszającym elektronów 40 kV. Badania przeprowadzono w Centro de Instrumentación Científica, Uniwersytet w Granadzie (Hiszpania).

9.12. Spektroskopia fotoelektronów XPS

Analizę powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów zbadano z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) przy użyciu spektrometru Kratos Axis Ultra-DLD wyposażonego w hemisferyczny analizator

energii elektronów połączony z detektorem DLD (ang. *delay-line detector*) oraz monochromatorem Al-Kα. Badania przeprowadzono w Centro de Instrumentación Científica, Uniwersytet w Granadzie (Hiszpania).

9.13. Spektroskopia UV-Vis

Analizę wykonano na spektrometrze CARY 5E (VARIAN) wyposażonym w przystawkę dyfuzyjno-refleksyjną DRS (Praying Mantis). Wartość energii pasma wzbronionego (Eg) otrzymanych fotokatalizatorów wyznaczono na podstawie równania Plancka (Równanie 28):

$$E_g = \frac{1239,5}{\lambda} \tag{28}$$

Krawędź absorpcji λ wyznaczono poprzez transformację zarejestrowanych widm stosując równanie Kubelki-Munka. Analizę przeprowadzono w Centro de Instrumentación Científica, Uniwersytet w Granadzie (Hiszpania).

9.14. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Do określenia rodzaju grup funkcyjnych występujących na powierzchni biowęgli aktywnych zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR). Zastosowano dwie techniki pomiarowe:

• *fotoakustyczną* (ang. *Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy*, FT-IR/PAS) - widma FT-IR/PAS rejestrowano za pomocą spektrofotometru Excalibur 3000MX firmy Bio-Rad z użyciem detektora fotoakustycznego MTEC Model 300 w zakresie 4000 – 400 cm⁻¹, przy rozdzielczości 4 cm⁻¹ i prędkości zwierciadła 2,5 kHz. Interferogramy składały się z 1024 skanów, co gwarantowało dobry stosunek sygnał/szum. Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma tła (widmo sadzy MTEC *carbon black standard*). Próbkę umieszczano w stalowym naczynku pomiarowym o średnicy 10 mm. Komorę pomiarową przepłukiwano helem przez około 5 minut (przepływ 10 cm³/s). Nie użyto żadnych funkcji gładzących. Wszystkie pomiary spektralne przeprowadzono w co najmniej trzech powtórzeniach.

• odbiciową (ang. Attenuated Total Reflectance Fourier transform Infrared Spectroscopy, FT-IR/ATR) - widma FT-IR/ATR rejestrowano za pomocą spektrofotometru Nicolet 6700 oraz przystawki ATR Meridian Diamond ATR firmy Harrick w zakresie

4000 – 400 cm⁻¹, przy rozdzielczości 4 cm⁻¹. Próbkę nanoszono bezpośrednio na kryształ diamentu, a dobry kontakt próbki z powierzchnią uzyskano za pomocą docisku. Interferogramy składały się z 256 skanów, co gwarantowało dobry stosunek sygnał/szum. Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma wysuszonego (48h, 105°C), spektralnie czystego bromku potasu. Dokonano korekty wszystkich widm ATR na obecność pary wodnej i ditlenku węgla. Nie użyto żadnych funkcji gładzących. Wszystkie pomiary spektralne przeprowadzono w co najmniej trzech powtórzeniach.

9.15. Analiza chemicznego charakteru powierzchni otrzymanych materiałów

9.15.1. Miareczkowanie potencjometryczne metodą Boehma

Do ilościowego oznaczenia powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych wykorzystano miareczkowanie potencjometryczne metodą Boehma [146]. Pomiary wykonano za pomocą titratora 716 DMS Titrino (Metrohm, Szwajcaria). Dla każdego z otrzymanych biowęgli aktywnych przygotowano po 2 reprezentatywne próbki o masie około 0,2 g. Każdą próbkę zalano odpowiednim roztworem: NaOH, HCl, Na₂CO₃ i NaHCO₃ (V = 10 cm³, $C_n = 0,05 \text{ mgR/cm}^3$). Zawiesiny umieszczano na wytrząsarce (25°C, 24h, 60 obr/min). Do badań pobierano 3 cm³ odpowiedniego roztworu, który rozcieńczano wodą redestylowaną (V = 20 cm³) i miareczkowano odpowiednim titrantem. Pomiary dla każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie. Wyniki uśredniono. Roztwory Na₂CO₃ i NaHCO₃ miareczkowano wykorzystując jako titrant HCl. Roztwór NaOH zastosowano jako titrant do miareczkowania HCl. Do miareczkowania roztworu NaOH zastosowano metodę miareczkowania odwrotnego [146].

9.15.2. pH_{pzc} – punkt ładunku zerowego

W celu wyznaczenia pH_{pzc} (punktu ładunku zerowego) przygotowano roztwory o pH w zakresie 2-12 w elektrolicie podstawowym (NaCl, $C_m = 0,01 \text{ mol/dm}^3$), dodając odpowiednie ilości 1M HCl lub 1M NaOH. Do roztworów o określonym pH (V = 20 cm³) dodano aktywny biowęgiel (0,06 g). Zawiesiny umieszczono w wytrząsarce (25°C, 48 h, 75 obr/min. Po tym czasie mierzono pH (pH_{końcowe}). Wartości pH_{pzc} wyznaczano graficznie jako punkt przecięcia doświadczalnej krzywej zależności pH_{końcowe} = $f(pH_{początkowe})$ z krzywą teoretyczną (pH_{końcowe} = pH_{początkowe}) [147].

9.16. Badania potencjalnych zastosowań otrzymanych biowęgli

9.16.1. Adsorpcja barwnika organicznego – kinetyka oraz mechanizm procesu

Adsorpcję barwnika organicznego prowadzono na dwóch rodzajach otrzymanych adsorbentów:

- biowęglach otrzymanych ze stałych odpadów kawowych;
- biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

Jako zanieczyszczenie modelowe wybrano błękit metylenowy (ang. Methylene Blue, MB).

Adsorpcję błękitu metylenowego prowadzono w kolbach Erlenmeyera o pojemności 50 cm³. Do każdej z kolb odważono po 0,05 g adsorbentu. Przygotowano dwa roztwory błękitu metylenowego o $C_0 = 700$ mg/l (dla materiałów otrzymanych ze stałych odpadów kawowych) oraz $C_0 = 600$ mg/l (dla biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych). Następnie do kolb z naważkami biowęgli dodano po 25 cm³ roztworu błękitu metylenowego. Kolby ustawiono na wytrząsarce:

- 222 godziny, 80 obr/min, temperatura 30°C w przypadku materiałów otrzymanych z odpadów kawowych;
- 102 godziny, 80 obr/min, temperatura 25°C, 30°C i 35°C w przypadku materiałów otrzymanych z otrąb pszennych.

Zmiany stężenia barwnika mierzono w określonych odstępach czasu za pomocą spektrofotometru UV-VIS ("Helios Gamma", Spectro-Lab, Polska) przy długości fali $\lambda = 664$ nm.

Kinetykę procesu adsorpcji w układzie ciecz-ciało stałe opisano za pomocą Równań 29-32:

1. modelu kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu (postać liniowa równania) [148]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t))$$
 (29)

2. modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu (postać liniowa równania) [148]:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{q_e \cdot k_2 \cdot t + 1}$$
(30)

3. modelu Elovicha [148]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \cdot (1 + \alpha \beta t) \tag{31}$$

4. modelu dyfuzji wewnątrzcząstkowej zaproponowanym przez Webera i Morrisa [148]:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C$$
 (32)

gdzie: q_t – ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbentu w czasie t [mg/g]; k_1 – stała szybkości reakcji modelu pseudo-pierwszego rzędu [h⁻¹]; k_2 – stała szybkości reakcji modelu pseudo-drugiego rzędu [g/mgh]; α – początkowa szybkość adsorpcji [mg/gh]; β – stała desorpcji [g/mg]; k_d – stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej [mg/gh^{1/2}]; C – grubość warstwy granicznej [mg/g].

Na badanych adsorbentach wyznaczono izotermy adsorpcji błękitu metylenowego. Dla biowęgli aktywnych otrzymanych ze stałych odpadów kawowych przygotowano roztwory w zakresie stężeń 300-1000 mg/l; natomiast dla materiałów otrzymanych z otrąb pszennych przygotowano roztwory w zakresie stężeń 50-1500 mg/l.

W kolbach Erlenmeyera przygotowano naważki adsorbentów 0,05 g, do których dodano 25 cm³ roztworu o odpowiednim stężeniu. Następnie kolby ustawiono na wytrząsarce:

- 130 godzin (czas wyznaczony na podstawie badań kinetyki błękitu metylenowego, stan równowagi), 80 obr/min, temperatura 30°C - w przypadku materiałów otrzymanych z odpadów kawowych;
- 50 godzin (czas wyznaczony na podstawie badań kinetyki błękitu metylenowego, stan równowagi), 80 obr/min, temperatura 25°C, 30°C i 35°C - w przypadku materiałów otrzymanych z otrąb pszennych.

Po wyznaczonym czasie zmierzono stężenie błękitu metylenowego w roztworze.

Ilość zaadsorbowanego barwnika qe w stanie równowagi obliczono na podstawie równania:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \tag{33}$$

gdzie: q_e – ilość barwnika zaadsorbowanego na 1 g adsorbentu w stanie równowagi [mg/g]; C_0 – początkowe stężenie roztworu barwnika [mg/l]; C_e – stężenie roztworu barwnika w stanie równowagi [mg/l]; V– objętość roztworu barwnika [l]; m – masa próbki [g].

Do opisu mechanizmu procesu adsorpcji błękitu metylenowego na otrzymanych materiałach wykorzystano modele izoterm adsorpcji Langmuira (Równanie 34) [149], Freundlicha (Równanie 35) [150] i Radke-Prausnitza (Równanie 36) [151,152]:

$$q_{e} = \frac{q_{m} \cdot K_{L} \cdot c_{e}}{1 + K_{L} \cdot c_{e}}$$
(34)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$
(35)

$$q_{e} = \frac{K_{RP} \cdot C_{e}}{1 + \alpha \cdot C_{e}^{\beta}}$$
(36)

gdzie: q_e – ilość zaadsorbowanej substancji na 1 g adsorbentu w stanie równowagi [mg/g]; q_m – maksymalna ilość zaadsorbowanej substancji [mg/g]; C_e – stężenie roztworu barwnika w stanie równowagi [mg/l]; K_L – stała modelu Langmuira [l/mg]; K_F – stała modelu Freundlicha [mg/g]; n – parametr modelu Freundlicha; K_{RP} – stała modelu Radke-Prausnitza [l/mg]; α – parametr modelu Radke-Prausnitza [L^{β} mg^{- β}]; β – wykładnik modelu izotermy Radke-Prausnitza związany z heterogenicznością adsorpcji.

Do wyznaczenia stałych izoterm adsorpcji wykorzystano metodę optymalizacji opartą na algorytmie Rosenbrocka-Newtona.

Ponadto wyznaczono średnie odchylenie bezwzględne (%Dev, Równanie 37) [152, 153]. Wartość ta wskazuje na różnicę między wartościami q_e uzyskanymi na podstawie przeprowadzonych badań ($q_{e, exp}$) a wartościami przewidywanymi ($q_{e, pred}$):

$$\% \text{Dev} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{q_{e,exp} - q_{pred}}{q_{e,exp}} \right| \right) \cdot 100\%$$
(37)

9.16.2. Fotokatalityczna degradacja antybiotyków bakteriostatycznych

Adsorpcja antybiotyku bakteriostatycznego – kinetyka i mechanizm procesu

Jako zanieczyszczenie modelowe w badaniach właściwości fotokatalitycznych wybrano sulfametoksazol (SMX), antybiotyk bakteriostatyczny. Na wstępie określono kinetykę i mechanizm procesu adsorpcji leku na otrzymanych fotokatalizatorach.

Adsorpcję SMX prowadzono w kolbach Erlenmeyera o pojemności 50 cm³. Do każdej z kolb odważono po 0,1 g fotokatalizatorów i dodano po 100 cm³ roztworu sulfametoksazolu ($C_0 = 30 \text{ mg/l}$). Wartość pH roztworów ustalono na 7 dodając NaOH o stężeniu molowym $C_m = 0,01 \text{ mol/l}$ bądź roztwór HCl o stężeniu molowym $C_m = 0,01 \text{ mol/l}$. Kolby ustawiono na wytrząsarce na 24 godziny, 100 obr/min w temperaturze 25°C. Zmiany stężenia antybiotyku w określonych odstępach czasu mierzono za pomocą spektrofotometru UV-VIS (UV-2600i, Shimadzu) przy długości fali $\lambda = 264 \text{ nm}$. Kinetykę procesu adsorpcji antybiotyku opisano za pomocą modeli przedstawionych w *podrozdziale 9.16.1*.

Mechanizm procesu adsorpcji sulfametoksazolu na otrzymanych fotokatalizatorach określono wyznaczając izotermy adsorpcji. W kolbach Erlenmeyera przygotowano naważki fotoktalizatorów 0,025 g, do których dodano 25 cm³ roztworu o odpowiednim stężeniu w zakresie 15 mg/l – 340 mg/l. Następnie kolby ustawiono na wytrząsarce na okres 24 godzin (czas wyznaczony na podstawie badań kinetyki sulfametoksazolu), 100 obr/min w temperaturze 25°C. Po wyznaczonym czasie zmierzono stężenie leku w roztworze.

Do opisu mechanizmu procesu adsorpcji sulfametoksazolu na otrzymanych fotokatalizatorach wykorzystano modele izoterm adsorpcji opisanych w *podrozdziale 9.16.1*.

Fotokatalityczna degradacja sulfametoksazolu w zakresie światła widzialnego

odniesieniu do Aktywność fotokatalityczną próbek W wodnego roztworu sulfametoksazolu ($C_0 = 5 \text{ mg/l}$) zbadano w zakresie światła widzialnego (Vis). Stosunek masy katalizatora ($m_{katalizatora} = 0,1$ g) do objętości roztworu (V = 100 cm³) wynosił 1:1.Wartość pH roztworu ustalono na 7 dodając NaOH o stężeniu molowym $C_m = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, bądź roztwór HCl o stężeniu molowym C_m = 0,01 mol/l. Przed naświetlaniem mieszaninę utrzymywano w ciemności przez 30 min w celu uzyskania równowagi adsorpcji-desorpcji leku na powierzchni fotokatalizatora. Następnie w określonych odstępach czasu pobierano po 1,5 cm³ mieszaniny reakcyjnej. Zmiany stężenia antybiotyku w określonych odstępach czasu mierzono za pomocą spektrofotometru UV-VIS (UV-2600i, Shimadzu) przy długości fali $\lambda = 264 \text{ nm}.$

10. Wyniki i dyskusja

10.1. Biowęgle ze stałych odpadów kawowych aktywowanych kwasem fosforowym(V)

10.1.1. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni biowęgli z odpadów kawowych

Analiza techniczna i elementarna

Pierwszym etapem badań była analiza techniczna oraz elementarna odpadów kawowych, które zostały wykorzystane jako prekursor do otrzymania biowęgli. Analiza techniczna wykazała, że surowiec po wstępnym suszeniu zawierał około 8,1% wilgoci. Odpady zawierały aż 73,6% lotnych związków organicznych, które w obojętnej atmosferze uległy desorpcji i degradacji termicznej. Natomiast 21,6 % węgla w formie stałych związków organicznych w atmosferze N₂ nie uległo termodegradacji. Zawartość popiołu wynosiła 4,8%.

Tabela 7. Skład elementarny materiału wyjściowego oraz biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.

Oznaczenie próbki	H [%]	C [%]	N [%]	Pozostałości (w tym O ₂) [%]
Stałe odpady kawowe	8,08	49,87	2,20	39,85
AC-1,5 _{K1}	1,85	62,09	2,50	33,56
$AC-2_{K1}$	2,01	62,11	2,67	33,21
AC-1,5 _{K2}	1,95	65,08	2,30	30,67
$AC-2_{K2}$	2,19	64,77	2,38	30,66
AC-1,5 _{K3-N2}	1,92	66,13	2,66	29,29
AC-2 _{K3-N2}	2,17	66,30	2,55	28,98
AC-1,5 _{K3-CO2}	2,29	64,57	2,49	30,65
AC-2 _{K3-CO2}	2,64	63,79	2,46	31,11
AC-1 _{K1-nad}	1,64	65,27	2,78	30,31
AC-1, 5_{K1-nad}	2,22	61,96	2,79	33,03
AC-1, 5_{K4-nad}	2,21	62,77	2,10	32,92
AC-2 _{K4-nad}	2,17	59,61	2,35	35,87

Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że prekursor zawierał 48,9% węgla, 8,1% wodoru, 2,2% azotu i 39,9% pozostałości (Tab. 7). Nie stwierdzono obecności siarki. Wyniki te wyraźnie wskazują, że ze względu na wysoką zawartość węgla stałe odpady kawowe są odpowiednim źródłem materii węglowej do preparatyki materiałów węglowych.

W przypadku wszystkich otrzymanych biowęgli zaobserwowano zmniejszenie zawartości wodoru i pozostałości (w tym tlenu) wraz ze wzrostem zawartości węgla w porównaniu do składu wyjściowych odpadów kawy. Zmiany te wynikają z desorpcji wody fizycznie związanej i lotnych związków organicznych podczas procesu pirolizy. Nieznaczne zwiększenie zawartości azotu, którego obecność wynika z natury i składu prekursora, może wskazywać na wbudowanie tego pierwiastka w strukturę otrzymanych biowęgli. Stopień impregnacji oraz warunki prowadzenia procesu pirolizy nie wpłynęły istotnie na skład pierwiastkowy otrzymanych materiałów węglowych [79].

Adsorpcja/desorpcja N₂ w temperaturze 77 K

W Tabeli 8 przedstawiono charakterystyki strukturalne otrzymanych biowęgli oraz dane dotyczące stopnia wypału (%_W), który jest uważany za miarę stopnia aktywacji. W przypadku materiałów węglowych przyjmuje się, że stopień wypału w zakresie 50-70% świadczy o powstaniu struktury mieszanej, tzn. obecności zarówno mikro- jak i mezoporów [154]. Jak wynika z przedstawionych danych (Tab. 8), wraz ze wzrostem stopnia impregnacji kwasem fosforowym(V) obserwowany jest wzrost stopnia wypału świadczący o zmniejszaniu wydajności pirolizy. Największą stratę masy materiału (%_W =76,1% - 88,0%) zaobserwowano w przypadku procedur, w których nadmiar H₃PO₄ nie został usunięty przed procesem pirolizy (K1-nad i K4-nad) oraz procedury z zastosowaniem CO₂ jako dodatkowego czynnika aktywującego (K3-CO₂, %_W = 73,5% - 76,9%). W pozostałych przypadkach (procedury: K1, K2, K3-N₂) %_W wynosił około 70%. Tak wysokie wartości %_W wynikają ze znacznej utraty materiału węglowego oraz rozpadu cząsteczek H₃PO₄ a także sugerują znaczne rozwinięcie powierzchni i porowatości otrzymanych materiałów [79].

Spośród wszystkich otrzymanych biowęgli najsłabiej rozwiniętą powierzchnią właściwą ($S_{BET} = 216 \text{ m}^2/\text{g}$ i $S_{BET} = 219 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz objętością porów ($V_p = 0,100 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $V_p = 0,102 \text{ cm}^3/\text{g}$) charakteryzują się materiały otrzymane według procedury K1 (AC-1,5_{K1} i AC-2_{K1}) (Tab. 8). Wydłużenie czasu pirolizy poprzez wprowadzenie pośredniego etapu izotermicznego w 400°C (procedura K2; Tab. 4) spowodowało lepsze rozwinięcie powierzchni i struktury porowatej (dla AC-1,5_{K2} S_{BET} = 274 m²/g i V_p = 0,126 cm³/g

natomiast dla próbki AC-2_{K2} $S_{BET} = 255 \text{ m}^2/\text{g}$ i $V_p = 0,119 \text{ cm}^3/\text{g}$). Należy zauważyć, że impregnacja wspomnianych materiałów prowadzona była z użyciem większej objętości rozpuszczalnika (350 cm³, przy zachowaniu założonego stopnia impregnacji, Rys. 4).

Wykazano, że korzystniejsze jest zastosowanie H_3PO_4 o większym stężeniu (procedura K3-N₂, mniejsza objętość roztworu impregnującego przy zachowaniu założonych stosunków impregnacji, program temperaturowy procesu pirolizy taki jak w przypadku procedury K2). Biowęgle otrzymane według tej procedury charakteryzują się większą powierzchnią właściwą i objętością porów: dla AC-1,5_{K3-N2} wartości te wynoszą S_{BET} = 400 m²/g, V_p = 0,213 cm³/g, natomiast dla AC-2_{K3-N2} S_{BET} = 464 m²/g a V_p = 0,183 cm³/g (Tab. 8). Uzyskane dane świadczą o istotnym wpływie stężenia kwasu na aktywację prekursora organicznego. Dlatego w przypadku pozostałych procedur stosowano mniejszą objętość roztworu impregnującego (150 cm³).

Pozytywny wpływ na rozwinięcie powierzchni miało zastosowanie CO₂ jako dodatkowego czynnika aktywującego (procedura K3-CO₂). Otrzymane materiały (AC-1,5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2}) charakteryzują się powierzchnią właściwą wynoszącą odpowiednio S_{BET} = 615 m²/g i S_{BET} = 721 m²/g, czyli o około 50% większą niż materiały otrzymane w tych samych warunkach temperaturowych w atmosferze N₂ (AC-1,5_{K3-N2} i AC-2_{K3-N2}, odpowiednio S_{BET} = 400 m²/g i S_{BET} = 464 m²/g). Również objętości porów tych materiałów są znacznie większe i wynoszą dla AC-1,5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2} odpowiednio V_p = 0,283 cm³/g oraz V_p = 0,334 cm³/g (Tab. 8) [78, 79]. Analiza danych zawartych w Tabeli 8 wykazała znaczną przewagę mikroporów w strukturze tych biowęgli (Rys. 5a, c; Tab. 8). W przypadku materiałów otrzymanych zgodnie z procedurą K3-N₂ i K3-CO₂ udziały powierzchni (%S_{mikro}) i objętości %V_{mikro} mikroporów wynosiły odpowiednio 74,5% do 78% (%S_{mikro}) i 61,7% - 66,8% (%V_{mikro}, Tab. 8) [78, 79].

Biowęgle otrzymane według procedur K1- K3 po impregnacji (przed pirolizą) pozbawiono nadmiaru kwasu z przestrzeni międzyziarnowych. W założeniu taka operacja miała ułatwić dalszą obróbkę, ponieważ materiały nie odmywane od nadmiaru kwasu (procedury K1-nad i K4-nad) nawet po długotrwałym suszeniu stanowiły oleistą, zwartą masę. Jednak analiza danych strukturalnych (Tab. 8) wykazała, że usunięcie nadmiaru kwasu nie było operacją korzystną. Materiały pirolizowane z nadmiarem H_3PO_4 charakteryzują się większą powierzchnią właściwą i objętością porów (procedura K1-nad i K4-nad). S_{BET} tych biowęgli wynoszą od 633 m²/g do 728 m²/g, natomiast objętości porów wynoszą

ok. 0,37 cm³/g. Wartości te są o około 40% wyższe niż dla materiałów otrzymanych według procedury K3-N₂ (Tab. 8). Są to jednak materiały mikro-/mezoporowate (Rys. 5b), udział mikroporów w strukturze tych biowęgli jest nieco mniejszy (%S_{mikro} wynosi ~52,1 - 65,9%, %V_{mikro} < 50%), niż udział mikroporów w materiałach otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu (procedury K1-K3, %S_{mikro} ~ 75 - 79% , %V_{mikro} ~ ok. 62 - 69%) [79, 83].

Oznaczenie próbki	S _{BET}	S _{mikro}	%S _{mikro}	S _{mezo}	%S _{mezo}	$\mathbf{V_{p}}^{*}$	V _{mikro}	%V _{mikro}	V _{mezo}	%V _{mezo}	V _{makro}	%V _{makro}	$\mathbf{V}_{\text{total}}$	$\mathbf{R}_{\mathrm{\acute{s}r}}$	Δw	ρ	% _W
AC-1,5 _{K1}	216,2	170,4	78,8	45,9	21,2	0,101	0,069	68,3	0,032	31,7	0	0	0,266	0,92	0,49	0,49	71,5
$AC-2_{K1}$	219,3	173,4	79,0	46,0	21,0	0,102	0,07	68,7	0,032	31,3	0	0	0,314	0,93	0,49	0,46	70,2
AC-1,5 _{K2}	273,9	215,5	78,7	58,4	21,3	0,126	0,086	68,1	0,04	31,9	0	0	0,273	1,43	0,49	0,52	69,6
$AC-2_{K2}$	255,5	199,7	78,2	58,8	21,8	0,117	0,079	66,9	0,038	32,3	0	0	0,320	1,47	0,10	0,53	67,5
AC-1,5 _{K3-N2}	400,5	312,3	78,0	88,2	22,0	0,148	0,123	66,8	0,06	32,7	0,001	0,5	0,340	1,39	0,26	0,46	69,3
AC-2 _{K3-N2}	464,2	356,1	76,7	108,1	23,3	0,212	0,138	65,0	0,073	34,4	0,001	0,5	0,306	1,4	0,23	0,56	69,6
AC-1,5 _{K3-CO2}	614,8	469,1	76,3	145,6	23,7	0,284	0,182	64,0	0,099	34,8	0,003	1,1	0,456	1,5	0,19	0,41	73,5
AC-2 _{K3-CO2}	720,9	536,9	74,5	184,1	25,5	0,334	0,206	61,7	0,126	37,8	0,002	0,6	0,515	1,5	0,23	0,48	76,9
AC-1 _{K1-nad}	543,3	346,7	63,8	196,6	36,2	0,292	0,131	45,0	0,161	55,0	0	0	0,562	1,8	0,34	0,51	76,1
AC-1,5 _{K1-nad}	619,8	408,6	65,9	211,0	34,0	0,306	0,152	49,6	0,15	49,0	0,004	1,4	—	1,83	0,13	—	85,3
AC-1,5 _{K4-nad}	727,8	455,0	62,5	272,8	37,5	0,367	0,17	46,3	0,196	53,5	0,001	0,2	0,565	1,4	0,34	0,35	82,4
AC-2 _{K4-nad}	632,6	329,7	52,1	302,9	47,9	0,378	0,124	32,7	0,254	63,7	0	0	0,682	1,9	0,26	0,42	88,0

Tabela 8. Charakterystyka strukturalna biowęgli aktywnych otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa $[m^2/g]$; S_{mikro} – powierzchnia mikroporów $[m^2/g]$; $\% S_{mikro}$ – procent powierzchni mikroporów $(S_{mikro}/S_{BET})\cdot 100\%$ [%]; S_{mezo} – powierzchnia mezoporów $[m^2/g]$; $\% S_{mezo}$ – procent powierzchni mezoporów $(S_{mezo}/S_{BET})\cdot 100\%$ [%]; V_p^* – objętość porów określona na podstawie danych z adsorpcji/desorpcji N₂ [cm³/g]; V_{mikro} – objętość mikroporów [cm³/g]; $\% V_{mikro}$ – procent objętość mikroporów [%], $(V_{mikro}/V_p^*)\cdot 100\%$ [%]; V_{mezo} – objętość mezoporów [cm³/g]; $\% V_{meso}$ – procentowa objętość mezoporów, $(V_{mezo}/V_p^*)\cdot 100\%$ [%]; V_{makro} – objętość makroporów, $(V_{makro} = V_{total} - V_p^*)$ [cm³/g]; $\% V_{makro}$ – procent objętości makroporów [%]; V_{total} – objętość porów określona przy użyciu metanolu [cm³/g]; R_{sr} – średni promień porów [nm]; Δw – odchylenie od przyjętego modelu porów; ρ – średnia gęstość nasypowa [g/cm³]; $\%_W$ – stopień wypału; "-" – brak danych.

Kształt izoterm wyznaczonych dla biowęgli otrzymanych zgodnie z procedurami K1-K3 (bez nadmiaru kwasu) potwierdza ich mikroporowaty charakter (Rys. 5a). Według klasyfikacji IUPAC (*Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej*) [131] należą one do izoterm typu I, bez pętli histerezy. Z położenia izoterm wynika, że w celu lepszego rozwinięcia powierzchni korzystne jest wydłużenie czasu pirolizy, a także zastosowanie CO₂ jako dodatkowego czynnika aktywującego. Na podstawie kształtu izoterm adsorpcji/desorpcji N₂ wyznaczonych dla materiałów otrzymanych według procedur z nadmiarem kwasu (Rys. 5b) stwierdzono, że należą one do typu IV i są charakterystyczne dla materiałów mikro-/mezoporowatych. Pętle histerezy typu H2 świadczą o obecności porów o kształcie butelkowatym lub zdeformowanych rurek o wąskich końcach.



Rysunek 5. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (a, b) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (c, d) dla biowęgli aktywnych otrzymanych według procedur bez nadmiaru kwasu (procedury K1-K3; a i c) i z nadmiarem kwasu (procedury K1-nad i K4-nad; b i d).

Na krzywych rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (Rys. 5c, d) można zauważyć wyraźnie wykształcone maksima przy $R_{dom} \sim 1$ nm, potwierdzające mikroporowaty charakter badanych biowęgli. Występują również piki wskazujące na obecność niewielkich ilości mezo- i makroporów (Rys. 5d). Przedstawione krzywe PSD_v= $f(V_p)$ wyraźnie wskazują na monomodalny charakter porów tych biowęgli. Niskie wartości Δw (Tab. 8) świadczą o dobrym dopasowaniu uzyskanych rozkładów do przyjętego modelu porów szczelinowych [79]. Dla wszystkich badanych materiałów wyznaczono całkowite objętości porów (V_{total}) i makroporów (V_{makro}) (Tab. 8), co jest istotne z punktu widzenia potencjalnego zastosowania biowęgli w procesach adsorpcyjnych. Najwyższymi wartościami V_{total} i V_{makro} charakteryzują się materiały otrzymane według procedur z nadmiarem kwasu (K1-nad, K4-nad). Wykazano, że zastosowanie CO₂ jako czynnika aktywującego (K3-CO₂) spowodowało prawie 2-krotny wzrost całkowitej objętości porów w porównaniu z materiałami otrzymanymi według procedur (K3-N₂, Tab. 8). Gęstość nasypowa otrzymanych materiałów jest zbliżona a jej wartości mieszczą się w zakresie od 0,35 g/cm³ do 0,56 g/cm³ (Tab. 8) [76, 79].

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Na Rysunku 6 przedstawiono widma XRD zarejestrowane dla wybranych biowęgli AC-2_{K3-N2} i AC-2_{K3-CO2}. Szerokie, rozmyte piki dyfrakcyjne C(002) osiągające maksimum w położeniu $2\theta = -23^{\circ}$ wskazują, że badane materiały charakteryzują się strukturą amorficzną, natomiast niskie i szerokie piki dyfrakcyjne C(100) w położeniu $2\theta = 43^{\circ}$ świadczą o obecności niewielkiej ilości struktur grafitowych [155,156].



Rysunek 6. Dyfraktogram wybranych biowęgli $AC-2_{K3-N2}$ i $AC-2_{K3-CO2}$ otrzymanych z odpadów kawowych.

Wynika z tego, że zastosowane warunki procesu pirolizy nie są wystarczające do wytworzenia uporządkowanych, krystalicznych struktur węglowych. Zmiany stopnia impregnacji i warunków pirolizy nie spowodowały istotnych zmian w strukturze materiałów [78].

Spektroskopia Ramana

Na Rysunku 7 przedstawiono widma Ramana zarejestrowane dla wybranych biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych. Na widmach widoczne są dwa pasma charakterystyczne dla materiałów węglowych. Pasmo D (ang. disorder) występujące ok. 1350-1355 cm⁻¹ świadczy 0 nieuporządkowaniu bliskiego zasięgu W weglach amorficznych i nanokrystalicznych oraz o defektach w strukturze grafitowej. Pasmo to, charakterystyczne dla atomów węgla o hybrydyzacji sp³, wykazuje symetrię typu A_{1g} i odpowiada drganiom oddychającym (ang. breathing mode) w pierścieniach aromatycznych biowęgli. Z kolei pasmo G, zlokalizowane przy 1570-1580 cm⁻¹, typowe jest dla monokrystalicznego grafitu, charakteryzuje się symetrią typu E_{2g} i pochodzi od drgań rozciągających atomów wegla o hybrydyzacji sp². Jak wynika z kształtu analizowanych widm, położenie pasm D i G zarejestrowanych dla materiałów otrzymanych według różnych procedur nie ulega zmianie.



Rysunek 7. Widma Ramana zarejestrowane dla wybranych biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.

Zaobserwowano natomiast istotny wzrost intensywności pasm D i G wraz ze wzrostem stopnia impregnacji. Ponadto współczynnik intensywności pasm I_D/I_G , jako stosunek wysokości pików [157] dla badanych materiałów waha się w zakresie 0,92 – 0,96,

co wskazuje na obecność nieuporządkowanych struktur grafenowych o znacznej zawartości atomów węgla o hybrydyzacji sp³. Uzyskane wyniki potwierdzają amorficzną naturę biowęgli.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS)

Analiza obrazów SEM wybranych materiałów (Rys. 8) wskazuje, że charakteryzują się one niejednorodną powierzchnią. Cząstki otrzymanych biowęgli mają zróżnicowane wielkości i kształty, widoczna jest również pierwotna porowatość wynikająca ze struktury wyjściowego prekursora węglowego.



Rysunek 8. Obrazy SEM cząstek biowęgli o stopniu impregnacji 1,5 (AC-1, 5_{K3-CO2}) (a) oraz I=2 (AC- 2_{K1}) (b).

Na Rysunkach 9a-d przedstawiono przykładowe obrazy SEM powierzchni wybranych biowęgli. Można zauważyć, że ich struktura jest niejednorodna, pofałdowana i chropowata a na powierzchni występują liczne szczeliny i wgłębienia różnej wielkości, co świadczy o dużym zróżnicowaniu rozmiarów porów w badanych biowęglach. Na niektórych obszarach widoczna jest gładka warstwa powierzchniowa (Rys. 9e, f), która powstaje podczas pirolizy materiału zaimpregnowanego kwasem fosforowym. Jest to tzw. "skóra fosforanowa" na powierzchni materiałów węglowych [78, 79, 158]. Ta zewnętrzna warstwa może stanowić fizyczną barierę podczas suszenia i analizy materiałów.



Rysunek 9. Obrazy SEM dla próbek biowęgla AC-1,5_{K3-N2} (a, c), AC-1,5_{K3-C02} (b, d) (powiększenie: × 2500) [78] oraz obrazy tzw. skóry fosforanowej na biowęglu AC-2_{K1} (e, f).

Oznaczenie			Pierv	viastek	/Linia				
próbki	C/K	O/K	P/K	N/K	Ca/K	Mg/K	Si/K	Na/K	K/K
AC-2 _{K1}	68,51	19,19	7,77	3,94	0,26	0,14	0,06	_	_
AC-2 _{K2}	68,03	19,15	8,10	4,06	0,33	0,21	0,13	_	_
AC-1,5 _{K3-N2}	69,53	17,49	8,83	3,82	0,41	0,21	_	0,04	0,13
AC-2 _{K3-N2}	69,77	17,12	8,69	3,94	0,25	0,2	_	0,03	0,01
AC-1,5 _{K3-CO2}	76,79	12,72	6,11	3,98	0,15	0,17	_	0,01	0,08
AC-2 _{K3-CO2}	74,44	14,57	6,64	3,9	0,24	0,16	_	0,03	0,02
AC-2 _{K4-nad}	69,51	17,94	7,79	4,01	0,27	0,47	0,02	_	_

Tabela 9. Wyniki mikroanalizy SEM/EDS składu chemicznego biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.

Mikroanaliza EDS umożliwia identyfikację (zarówno jakościową, jak i ilościową) pierwiastków chemicznych zawartych w badanym materiale. Stwierdzono, że biowegle zawierają składniki typowe dla organicznych materiałów odpadowych, głównie węgiel (68,03 - 76,79%), tlen (12,72 - 19,19%), fosfor (6,11 - 8,83%) oraz azot (3,82 - 4,06%), Tab. 9). Obecność innych pierwiastków: wapnia (0,15 - 0,41%), magnezu (0,14 - 0,47%), krzemu (0,02 - 0,13%), sodu (0,01 - 0,04%) i potasu (0,01 - 0,13%) wynika z zawartości tych pierwiastków w ziarnach kawy. Stosunkowo wysoka zawartość tlenu wskazuje na obecność powierzchniowych grup tlenowych, którą potwierdzono stosując metodę miareczkowania potencjometrycznego oraz analizą FT-IR/PAS. Źródło fosforu jest podwójne. Niewielka jego ilość może pochodzić z wyjściowego materiału odpadowego, jednak głównym źródłem fosforu była wcześniejsza impregnacja. Fosfor mógł zostać wbudowany w strukturę biowęgla i/lub stworzyć na powierzchni tzw. "skórę fosforanową" [78, 79, 158]. Zauważalne różnice w składzie biowęgli wyznaczonym różnymi metodami (Tab. 7 i Tab. 9) wynikają z różnic pomiędzy istotą stosowanych metod. Dzięki analizie SEM/EDS poznajemy skład powierzchni, natomiast analiza elementarna dostarcza informacji o zawartości badanych pierwiastków (jedynie węgla, wodoru i azotu) w całej próbce.
10.1.2. Ocena stabilności termicznej biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych

Stabilność termiczna materiałów węglowych jest istotna ze względu na możliwość ich wykorzystania w procesach wysokotemperaturowych. Wstępnym etapem badań była analiza termiczna materiałów wyjściowych – stałych odpadów kawowych (oznaczone jako SOK_{ini}) oraz biowęgla nieimpregnowanego otrzymanego zgodnie z procedurą K1 (oznaczony jako AC, Rys. 10a). Jak wynika z przebiegu krzywych przedstawionych na Rys. 10a, strata masy obserwowana dla materiałów SOK_{ini} i AC jest największa (~97% w 800°C), rozpoczyna się i kończy w niższych temperaturach (odpowiednio 250°C i 350°C, wstawka w Rys. 10a) niż jest to obserwowane dla biowęgli impregnowanych kwasem fosforowym, dla których strata masy związana z degradacją oksydacyjną biowęgli impregnowanych rozpoczyna się dopiero w temperaturze 450 - 500°C. Oznacza to znacznie lepszą stabilność termiczną biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych impregnowanych kwasem fosforowym(V) [78].

Strata masy podczas analizy termicznej biowęgli w atmosferze powietrza następuje w trzech głównych etapach:

- I) 20°C 200°C strata masy wynikająca z desorpcji fizycznie związanej wody i substancji lotnych;
- II) 200°C 450°C nieznaczny wzrost masy spowodowany adsorpcją tlenu na powierzchni materiałów węglowych;
- III) 450 800°C strata masy związana z oksydacyjną degradacją biowęgla.

Poszczególne etapy zachodzą z różną szybkością (Rys. 11a, c) i mają różną efektywność (Rys. 11b, d) w zależności od stopnia uporządkowania materiału węglowego. Strata masy obserwowana w zakresie temperatur 20°C – 200°C wynika głównie z desorpcji wody fizycznie związanej i lotnych składników organicznych. Jednak w tym zakresie temperatur jest ona wprost proporcjonalna do stężenia kwasu użytego do impregnacji, zatem może wynikać również z degradacji termicznej cząsteczek H₃PO₄ (Rys. 10a, b). Analiza składu biowęgli wykonana podczas obrazowania SEM/EDS wykazała obecność w badanych materiałach znacznych ilości fosforu (skutek impregnacji), który mógł zostać wbudowany w strukturę węgla lub utworzyć na powierzchni materiałów "skórę fosforanową". Na obrazach SEM (Rys. 9e, f) widać wyraźnie, że powierzchnia cząstek biowęgla jest częściowo pokryta przez warstwę "skóry fosforanowej" [78].



Rysunek 10. Przebieg krzywych TG% dla materiału wyjściowego (próbka SOK_{ini}) (a), biowęgla aktywnego nieimpregnowanego H_3PO_4 (a) oraz biowęgli aktywnych otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu (a) oraz z nadmiarem kwasu (b).

Biowęgle wytworzone z odpadów kawowych są stabilne termicznie do temperatury 420°C - 450°C (Rys. 10a, b). W tej temperaturze rozpoczyna się egzotermiczny proces degradacji termicznej (Rys. 11b, d) przebiegający z różną szybkością (Rys. 11a, c). Widać wyraźną różnicę w stabilności materiałów w stosunku do AC, którego degradacja oksydacyjna rozpoczyna się już w 300°C. Wynika z tego, że kwas fosforowy utrudnia degradację oksydacyjną prekursora węglowego i sprzyja przemianie materii węglowej w formę bardziej stabilną termicznie [78, 79, 83].

Jak można zaobserwować powierzchnia biowęgla aktywowanego H₃PO₄ jest przeważnie jednorodna i słabo rozwinięta (Rys. 9e, f). Podobny efekt na powierzchni materiałów węglowych modyfikowanych kwasem fosforowym zaobserwowali Girgis i El-Hendawy [159], którzy stwierdzili, że H₃PO₄ tworząc tzw. "skórę fosforanową" pokrywającą wewnętrzną strukturę adsorbentu zabezpiecza materiał przed nadmiernym wypalaniem podczas procesu aktywacji.



Rysunek 11. Przebieg krzywych DTG (a, c) i DTA (b, d) dla materiału wyjściowego (próbka SOK_{ini}) (a, b), biowęgla aktywnego nieimpregnowanego H_3PO_4 (a, b) oraz biowęgli aktywnych otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu (a, b) oraz z nadmiarem kwasu (c, d).

10.1.3. Analiza charakteru chemicznego powierzchni biowęgli aktywnych z odpadów kawowych

Spektroskopia fotoakustyczna w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR/PAS)

Obecność powierzchniowych grup funkcyjnych na biowęglach otrzymanych na bazie zużytych fusów kawowych została potwierdzona dzięki badaniom FTIR/PAS. Na widmach uzyskanych dla wybranych materiałów AC- 2_{K3-N2} i AC- 2_{K3-CO2} (Rys. 12) zaobserwowano m.in. słabe pasma absorpcji w zakresie ~3600-3200 cm⁻¹ z maksimum przy około 3500 cm⁻¹, przypisywane grupom hydroksylowym obecnym na powierzchni badanych materiałów (-OH) i fizycznie zaadsorbowanej wodzie. Pasmo przy około 3700 cm⁻¹ jest widoczne tylko dla

próbek o najwyższym stopniu impregnacji tj. I = 2 (AC-2_{K3-N2} i AC-2_{K3-CO2}). Pik ten można przypisać izolowanym grupom hydroksylowym [160].



Rysunek 12. Widma FT-IR/PAS wybranych biowęgli aktywnych otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.

Ponadto stwierdzono obecność pasm absorpcyjnych wynikających z obecności struktur alifatycznych (~2900 – 2800 cm⁻¹: drgania rozciągające C-H w -CH₂-; 1490cm⁻¹, 1500 cm⁻¹: drgania deformacyjne -CH₂-) i aromatycznych (3020 cm⁻¹, 3000 cm⁻¹: drgania rozciągające C-H; 783 cm⁻¹, 862 cm⁻¹, 938 cm⁻¹, 938 cm⁻¹ drgania deformacyjne poza płaszczyzna C-H w podstawionych strukturach pierścieni benzenowych) [79, 160-162]. Jednakże intensywność tych pasm maleje wraz ze zmniejszaniem stopnia impregnacji. Dla próbek AC-1, 5_{K3-N2} i AC-1,5_{K3-CO2} można zaobserwować pasma drgań deformacyjnych C–H poza płaszczyzna w różnie podstawionych strukturach aromatycznych (783 cm⁻¹, 862 cm⁻¹). Pasma w zakresie 1770 – 1720 cm⁻¹ obserwowane dla wszystkich materiałów są zwykle przypisywane drganiom rozciągającym C=O grup karboksylowych, ketonowych, laktonowych, jak również aldehydowych [79, 162, 163]. Ich duża intensywność wskazuje, że biowegle aktywne impregnowane kwasem fosforowym zawierają na swojej powierzchni znaczne ilości tych Potwierdzają miareczkowania grup. również dane uzyskane wyniku to W potencjometrycznego metodą Boehma [79].

W prezentowanych widmach można również zaobserwować słabe pasma w zakresie liczb falowych 1600-1500 cm⁻¹, które są związane z drganiami rozciągającymi w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego (C=C), wzmocnione przez polarne grupy funkcyjne. Szerokie, wyraźne pasma występują w zakresie liczb falowych 1370-900 cm⁻¹ z maksimami przy 938 cm⁻¹ i 1366 cm⁻¹. Ich obecność wynika z zawartości tlenowych grup funkcyjnych w badanych próbkach i wzrasta wraz ze wzrostem stopnia impregnacji. Jak wynika z doniesień literaturowych, absorpcja w tym obszarze jest charakterystyczna dla węgli utlenionych i impregnowanych kwasem fosforowym [162]. Podobne pasma absorpcji, charakterystyczne dla materiałów impregnowanych kwasem fosforowym, zaobserwowali również Hgeig i in. [164] oraz Reffas i in. [165].

Miareczkowanie potencjometryczne metodą Boehma

Obecność powierzchniowych grup tlenowych określono również metodą miareczkowania potencjometrycznego [146]. Potwierdzono obecność tlenowych grup powierzchniowych o charakterze kwasowym (Tab. 10). Można zauważyć, że na powierzchni badanych materiałów znajdują się głównie grupy karboksylowe (1,01–1,4 mgR/g) a ich ilość wzrasta wraz ze wzrostem stopnia impregnacji (*I*). Jednocześnie systematycznie zmniejsza się ilość grup laktonowych i fenolowych. Wiadomo, że na powierzchni biowęgli aktywnych mogą występować także inne grupy tlenowe, np. grupy aldehydowe, ketonowe, których obecność nie została potwierdzona przy zastosowaniu miareczkowania potencjometrycznego, jednak ich obecność stwierdzono dzięki analizie FT-IR/ATR [79].

Oznazania	Grupy	Grupy	Grupy
	karboksylowe	fenolowe	laktonowe
ргоркі	[mgR/g]	[mgR/g]	[mgR/g]
AC-1,5 _{K1}	1,29	0,13	0,05
$AC-2_{K1}$	1,32	0,08	0,01
AC-1,5 _{K2}	1,31	0,09	0,13
$AC-2_{K2}$	1,38	0,02	0,08
AC-1,5 _{K3-N2}	1,27	0,02	0,15
AC-2 _{K3-N2}	1,4	0,01	0,06
AC-1,5 _{K3-CO2}	1,13	0,12	0,09
AC-2 _{K3-CO2}	1,25	0,08	0,01
AC-1 _{K1-nad}	1,01	0,27	0,09
AC-1, 5_{K1-nad}	1,2	0,13	0,03
AC-1,5 _{K4-nad}	1,19	0,21	0,19
AC-2 _{K4-nad}	1,31	0,03	0,17

Tabela 10. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni biowęgli otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.

10.1.4. Analiza heterogeniczności energetycznej powierzchni otrzymanych biowęgli aktywnych

Termodesorpcja wody w warunkach quasi-izotermicznych

Badania termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych umożliwiły ocenę heterogeniczności powierzchni badanych biowęgli. Analiza polega na ścisłej kontroli szybkości desorpcji wody z powierzchni (woda słabo związana) i wnętrza porów (woda silnie związana) poprzez sterowanie temperaturą układu w taki sposób, aby desorpcja wody w różnych stanach energetycznych następowała stopniowo. Zależności termodesorpcji wody (Q-TG%=f(T)) w warunkach quasi-izotermicznych dla biowęgli przedstawiono na Rysunku 13.



Rysunek 13. Przebieg krzywych Q-TG% (a, b) i Q-DTG (c, d) dla materiałów otrzymanych według procedur bez nadmiaru kwasu (a, c) oraz z nadmiarem kwasu (b, d) w warunkach quasi-izotermicznych.

Niewielkie punkty przegięcia na poszczególnych krzywych odpowiadają kolejnym etapom parowania wody będącej w różnych stanach energetycznych. Zróżnicowane stany

energetyczne wody wynikają z odmiennego oddziaływania cząsteczek wody w różnych obszarach powierzchni materiału [144]. Oddziaływania te są ściśle związane z obecnością powierzchniowych grup funkcyjnych i heteroatomów oraz z zachodzeniem procesów adsorpcji wody wewnątrz mikro-, mezo- i makroporów. Termodesorpcja wody zachodzi stopniowo, co wskazuje na zmianę właściwości warstewek hydratacyjnych wraz z odległością od powierzchni ciała stałego.

Podczas termodesorpcji wody w warunkach quasi-izotermicznych do temperatury ~105°C odparowuje nadmiar cieczy znajdującej się poza porami adsorbentu, tj. woda fizycznie związana lub woda międzyziarnowa. Ponieważ materiały były wstępnie wysycane parą wodną (72h, 25°C), zawierały niewielką ilość wilgoci, która uległa desorpcji w temperaturze 100-105°C (Rys. 13a, b). Desorpcja wody z porów zachodzi w wyższych temperaturach (powyżej 105°C) z powodu oddziaływań adsorbatu z powierzchnią biowęgli.

Można zauważyć, że całkowity ubytek masy w zakresie temperatur od 105°C do 300°C jest większy dla procedur K1-nad i K4-nad (Rys. 13b). Na przykład dla próbki AC-1,5_{K1} maksymalny ubytek masy Q-TG% wynosi 16,7% (Rys. 13a), natomiast dla próbki AC-1,5_{K1-nad} jest to 22,1% (Rys. 13b). Sugeruje to, że zastosowanie procedur z nadmiarem kwasu skutkuje uzyskaniem materiałów o większej objętości porów (Tab.8) i większej ilości powierzchniowych grup funkcyjnych (Tab. 10). Obserwowana większa strata masy (Rys. 13b) wynika z obecności porów o większych rozmiarach (R_{śr} > 1,8 nm; Tab. 8). Wnioski te znajdują potwierdzenie w danych uzyskanych z adsorpcji N₂, z których wynika, że dzięki zastosowaniu procedur z nadmiarem kwasu otrzymano materiały charakteryzujące się znaczną obecnością mezoporów.

Zróżnicowany przebieg krzywych Q-DTG (Rys. 13b, d) potwierdza, że proces termodesorpcji wody zachodzi etapowo. Podczas pierwszego etapu, przy wysokim stopniu uwodnienia warstwy powierzchniowej, wszystkie pory pozostają wypełnione wodą natomiast desorpcji ulega tylko woda objętościowa (wilgoć) w temperaturze ~100°C – 105°C (Rys. 13c). W tej temperaturze woda odparowuje na granicy faz woda/powietrze. Jest to bardzo dobrze widoczne w przypadku próbek otrzymanych zgodnie z procedurami K1 i K2. Drugi etap ubytku masy wody zachodzi w wyższej temperaturze i jest związany z desorpcją wody z porów. Efekt ten stwierdzono dla węgli otrzymanych według procedury z nadmiarem kwasu (K1-nad i K4-nad; Rys. 13d) oraz procedurą K3-N₂ i K3-CO₂ (Rys. 13c). Zmiana temperatury, w której następuje najszybsza desorpcja wody, wynika z różnej porowatości

materiałów. Węgle otrzymane według procedur K3-N₂ i K3-CO₂ charakteryzują się większą ilością mikroporów w strukturze (%V_{mikro} ~ 65%, Tab. 8) i mniejszym rozmiarem porów ($R_{sr} \sim 1,4$ nm, TQ-DTG = 122°C, Rys. 13c) w porównaniu do materiałów otrzymanych według procedur z nadmiarem kwasu (%V_{mikro} = ~ 40%, $R_{sr} \sim 1,8$ nm, Tab. 8), dlatego desorpcja wody z tych ostatnich zachodzi w nieco niższej temperaturze (TQ-DTG = 118°C, Rys. 13d).

Ilość wody zaadsorbowanej na powierzchni biowęgla jest ściśle związana z jego strukturą porowatą i charakterem powierzchni (powierzchniowe grupy funkcyjne) i zależy od warunków pirolizy. Analiza danych zawartych w Tabeli 11 wskazuje, że dzięki zastosowaniu pirolizy wieloetapowej otrzymano materiały o znacznie lepiej rozwiniętej powierzchni. Największy ubytek masy Q-TG³⁰⁰ wyznaczono dla próbki otrzymanej zgodnie z procedurą K4-nad (dla próbki AC-2_{K4-nad}, Q-TG% = 27,4%), co potwierdza największą porowatość tego materiału (V_p = 0,378 cm³/g, Tab. 8). Również zastosowanie CO₂ jako dodatkowego czynnika aktywującego pozytywnie wpłynęło na rozwój struktury porowatej, co potwierdza przebieg krzywych Q-TG% próbek AC-1,5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2} (Rys. 13a, c). Spośród wszystkich materiałów otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu, właśnie te węgle charakteryzują się największą stratą masy wody zaadsorbowanej w porach (Tab. 11).



Rysunek 14. Zależność zmiany wartości energii swobodnej (ΔG) od stężenia zaadsorbowanej wody dla wybranego biowęgla AC-2_{K3-CO2}.

Na Rysunku 14 przedstawiono zależność zmian energii swobodnej (ΔG) wody w funkcji jej stężenia (C_{H2O}) na powierzchni biowęgla AC-2_{K3-CO2}. Podobny przebieg zależności $\Delta G=f(C_{H2O})$ wyznaczono dla wszystkich otrzymanych materiałów. W pierwszym etapie procesu desorpcji wody zmiany stężenia wody są niewielkie i nie przekraczają 15% początkowego stężenia wody zaadsorbowanej (Rys. 14; stężenie wody objętościowej – C_{H20}^b). Zakłada się, że parowanie wody rozpoczyna się $\Delta G^{65} = 8,7$ kJ/mol (T = 65°C). Po osiągnięciu temperatury odpowiadającej temperaturze wrzenia wody zawartej w porach ($\Delta G^b = G - G_0 = 15$ kJ/mol; 100°C) rozpoczęła się desorpcja wody słabo i silnie związanej. Proces ten zachodził w stosunkowo szerokim zakresie temperatur (Rys. 13) ze względu na mikroporowaty charakter biowęgli. Wraz ze wzrostem temperatury zaadsorbowana woda pozostawała już tylko w postaci monowarstwy, której grubość nie przekraczała jednej średnicy cząsteczki.

Tabela 11. Charakterystyka zaadsorbowanych warstw wody na powierzchni biowęgliotrzymanych z odpadów kawowych.

Oznaczenie próbki	TG ³⁰⁰ max	TG ^w	TG ^s	C _{H20}	C ^b _{H20}	C ^p _{H2O}	C ^s _{H20}	ΔG_{Σ}	$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{s}}_{\Sigma}$	n _{H20}
AC-1,5 _{K1}	202	24	178	205,3	28,1	177,3	15,5	683,6	366,7	2,62
$AC-2_{K1}$	229	49	180	229,8	47,7	182,1	18,6	699,9	357,3	2,88
AC-1,5 _{K2}	194	32	162	197,1	39,5	157,6	11,5	490,9	252,4	1,97
AC-2 _{K2}	190	31	159	191,5	37,5	154,0	11,1	523,7	276,6	2,06
AC-1,5 _{K3-N2}	187	19	168	188,6	19,3	169,2	16,6	360,6	203,1	1,30
AC-2 _{K3-N2}	203	24	179	199,8	19,8	179,9	7,5	306,8	161,4	1,18
AC-1,5 _{K3-CO2}	275	36	239	276,7	31,1	245,5	12,7	310,1	160,1	1,23
AC-2 _{K3-CO2}	330	31	299	334,9	34,9	300,0	26,3	329,6	173,2	1,27
AC-1 _{K1-nad}	260	39	221	261,6	19,8	241,8	15,4	349,2	184,0	1,32
AC-1,5 _{K1-nad}	283	62	221	283,1	23,0	260,0	13,8	315,2	161,1	1,26
AC-1,5 _{K4-nad}	364	42	322	362,9	29,8	333,1	26,3	350,4	180,9	1,37
AC-2 _{K4-nad}	377	57	320	379,9	43,3	336,6	18,1	374,3	169,7	1,65

gdzie: TG_{max}^{300} – całkowita ilość zaadsorbowanej wody [mg/g]; TG^w – ilość wody słabo związanej [mg/g]; TG^s – ilość wody silnie związanej [mg/g]; C_{H20}^{max} – maksymalne stężenie wody zaadsorbowanej [mg/g]; C_{H20}^b – stężenie wody objętościowej [mg/g]; C_{H20}^p – całkowite stężenie wody zawartej w porach [mg/g]; C_{H20}^s – stężenie silnie zaadsorbowanej wody (w mikroporach) [mg/g]; ΔG_{Σ} – całkowita swobodna energia powierzchniowa na granicy faz adsorbent/woda [mJ/m²]; ΔG_{Σ}^s – swobodna energia powierzchniowa na granicy adsorbent/woda silnie związana [mJ/m²]; n_{H20} – liczba statystycznych monowarstw wody.

Sugeruje to adsorpcję wody w postaci klastrów. Dalszy wzrost temperatury powodował termodesorpcję wody związanej bezpośrednio z powierzchnią adsorbentu

(tzw. wody silnie związanej, C_{H2O}^{s}). Na podstawie zależności $\Delta G=f(C_{H2O})$ (Rys. 14) wyznaczono wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz adsorbent/woda (Tab. 11, ΔG_{Σ}). Zaznaczony obszar na krzywej $\Delta G=f(C_{H2O})$ (Rys. 14, szare pole) odpowiadający niskim stężeniom zaadsorbowanej wody wykorzystano do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz adsorbent/woda silnie związana (Tab. 11, ΔG_{Σ}^{s}).

W Tabeli 11 przedstawiono charakterystyki warstewek wody zaadsorbowanej na powierzchni badanych biowęgli. Można zauważyć dużą zgodność parametrów otrzymanych bezpośrednio z termogramów (TG_{max}^{300} , TG^{s}) z wartościami obliczonymi. Stwierdzono, że maksymalne stężenie zaadsorbowanej wody wzrasta (C_{H20}^{max}) wraz ze wzrostem stopnia impregnacji. Dla materiałów przygotowanych w oparciu o procedury K1-nad i K4-nad wartości te są znacznie wyższe w porównaniu do wartości wyznaczonych dla pozostałych biowęgli. Wynika to z faktu, iż materiały te charakteryzują się znacznie lepiej rozwiniętą powierzchnią i strukturą porowatą (Tab. 8), przez co wykazują lepsze właściwości sorpcyjne. W przypadku stężenia wody silnie związanej C_{H20}^{s} (zaadsorbowanej w mikroporach) występuje zależność odwrotna. Wartości C_{H20}^{s} zmniejszają się wraz ze wzrostem stopnia impregnacji, ponieważ wzrost *I* powoduje zmniejszenie udziału mikroporów.

W Tabeli 11 zamieszczono również wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz adsorbent/woda (ΔG_{Σ}) oraz swobodnej energii powierzchniowej na granicy adsorbent/woda silnie związana (ΔG_{Σ}^{s}). Najwyższe wartości omawianych parametrów wyznaczono dla materiałów o najsłabiej rozwiniętej powierzchni (otrzymanych według procedur K1 i K2).

Na Rysunku 15a i b przedstawiono zależność efektywnego promienia parującej kropli od stężenia zaadsorbowanej wody dla przykładowych biowęgli AC-1,5_{K3-N2} (Rys. 15a) i AC-1,5_{K4-ex} (Rys. 15b). Przyjmuje się, że wielkość parującej kropli zależy od wielkości porów badanego materiału. W przypadku badanych biowęgli rozkład wielkości parujących kropli wody ma kształt krzywej dzwonowatej i odpowiada rozkładowi Gaussa co wskazuje, że w początkowej fazie termodesorpcji wody (niska temperatura, wysokie C_{H2O}) efektywny promień parującej kropli jest mały, a wraz ze zmniejszaniem stężenia wody, czyli wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta do wartości określającej promień porów dominujących

(R_{dom}). Dalszy wzrost temperatury powoduje spadek stężenia zaadsorbowanej wody i zmniejszenie wielkości efektywnego promienia parującej kropli.



Rysunek 15. Zależność efektywnego promienia parującej kropli od stężenia zaadsorbowanej wody na powierzchni biowęgli AC-1, 5_{K3-N2} (a) i AC-1, 5_{K4-nad} (b) oraz zależność dG/dM (dG/dM oznacza zmianę energii swobodnej układu podczas parowania wody z powierzchni) w warunkach małego wypełnienia zaadsorbowaną wodą powierzchni materiałów AC-1, 5_{K3-N2} (c) i AC-1, 5_{K4-nad} (d).

Na Rysunku 15c i d przedstawiono zależności dG/dM w funkcji liczby statystycznych monowarstw wody (n) w warunkach małego pokrycia wodą dla przykładowych biowęgli AC-1,5_{K3-N2} (Rys. 15c) i AC-1,5_{K4-nad} (Rys. 15d). Na przedstawionych zależnościach można zaobserwować liczne maksima, wskazujące na powstawanie różnych klastrów wody na powierzchni badanych biowęgli. Obecność wielu pików wskazuje na słabo uporządkowaną strukturę skupisk wody.

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

Strukturę porowatą otrzymanych biowęgli określono również metodą krioporometrii DSC. Metoda opiera się na zjawisku obniżania temperatury zamarzania cieczy w wyniku jej uwięzienia w porach badanych materiałów. Stopień wypełnienia porów przez media o różnej polarności zależy od charakteru powierzchni badanego materiału i jest związany z jego porowatością [144]. Przyjęto, że lód topi się w najwęższych porach (R_{min}) w temperaturze początku piku (T_{onset}), natomiast temperatura maksimum piku (T_{max}) odpowiada temperaturze topnieniu lodu w porach średniej wielkości (R_{śr}) [166]. Charakterystyczne temperatury topnienia lodu w badanych materiałach przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Temperatury topnienia lodu wyznaczone na podstawie termogramów DSC dla biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych impregnowanych H_3PO_4 .

Oznaczenie próbki	Tonset	T _{max}	ΔH_{f}	
AC-1,5 _{K1}	-4,49	-2,82	302,3	
AC-2 _{K1}	-5,38	-3,79	288,2	
AC-1,5 _{K2}	-5,44	-3,83	276,6	
$AC-2_{K2}$	-5,84	-4,09	310,2	
AC-1,5 _{K3-N2}	-4,76	-3,18	277,0	
AC-2 _{K3-N2}	-5,16	-3,56	274,4	
AC-1,5 _{K3-CO2}	-4,37	-2,92	294,0	
AC-2 _{K3-CO2}	-3,99	-2,55	270,4	
AC-1 _{K1-nad}	-4,91	-3,28	317,3	
AC-1, 5_{K1-nad}	-5,40	-3,28	327,0	
AC-1,5 _{K4-nad}	-5,65	-3,79	219,4	
AC-2 _{K4-nad}	-4,10	-3,60	268,3	

gdzie: T_{onset} – temperatura początku przemiany fazowej [°C]; T_{max} – temperatura, w której przemiana zachodzi najszybciej [°C]; ΔH_f – zmiany entalpii topnienia lodu [J/g].

Na podstawie analizy termogramów DSC stwierdzono przesunięcia charakterystycznych temperatur topnienia lodu (T_{onset}) w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem stopnia impregnacji i wydłużeniem czasu procesu pirolizy (z wyjątkiem procedur K3-CO₂ i K4-nad). Ponadto zaobserwowano obniżenie temperatury topnienia lodu zawartego w porach (w zakresie od -3,99°C do -5,65°C) w stosunku do temperatury topnienia

lodu w warunkach normalnych (0°C) (Tab. 12). Obniżenie temperatury topnienia lodu jest wynikiem oddziaływań wody z powierzchnią w wąskich porach badanych materiałów. Zmiany entalpii procesu topnienia (ΔH_f , Tab. 12) wyznaczone dla biowęgli są mniejsze od standardowej entalpii topnienia lodu (334 J/g). Jest to związane z oddziaływaniem wody z powierzchnią porów i wzajemnymi oddziaływaniami cząsteczek wody w porach. Największe odchylenie zaobserwowano dla serii adsorbentów otrzymanych według procedury K4-nad (219,4 - 268,3 J/g), a najmniejsze dla materiałów przygotowanych według procedury K1-nad (317,3 - 327,0 J/g).



Rysunek 16. Krzywe rozkładu objętości porów w funkcji ich średnich promieni otrzymanych na podstawie analizy termogramów topnienia lodu dla materiałów otrzymanych ze stałych odpadów kawowych według procedur bez (a) i z nadmiarem kwasu (b).

Na Rysunku 16a i b przedstawiono krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni uzyskane na podstawie termogramów topnienia lodu. Kształt analizowanych krzywych wskazuje na mikroporowatą strukturę badanych materiałów, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi z danych adsorpcji N_2 (Rys. 5).

10.1.5. Adsorpcja barwnika organicznego na biowęglach otrzymanych z odpadów kawowych

Kinetyka adsorpcji

Z punktu widzenia możliwości zastosowania materiałów węglowych otrzymywanych z różnego typu odpadów niezwykle ważne jest zbadanie ich właściwości adsorpcyjnych w odniesieniu do substancji zanieczyszczających środowisko naturalne. W prezentowanych badaniach przeanalizowano właściwości adsorpcyjne przykładowych biowęgli (AC-1,5_{K3-CO2} i AC- 2_{K3-CO2}) otrzymanych z odpadów kawowych jako potencjalnych adsorbentów w odniesieniu do modelowego barwnika (błękit metylenowy).

Pierwszym etapem badań było określenie równowagi procesu adsorpcji czyli czasu kontaktu adsorbent/adsorbat, po którym zostaje osiągnięty stan równowagi adsorpcyjnej. Jak można zaobserwować (Rys. 17), w początkowym etapie (około 20 h) adsorpcja barwnika na obydwu badanych materiałach zachodziła bardzo intensywnie. Wraz z wydłużeniem czasu, szybkość adsorpcji stopniowo malała aż do momentu osiągnięcia przez układ stanu równowagi dynamicznej. Efekt ten można wytłumaczyć faktem, iż w początkowym etapie adsorpcji w układzie występuje duża liczba dostępnych miejsc aktywnych, które wykazują zdolność do adsorpcji cząsteczek barwnika. Po pewnym czasie szybkość adsorpcji zmniejszała się, co było związane ze stopniowym wysyceniem centrów aktywnych a ponadto pozostałe, wolne miejsca adsorpcyjne były trudne do zajęcia ze względu na działanie sił odpychających pomiędzy cząsteczkami błękitu metylenowego zaadsorbowanymi na powierzchni a cząsteczkami obecnymi w roztworze [167]. W związku z tym, że badane materiały zawierają w swojej strukturze głównie mikropory (AC-1,5_{K3-CO2} %S_{micro} = 76,3% i AC-2_{K3-CO2} %S_{micro} = 74,5%; Tab. 8), stan równowagi został osiągnięty dopiero po około 130 h.



Rysunek 17. Kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC-1, 5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2}.

Aby lepiej zrozumieć kinetykę adsorpcji błękitu metylenowego na badanych materiałach wyznaczono parametery kinetyczne dla modeli kinetycznych pseudo-pierwszego (PFO) oraz pseudo-drugiego (PSO) rzędu wykorzystując zależności liniowe [168]. Wyznaczone parametry równań kinetycznych zebrano w Tabeli 13a. Stwierdzono, że w przypadku PFO obliczone wartości q_{e,calc} są znacznie bardziej zbliżone do wartości q_{e,exp}

otrzymanych experymentalnie niż wartości $q_{e,calc}$ wyznaczone na podstawie rówania pseudo-drugiego rzędu. Jednakże współczynniki korelacji R² w przypadku obu materiałów osiągają wyższe wartości dla modelu pseudo-drugiego rzędu (R² = 0,96 - 0,99). Zatem można stwierdzić, że model pseudo-drugiego rzędu lepiej opisuje kinetykę adsorpcji błękitu metylenowego na badanych biowęglach. Na Rysunku 18 przedstawiono liniowe postacie równań kinetycznych pseudo-pierwszego (Rys. 18a) i pseudo-drugiego rzędu (Rys. 18b). Można zauważyć, że otrzymane dane eksperymentalne są lepiej opisywane za pomocą równania pseudo-drugiego rzędu.



Rysunek 18. Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych ze stałych odpadów kawowych za pomocą równania pseudo-pierwszego (PFO) (a) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b).

Badane biowęgle to materiały niejednorodne energetycznie co oznacza, że na ich powierzchni występują centra aktywne o różnej sile wiązania cząsteczek adsorbatów, np. barwnika. Na tego typu powierzchni może również zachodzić proces chemisorpcji [168, 169]. Dlatego w prezentowanych badaniach zastosowano model Elovicha. Wysokie wartości współczynnika korelacji $R^2 = 0,90$ dla AC-1,5_{K3-CO2} i $R^2 = 0,94$ dla AC-2_{K3-CO2} (Tab. 13a) świadczą o tym, że na szybkość adsorpcji ma wpływ również proces chemisorpcji. Jednakże dane doświadczalne (Tab. 13a) jednoznacznie wskazują na znacznie lepszą zgodność z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

Model dyfuzji wewnątrzcząstkowej zaproponowany przez Webera-Morrisa [168] wykorzystano, aby określić mechanizm kontrolujący kinetykę procesu adsorpcji barwnika na otrzymanych materiałach. Dzięki wyznaczeniu zależności $q_t = f(t^{1/2})$ można określić mechanizm adsorpcji występujący w danym układzie. Zależność ta może przybierać charakter jednoliniowy bądź wieloliniowy. Na Rysunku 19 przedstawiono zależność q_t względem $t^{1/2}$

natomiast w Tabeli 13b zawarto parametry kinetyczne modelu dyfuzji wewnątrzcząstkowej, wyznaczone na podstawie zależności liniowych. Jak wynika z przebiegu krzywych przedstawionych na Rysunku 19, dla obydwu badanych biowęgli otrzymano zależności wieloliniowe, wskazujące na obecność trzech etapów procesu adsorpcji. Pierwszy etap jest bardzo szybki i obejmuje adsorpcję barwnika na najbardziej dostępnych centrach aktywnych znajdujących się na powierzchni adsorbentu. Drugi etap zachodzi wolniej i jest związny z dyfuzją wewnatrzcząstkową cząsteczek błękitu metylenowego w porach biowęgli aktywnych. Natomiast trzeci etap wyraźnie wskazuje na osiąganie stanu równowagi, w którym szybkość dyfuzji wewnątrzcząstkowej znacznie zmalała, co mogło wynikać z bardzo niskiego stężenia barwnika pozostałego w roztworze [170], mniejszej liczby dostępnych miejsc aktywnych [171], jak również znacznego spowolnienia dyfuzji cząsteczek barwnika do wnętrza miroporów [172].



Rysunek 19. Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC- $1,5_{K3-CO2}$ i AC- 2_{K3-CO2} .

Potwierdzeniem tych obeserwacji są dane zawarte w Tab. 13b. Otrzymane wyniki wskazują, że dla każdego kolejnego etapu wartości stałych szybkości (k_d) zmniejszają się: $k_{d1}>k_{d2}>k_{d3}$. Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku próbki AC-2_{K3-C02}, gdzie wartości k_d wynosiły odpowiednio: $k_{d1} = 50,80 > k_{d2} = 29,16 > k_{d3} = 3,64$. Ponadto otrzymano bardzo wysokie wartości współczynnika korelacji R² (R² > 0,95; Tab. 13b), który charakteryzuje liniowe dopasowanie w przypadku drugiego odcinka zależności q_t=*f*(t^{1/2}). Na podstawie powyższych obserwacji i wniosków stwierdzono, że w procesie adsorpcji błękitu metylenowego na badanych biowęglach aktywnych zjawisko dyfuzji wewnątrzcząstkowej odgrywa istotną rolę, lecz nie jest etapem decydującym o szybkości całego procesu.

Tabela 13. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z odpadów kawowych.

(a)			PFO			PSO			model kinetyczny Elovicha		
Oznaczenie próbki	q _e , exp	q e, calc	$\mathbf{k_1}$	\mathbf{R}^2	q e, calc	\mathbf{k}_2	\mathbf{R}^2	α	β	\mathbf{R}^2	
AC-1,5 _{K3-CO2}	358,76	372,04	4,61*10 ⁻²	0,93	500,00	5,13*10 ⁻⁵	0,96	0,835	0,016	0,90	
AC-2 _{K3-CO2}	311,40	244,94	8,06*10 ⁻²	0,98	500,00	9,3*10 ⁻⁵	0,99	1,667	0,018	0,94	

Model dyfuzji wewnątrzcząstkowej **(b)** Etap II Etap III Etap I \mathbf{R}^2 \mathbf{R}^2 Oznaczenie próbki C₃ \mathbf{R}^2 C_1 \mathbf{C}_2 k_{d1} k_{d2} k_{d3} $AC-1, 5_{K3-CO2}$ 0,125 0,97 0,98 7,94 242,4 0,92 29,02 25,41 15,79 23,29 $AC-2_{K3-CO2}$ 50,80 0.512 0,82 29,16 0,96 273.8 3,64 0.91

gdzie: k_1 – stała szybkości reakcji modelu pseudo-pierwszego rzędu [h⁻¹]; k_2 – stała szybkości reakcji modelu pseudodrugiego rzędu [g/mg h⁻¹];]; α – początkowa szybkość adsorpcji [mg/gh]; β – stała desorpcji [g/mg]; k_{d1} , k_{d2} , k_{d3} – stałe szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla pierwszego, drugiego i trzeciego etapu [mg/g h^{-1/2}]; C₁, C₂, C₃ – grubość warstwy granicznej dla pierwszego, drugiego i trzeciego etapu [mg/g].

Tabela 14. Wyznaczone parametry równań Langmuira, Freundlicha i Radke-Prausnitza opisujące proces adsorpcji MB na biowęglach otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.

Oznaczenie	a	Langmuir				Freundlich				Radke–Prausnitz				
próbki	Че, exp	q m, calc	K _L	\mathbf{R}^2	%Dev	n	K _F	\mathbf{R}^2	%Dev	K _{RP}	α	β	\mathbf{R}^2	%Dev
AC-1,5 _{3-CO2}	200,30	219,00	0,026	0,96	9,32	4,24	48,22	0,87	19,56	3,74	0,004	1,22	0,98	5,65
AC-2 _{3-CO2}	237,67	253,20	0,036	0,98	8,58	4,14	57,24	0,91	19,79	7,55	0,018	1,09	0,98	6,98

gdzie: K_L – stała modelu Langmuira [L/mg]; K_F – stała modelu Freundlicha [mg/g]; n – parametr modelu Freundlicha; K_{RP} – stała modelu Radke-Prausnitza [L/mg]; α – parametr modelu Radke-Prausnitza [L^{β} mg^{- β}]; β – wykładnik modelu izotermy Radke-Prausnitza związany z heterogenicznością adsorpcji.

Izotermy adsorpcji

Na Rysunku 20 przedstawiono izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na wybranych biowęglach AC-1,5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2} otrzymanych ze stałych odpadów kawowych. W obu przypadkach pojemności sorpcyjne wzrastają wraz ze wzrostem stężenia błękitu metylenowego, natomiast przy wysokich stężeniach barwnika osiągają plateau. Maksymalna pojemność sorpcyjna obliczona na podstawie danych experymentalnych wynosi 200,30 mg/g dla próbki AC-1,5_{K3-CO2} (Rys. 20a) oraz dla AC-2_{K3-CO2} q_{e, exp}= 237,67 mg/g (Rys. 20b).



Rysunek 20. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na powierzchni biowęgli: $AC-1,5_{K3-CO2}$ (a) i $AC-2_{K3-CO2}$ (b) otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.

Pojemność sorpcyjna biowęgla AC-2_{K3-CO2} jest większa w porównaniu do materiału AC-1,5_{K3-CO2}, ponieważ charakteryzuje się on znacznie lepiej rozwiniętą strukturą oraz większą objętością porów (Tab. 8; Rys. 5). Ponadto założono, że różnica ta mogła również wynikać z różnej liczby dostępnych miejsc aktywnych. Biowęgiel AC-2_{3-CO2} charakteryzuje się wyższym stosunkiem impregnacji, a co za tym idzie zawiera w swojej strukturze więcej atomów fosforu. Według Puziy i in. [173] heteroatomy nadają węglom specyficzne właściwości adsorpcyjne, a materiały węglowe zawierające fosfor wykazują wysoką zdolność adsorpcyjną w stosunku do jonów metali i cząsteczek organicznych (np. cząsteczek barwnika).

Określenie odpowiedniego typu izotermy adsorpcji jest ważne dla opisania sposobu, w jaki adsorbowane cząsteczki są rozmieszczane na powierzchni i oddziałują z adsorbentami. W badaniach wykorzystano izotermy dwuparametrowe modeli Langmuira i Freundlicha, jak również izotermę trójparametrową modelu Radke-Prausnitza (Rys. 20). Model izotermy Langmuira jest powszechnie stosowany do opisu adsorpcji substancji

roztworów wodnych. Podstawowym założeniem tego modelu jest adsorpcja Z monowarstwowa na powierzchni homogenicznej. Według teorii Langmuira cząsteczki adsorbatu mogą związać się na określonych miejscach aktywnych, jednakże każde miejsce może zaadsorbować tylko jedna czasteczkę. Model Freundlicha jest stosowany w przypadku adsorbentów mikroporowatych oraz materiałów charakteryzujących się heterogenicznościa energetyczną [168]. Z kolei model izotermy Radke-Prausnitza jest stosowany do opisu adsorpcji substancji organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych na materiałach niejednorodnych, np. na biowęglach. W przypadku modelu izotermy Langmuira (Tab. 14) uzyskano bardzo wysokie wartości współczynnika korelacji R^2 ($R^2 > 0.95$), co może oznaczać, że model ten dobrze opisuje proces adsorpcji. Wartości q_{m,cal} wynoszą odpowiednio 219,00 mg/g (AC-1,5_{K3-CO2}) i 253,20 mg/g (AC-2_{K3-CO2}), a zatem są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych eksperymentalnie q_{e,exp} (Tab. 14). Jednakże wartości średniego odchylenia bezwzględnego (%Dev) są stosunkowo wysokie, gdyż wynoszą ~9%. Dla drugiego modelu – Freundlicha, wyznaczone wartości współczynników dopasowania R² są nieco niższe w porównaniu do modelu Langmuira. Współczynnik K_F, będący stała powinowactwa, odzwierciedla siłę oddziaływań pomiędzy adsorbatem i adsorbentem. W przypadku obydwu badanych materiałów uzyskano bardzo wysokie wartości $(AC-1,5_{K3-CO2} - 48,22 \text{ oraz } AC-2_{K3-CO2} - 57,24)$. Wartości n wynoszą ~ 4,2 co może wskazywać na znaczny udział adsorpcji chemicznej. Im wyższa jest wartość n, tym silniejsze są oddziaływania pomiędzy cząsteczkami barwnika a powierzchnią biowegla [174]. Niestety %Dev wynosi ~20%, co oznacza, że jest bardzo duża różnica pomiędzy wartościami q_{e.exp} otrzymanymi eksperymentalnie a wartościami przewidywanymi q_{e.pred}. Modele izoterm Langmuira i Freundlicha nie wyjaśniają w wystarczającym stopniu mechanizmu adsorpcji, więc podjęto próbę opisu adsorpcji przy wykorzystaniu modelu izotermy Radke-Prausnitza, który stosuje się do opisu adsorpcji na powierzchniach silnie niejednorodnych (Rys. 20a, b). Dzięki zastosowaniu tego modelu uzyskano bardzo dobre dopasowanie, współczynnik korelacji dla obydwu badanych materiałów wynosi $R^2 > 98$. Ponadto wyznaczono niskie wartości średniego odchylenia bezwzględnego (%Dev): AC-1,5_{K3-CO2} - 5,65% oraz AC-2_{K3-CO2} - 6,98%. Zatem stwierdzono, że model ten najlepiej wyjaśnia mechanizm adsorpcji błękitu metylenowego na badanych bioweglach.

Na podstawie badań opisanych w *podrozdziale 10.1.* stwierdzono, że stałe odpady kawowe są odpowiednim materiałem wyjściowym do produkcji biowęgli aktywnych. Zastosowanie aktywacji chemicznej z użyciem kwasu fosforowego(V) jako czynnika

aktywującego, umożliwiło uzyskanie materiałów o dobrze rozwiniętej powierzchni i charakteryzujących się strukturą mikro-/mezoporowatą. Zwiększenie stopnia impregnacji, wprowadzenie izotermicznych etapów pośrednich w wybranych temperaturach i wydłużenie czasu pirolizy pozytywnie wpłynęło na kreowanie struktury porowatej. Wykorzystanie CO_2 jako dodatkowego czynnika utleniającego było bardzo efektywne, gdyż pozwoliło otrzymać biowęgle aktywne o powierzchni właściwej $S_{BET} = 614,8 - 720,9 m^2/g$ charakteryzujące się 76% udziałem mikroporów. Biowęgle te wyróżniają się najlepiej rozwiniętą powierzchnią i największą objętością porów spośród materiałów otrzymanych według procedur bez nadmiaru kwasu. Analiza termiczna otrzymanych biowęgli wykazała, że były one bardziej stabilne termicznie (420°C - 450°C) niż węgle nieimpregnowane (~300°C), co uzasadnia użycie H₃PO₄ jako czynnika aktywującego. Na podstawie analizy SEM stwierdzono, że powierzchnia badanych materiałów jest niejednorodna, z licznymi kanałami, szczelinami i zagłębieniami. Zaobserwowano również tworzenie tzw. skóry fosforanowej.

Na podstawie przeprowadzonych bada sykazano, że otrzymane materiały weglowe charakteryzowały się struktura amorficzna. Na podstawie miareczkowania metoda Boehma oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR/PAS) stwierdzono obecność licznych powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym, głównie karboksylowych. Analiza heterogeniczności energetycznej powierzchni metoda termodesorpcji wody w warunkach Q-TG wykazała wieloetapowość procesu desorpcji na granicach faz adsorbent/woda i woda/powietrze w wyniku silnych oddziaływań cząsteczek wody wewnątrz mikroporów. Stwierdzono, że ze względu na znaczną heterogeniczność powierzchni i silne oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią i między sobą, woda na powierzchni występuje w formie słabo uporządkowanych skupisk. Zróżnicowane oddziaływania między cząsteczkami wody a powierzchnią badanych materiałów potwierdzono wyznaczając obniżenie zmian entalpii topnienia lodu (AH) metodą krioporometrii.

Otrzymane materiały charakteryzują się bardzo dobrą zdolnością sorpcyjną w stosunku do błękitu metylenowego ($q_{e,exp} = 200,3 - 237,67 \text{ mg/g}$). Proces adsorpcji jest opisany za pomocą modelu izotermy Radke-Prausnitza, natomiast kinetykę procesu opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu.

92

10.2. Biowęgle z otrąb pszennych

10.2.1. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych

Analiza techniczna

W Tabeli 15 przedstawiono wyniki analizy technicznej materiału wyjściowego (otrąb pszennych) oraz otrzymanych biowęgli. Na podstawie analizy danych stwierdzono, że prekursor zawierał 72,4% lotnych związków (VM%), 18,3% związków w formie stałej (FC%) oraz 8,7% pozostałości nieorganicznych.

Oznaczenie próbki	Substancje lotne [%]	Popiół [%]	Węgiel związany z materią stałą [%]		
otręby pszenne	72,4	8,7	18,3		
AC-O1	39,1	16,9	38,9		
AC-O1 _{MKF}	28,5	22,4	44,8		
AC-O1-OX	31,4	35,2	31,8		
AC-O1-OX _{MKF}	19,8	36,3	40,3		
AC-O2	24,6	19,9	51,7		
$AC-O2_{MKF}$	19,9	26,0	50,8		

Tabela 15. Wyniki analizy technicznej dla materiału wyjściowego i biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

Aktywacja parą wodną spowodowała znaczne zmniejszenie zawartości substancji lotnych (próbka AC-O1-OX), co świadczy o uporządkowaniu atomów węgla w biowęglu poprzez włączenie go w powstające stałe struktury organiczne. Zmniejszenie zawartości substancji lotnych jest bardziej intensywne podczas modyfikacji z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii (AC-O1_{MKF}, AC-O1-OX_{MKF}), jednak najmniejsza ich zawartość występuje w biowęglach aktywnych otrzymanych zgodnie z procedurą O2 (Tab. 5). W wyniku wprowadzenia 2-godzinnego pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C uzyskano materiały o najmniejszej zawartości VM% (różnica pomiędzy próbkami AC-O1 i AC-O2 wynosi 12,5%) i największej zawartości FC% (AC-O2; FC% = 51,7%). W porównaniu z materiałem wyjściowym zawartość FC% wzrasta we wszystkich materiałach. Zawartość popiołu w badanych materiałach waha się od 16,9 do 36,3% i jest ściśle związana ze sposobem aktywacji biowęgla. Obecność największej ilości popiołu zaobserwowano w przypadku biowęgli aktywowanych przegrzaną parą wodną: AC-O1-OX i AC-O1-OX_{MKF}.

Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂ w 77 K

W Tabeli 16 przedstawiono dane dotyczące stopnia wypału (%_W), które wyznaczono bezpośrednio po procesie pirolizy, informujące o wydajności procesu oraz rozwinięciu powierzchni właściwej materiałów węglowych. Analiza wartości %_W wskazuje, że zarówno atmosfera (CO₂), wydłużenie pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C oraz zastosowanie dodatkowego środka utleniającego (przegrzana para wodna) spowodowało intensywne zwiększenie stopnia wypału, a tym samym lepsze rozwinięcie powierzchni. Dla materiałów pirolizowanych (z równoczesną aktywacją) w atmosferze CO₂ wartości te wynoszą w zakresie %_W = 74 - 75%. Największe wartości %_W zaobserwowano dla biowęgla AC-O1-OX (%_W ~ 85%), dla którego dodatkowym czynnikiem aktywującym była przegrzana para wodna. Różnice w wartościach stopnia wypału dla materiałów pirolizowanych w atmosferze CO₂ i w obecności pary wodnej (~10%) potwierdzają skuteczność pary wodnej jako czynnika aktywującego. Według Wigmansa [100] para wodna jest znacznie skuteczniejszym środkiem aktywującym niż CO₂. Mniejszy rozmiar cząsteczek pary wodnej umożliwia szybszą dyfuzję przez kanały porów oraz łatwiejszy dostęp w procesie kreowania mikroporów w materiałach aktywowanych.

Oznaczenie próbki	S _{BET}	S _{mikro}	$\mathbf{V_p}^*$	V _{mikro}	V _{total} **	V _{makro} **	R _{śr}	%w
AC-O1	339,6	307,7	0,160	0,134	1,252	1,092	0,94	75,4
AC-O1 _{MKF}	358,4	298,6	0,179	0,130	1,031	0,852	0,99	_
AC-01-OX	594,0	405,7	0,356	0,174	3,013	2,657	1,20	84,4
$AC-O1-OX_{MKF}$	600,4	367,4	0,380	0,156	2,340	1,960	1,28	_
AC-O2	346,7	320,5	0,157	0,140	1,686	1,529	0,91	74,6
AC-O2 _{MKF}	393,9	320,0	0,197	0,139	1,286	1,089	1,00	_

Tabela 16. Charakterystyki strukturalne biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa $[m^2/g]$, S_{mikro} – powierzchnia mikroporów $[m^2/g]$; V_p^* – objętość porów określona na podstawie danych z adsorpcji/desorpcji N₂ [cm³/g]; V_{mikro} – objętość mikroporów [cm³/g]; V_{total}^{**} – całkowita objętość porów określona za pomocą miareczkowania metanolem [cm³/g]; V_{makro}^{**} – objętość makroporów [cm³/g]; V_{makro}^{**} – objętość makroporów [cm³/g]; V_{makro}^{**} – objętość makroporów [cm³/g]; V_{makro}^{**} – V_p^* [cm³/g]; R_{sr} – średni promień porów [nm]; ‰ – stopień wypału [%].

W Tabeli 16 zawarto charakterystyki strukturalne biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych, natomiast na Rysunku 21 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu

(Rys. 21a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (Rys. 21b). Według klasyfikacji IUPAC kształt izoterm wyznaczonych dla próbek AC-O1 i AC-O2 wskazuje, że są to izotermy typu I bez widocznych pętli histerezy (Rys. 21a). Są one charakterystyczne dla materiałów mikroporowatych (wysokie wartości S_{mikro}, R_{śr} < 1 nm), na których zachodzi proces adsorpcji monowarstwowej. Izotermy te praktycznie pokrywają się, co wskazuje na niewielkie różnice w ich strukturze (Rys. 21a, Tab. 16). Wydłużenie pośredniego etapu izotermicznego (do 2 godzin, procedura O2, Tab. 5) w temperaturze 400°C spowodowało, że powierzchnia materiału AC-O2 była nieco lepiej rozwinięta (S_{BET} = 346,7 m²/g, V_p = 0,179 cm³/g), niż S_{BET} materiału otrzymanego według procedury O1 (AC-O1; S_{BET} = 339,6 cm³/g, V_p = 0,160 cm³/g). Jednakże różnica jest niewielka a biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne procedura ta jest niekorzystna. Na krzywych rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (Rys. 21b) można zauważyć pik, który świadczy o obecności porów o R_{dom} ~ 2 nm (wąskie mezopory) we wszystkich badanych materiałach.



Rysunek 21. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

Bardzo korzystne dla rozwinięcia powierzchni biowęgla było wprowadzenie pary wodnej w temperaturze 800°C (próbka: AC-O1-OX). Dodatkowe utlenianie parą wodną spowodowało lepsze rozwinięcie struktury powierzchni i zwiększenie objętości i rozmiaru porów R_{śr}. Izoterma wyznaczona dla materiału AC-O1-OX to izoterma typu IV (Rys. 21a), charakterystyczna dla materiałów mezoporowatych. Wyraźnie widoczna pętla histerezy typu H4 wskazuje na obecność porów szczelinowych, które są charakterystyczne dla biowęgli. Otrzymany materiał (AC-O1-OX) ma dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą $S_{BET} = 594,0 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz objętość porów $V_p = 0,356 \text{ cm}^3/\text{g}$. Na krzywych rozkładu objętości porów dV/dR (Rys. 21b) można zaobserwować pik wskazujący na obecność porów o promieniu $R_{dom} \sim 2 \text{ nm}$.

Aby jeszcze bardziej rozwinąć porowatość otrzymanych biowęgli zastosowano modyfikację hydrotermalną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii. Modyfikacja ta spowodowała nieznaczne rozwinięcie powierzchni w przypadku materiałów aktywowanych na etapie pirolizy przegrzaną parą wodną (AC-O1-OX, Tab. 16), znacznie skuteczniejsza okazała się w przypadku biowęgla pirolizowanego jedynie w atmosferze CO₂ (AC-O2) (Tab. 16). Kształt izotermy klasyfikowany jako typ I (AC-O2_{MKF}, Rys. 21a) świadczy o znacznym udziale mikroporów, jednakże pojawia się również słabo wykształcona pętla histerezy wskazująca na wykreowane podczas aktywacji mezoporów. W przypadku próbki AC-O1-OX porowatość była rozwijana już na etapie aktywacji parą wodną podczas pirolizy, więc dodatkowe zastosowanie modyfikacji hydrotermalnej nie było efektywne. Analiza kształtu izotermy wyznaczonej dla próbki AC-O1-OX_{MKF} wskazuję, że jest to izoterma typu IV z dobrze rozwiniętą pętlą histerezy typu H4, co świadczy o obecności mezoporów o kształcie szczelinowym. Średnie wartości promienia porów (R_{śr}) wyznaczone dla otrzymanych materiałów wynoszą od 0,9 nm do1,3 nm (Tab. 16).

Wartości całkowitej objętości porów V_{total} i objętości makroporów V_{makro} są znacznie wyższe niż wartości porów sorpcyjnych (V_p) określone na podstawie danych adsorpcji/desorpcji N₂. Biowęgle otrzymane w utleniającej atmosferze pary wodnej (AC-O1-OX V_{total} = 3,013 cm³/g) oraz dodatkowo poddane modyfikacji hydrotermalnej (AC-O1-OX_{MKF}V_{total} = 2,34 cm³/g) charakteryzowały się dużą całkowitą objętością porów. Niestety, w przypadku pozostałych materiałów zastosowanie modyfikacji hydrotermalnej spowodowało zmniejszenie całkowitej objętości porów (V_{total} ~ 0,947 – 1,031 cm³/g) wskutek wypalania cienkich ścianek porów.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Na dyfraktogramach XRD (Rys. 22) wybranych biowęgli można zaobserwować szerokie, rozmyte piki C(002) z maksimum w położeniu $2\theta \sim 23^{\circ}$, które są charakterystyczne dla niegrafitowych struktur węglowych. Wskazuje to na strukturę amorficzną otrzymanych materiałów. Niskie i szerokie piki dyfrakcyjne C(100) widoczne w położeniu $2\theta \sim 43^{\circ}$ wskazują na obecność niewielkiej liczby struktur grafitowych [155,156].



Rysunek 22. Dyfraktogram wybranych biowęgli AC-O1 i AC-O1-OX otrzymanych z otrąb pszennych.

Ponadto na przedstawionych dyfraktogramach widoczne są bardzo wyraźne piki w położeniu $2\theta = 15^{\circ}$ i 18°, które według Liu i Ng [175] wskazują na obecność skrobi typu A pochodzącej z otrąb pszennych. Dodatkowo pik przy $2\theta = 26,6^{\circ}$ świadczy o obecności SiO₂, która jest obecna w popiele [77].

Spektroskopia Ramana

Na Rysunku 23 przedstawiono widma Ramana otrzymane dla wybranych biowęgli. Na widmach można zaobserwować znaczny wzrost intensywności pasm D i G dla próbki AC-O1-OX w porównaniu z innymi materiałami. Nie zaobserwowano natomiast istotnych zmian w położeniu pasma G, które determinuje rodzaj struktury materiału węglowego. Dla większości testowanych biowęgli stosunek intensywności pasm I_D/I_G wynosi 0,92 - 0,94, co świadczy o małym stopniu grafityzacji i braku uporządkowania materiału węglowego.



Rysunek 23. Widma Ramana dla wybranych biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

Wyjątek stanowi próbka AC-O1-OX, dla której $I_D/I_G = 0,96$, co wskazuje na nieco wyższy stopień grafityzacji [157] oraz lepsze uporządkowanie struktur węglowych w wyniku zastosowania pary wodnej jako dodatkowego środka utleniającego.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS)

Na Rysunku 24 przedstawiono obrazy SEM dla wybranych biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych. Biowęgiel otrzymany w procesie pirolizy tylko w obecności CO₂ (AC-O1) charakteryzuje się strukturą niejednorodną (Rys. 24a). Powierzchnia tego materiału zawiera liczne szczeliny i zagłębienia o różnych rozmiarach i kształtach, jest szorstka i pofałdowana. Piroliza prowadzona w utleniającej atmosferze pary wodnej spowodowała dodatkowe wypalenie materiału węglowego, czego skutkiem było otwarcie porów (AC-O1-OX, Rys. 24b). Z kolei zastosowanie modyfikacji hydrotermalnej spowodowało poszerzenie istniejących porów, wskazując na jeszcze lepsze uporządkowanie struktury węgla. Atmosfera utleniająca przyczyniła się do usunięcia nieuporządkowanych cząstek materiału węglowego, co spowodowało, że struktura stała się bardziej jednorodna (AC-O1-OX_{MKF}, Rys. 24c). Materiał ten charakteryzował się najlepiej rozwiniętą powierzchnią i strukturą porowatą (Tab. 16).



Rysunek 24. Obrazy SEM dla biowęgli AC-O1 (a), AC-O1-OX (b) i AC-O1-OX_{MKF} (c) otrzymanych z otrąb pszennych (powiększenie 1000x).

Mikroanaliza EDS (Tab. 17) wykazała, że skład pierwiastkowy jest charakterystyczny dla biowęgli otrzymywanych z odpadów organicznych. Badane materiały zawierały węgiel (~73,03 – 90,49%), tlen (~3,81 – 11,28%), azot (~1,22 – 2,69%), potas (~1,04 – 7,05%), fosfor (~0,94 – 5,13%) i niewielką ilość krzemu, który występuje w popiele w postaci SiO₂. Obecność SiO₂ została również potwierdzona na omawianych wcześniej dyfraktogramach

(Rys. 22) [77]. Zawartość pozostałych pierwiastków (S, K, Ca, Mg, Mn, Fe) wynika z ich obecności w prekursorze.

Pierwiastek/Linia	Oznaczenie próbki										
[%w/w]	AC-01	AC-O1-OX	AC-O1-OX _{MKF}	AC-02							
C/K	90,48	73,03	83,89	86,57							
N/K	2,24	1,22	1,92	2,69							
O/K	3,81	11,28	6,13	7,08							
Mg/K	0,06	1,53	0,72	0,27							
Si/K	—	_	-	0,18							
P/K	0,94	5,13	2,41	1,18							
S/K	0,06	_	0,05	0,08							
K/K	1,04	7,05	3,98	1,70							
Ca/K	1,17	0,52	0,60	_							
Mn/K	0,19	0,16	0,16	0,21							
Fe/K	—	0,09	0,14	—							

Tabela 17. Wyniki mikroanalizy EDS składu chemicznego biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

10.2.2. Ocena stabilności termicznej otrzymanych biowęgli aktywnych

Na Rysunku 25 przedstawiono wyniki analizy termicznej prowadzonej w atmosferze powietrza (Rys. 25a) oraz azotu (Rys. 25b) uzyskane dla wyjściowych otrąb pszennych. Otręby zawierały około 5% wilgoci (Rys. 25a), która została usunięta do temperatury ~ 200°C. Główny proces degradacji termicznej otrąb zachodził w dwóch etapach. Pierwszy etap przebiegał do temperatury ~ 390°C i był związany z rozkładem i desorpcją substancji lotnych (Rys. 25a). Natomiast drugi etap, którego przebieg był nieco wolniejszy, wynikał z degradacji materii organicznej obecnej w materiale i kończył się w temperaturze około 650°C ze stratą masy ~ 95%. Poszczególnym etapom straty masy towarzyszą efekty energetyczne widoczne na krzywej DTA (Rys. 25a).

Analiza przeprowadzona w obojętnej atmosferze N₂ wykazała, że przemiana termiczna otrąb pszennych (Rys. 25b) przebiega dwuetapowo. Po desorpcji wody fizycznie związanej (do 200°C) zaobserwowano: (1) główny etap straty masy spowodowany termiczną degradacją i desorpcją związków organicznych (w zakresie temperatur ~200°C – 400°C), takich jak celuloza, skrobia, lignina, hemiceluloza czy składników białkowych zawartych w otrębach pszennych. Powołując się na doniesienia literaturowe [176] etapowi temu towarzyszył szereg reakcji, takich jak dekarboksylacja, dehydratacja, deaminacja, dekarbonylacja czy też fragmentacja, oraz (2) drugi etap zakończony stratą masy ok. 75% (zakres temperatur

~400°C – 600°C) wynikającą z pirolizy białka, ligniny i innych związków powstałych w etapie 1 [176].



Rysunek 25. Przebieg krzywych TG%, DTG oraz DTA dla wyjściowych otrąb pszennych w atmosferze powietrza (a) i azotu (b).



Rysunek 26. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

Wyniki analizy termicznej materiałów węglowych prowadzonej w atmosferze powietrza wykazały (Rys. 26), że otrzymane biowęgle są stabilne termicznie do temperatury około 450-500°C. Na ich stabilność termiczną mają wpływ następujące czynniki: czas pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C (1 lub 2 godziny), czynnik aktywujący i utleniający (CO₂ lub CO₂ + para wodna) oraz dodatkowa modyfikacja hydrotermalna (MKF). Największą stratę masy zaobserwowano w przypadku materiałów niemodyfikowanych (AC-O1 i AC-O2; w temperaturze 800°C wynosi ~81 - 85%, Rys. 26a). Materiały po modyfikacji hydrotermalnej (AC-O1_{MKF} i AC-O2_{MKF}) charakteryzują się nieco mniejszą stratą masy (w temperaturze 800°C jest to ~75 - 76%), co jest wynikiem degradacji

termicznej materiału węglowego przez parę wytwarzaną pod wpływem promieniowania mikrofalowego. Najmniejszą stratę masy zaobserwowano dla próbki pirolizowanej w obecności pary wodnej oraz materiału poddanego dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej. Dla tych węgli strata materiału w temperaturze 800°C wynosi około 63%.

Różnice w przebiegu analizy termicznej znajdują potwierdzenie na krzywych DTG (Rys. 26b) i DTA (Rys. 26c). Na krzywych DTG widoczne są wyraźne piki potwierdzające stratę masy w określonych przedziałach temperatur. Piki te są regularne i szerokie, co świadczy o zbliżonej szybkości procesu spalania. Krzywe DTA (Rys. 26c) przedstawiają efekty energetyczne zachodzących procesów. Wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować wyraźne piki związane z egzotermicznym procesem spalania biowęgli.

10.2.3. Charakterystyka chemii powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR/ATR

Widma FT-IR/ATR badanych materiałów przedstawiono zakresie 1800 - 400 cm⁻¹, który jest najbardziej odpowiedni do identyfikacji powierzchniowych grup tlenowych. Wiadomo, że każda z grup funkcyjnych może być odpowiedzialna za pojawienie się wielu pasm w szerokim zakresie liczb falowych, a każde pasmo może pochodzić od wielu grup funkcyjnych obecnych na powierzchni próbki [177]. Widma FT-IR/ATR materiałów (Rys. 27) są podobne, jednakże różnica polega głównie na względnej intensywności pasm. Obszar poniżej 1300 cm⁻¹ jest szczególnie trudny do interpretacji, ponieważ wiele grup funkcyjnych absorbuje promieniowanie IR w tym samym zakresie częstotliwości (np. drgania rozciagające C-O w eterach, estrach, alkoholach czy też drgania zginające C-OH w alkoholach lub amidach). Pasma poniżej 1050 cm⁻¹ mogą wynikać z obecności związków nieorganicznych, tj. krzemionki, ze względu na jej obecność w materiale wyjściowym. Drgania te są sprzężone z innymi drganiami i nie wykazują dobrze zdefiniowanych częstotliwości grupowych [178]. Na wszystkich widmach (Rys. 27) widoczne są dwa piki o bardzo małej intensywności przy 1746cm⁻¹ i 1730 cm⁻¹, co może wskazywać na obecność niewielkiej ilości kwasowych grup karboksylowych, jednak ich obecność nie została potwierdzona metodą miareczkowania Boehma (Tab. 18).



Rysunek 27. Widma FT-IR/ATR badanych biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych w zakresie 1800-400 cm⁻¹.

Pasma przy ~1515 cm⁻¹ odpowiadają drganiom węgiel-węgiel w pierścieniach aromatycznych [179]. Potwierdza to również obecność pasm w zakresie 900-650 cm⁻¹ wynikających z drgań C-H poza płaszczyzną pierścienia aromatycznego [180]. Widma próbek AC-O1 i AC-O2 wykazują pasma przy 1286 cm⁻¹ i 1260 cm⁻¹, które można przypisać fragmentom o strukturze laktonu C-O-C [180]. Pasma te nie są widoczne na widmach innych próbek. Obserwacje te potwierdzają wyniki uzyskane z miareczkowania Boehma (Tab. 18). Jednak te dwa pasma mogą również wskazywać na obecność grup zasadowych: chromenowych i pironowych. Pasma przy ~1203 cm⁻¹ wynikają z obecności grupy hydroksylowej pochodzacej od fenoli [181] i są widoczne na widmach materiałów AC-O1-OX i AC-O1-OX_{MKF}. Pasma w zakresie liczb falowych 1200 cm⁻¹ - 950 cm⁻¹ również świadczą o obecności struktur chromenowych i pironowych. Niektóre pasma z tego zakresu są również obecne na widmach materiałów poddanych dodatkowemu utlenianiu (AC-O1-OX) i modyfikacji parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii (AC-O1-OX_{MKF}). W przypadku utlenionych materiałów pasma te są intensywne i przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych, co może świadczyć o zwiększonym udziale innych tlenowych grup funkcyjnych. Nakładające się na siebie piki tworzące pasma absorpcji w obszarze 1300 - 1000 cm⁻¹ można przypisać strukturom eterowym (symetryczne drgania rozciągające), epitlenkowym i fenolowym istniejącym w otoczeniu innych struktur [182]. Pasma między 1230 cm⁻¹ a 1140 cm⁻¹ są generalnie przypisywane drganiom rozciągającym C-O w grupach fenolowych i alkoholowych C-O. Pasma przy 1148 cm⁻¹, 1094 cm⁻¹, 1084 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 536 cm⁻¹ i 491 cm⁻¹ moga odpowiadać wiązaniom C–O i C-O-C w strukturach eterowych lub alkoholowo-fenolowych i/lub drganiom rozciągającym C=C w strukturach aromatycznych (drgania szkieletu C-C) [183]. Pasma przy ~720 cm⁻¹

mogą być wynikiem pozapłaszczyznowych drgań grup O-H w fenolach. Pasma te są najbardziej intensywne w widmach próbek AC-O1-OX i AC-O1-OX_{MKF}. Przedstawione w tabeli 18 wyniki uzyskane z miareczkowania metodą Boehma, poparte analizą widm FT-IR wskazują, że badane materiały mają amfoteryczny charakter kwasowo-zasadowy, z obecnością laktonowych kwasowych grup funkcyjnych na powierzchni biowęgli AC-1 i AC-2. Istnieją jednak doniesienia literaturowe, że nie ma wyraźnej korelacji między miareczkowaniem Boehma a danymi FT-IR do ilościowego określania grup funkcyjnych na powierzchni materiałów węglowych [184].

Miareczkowanie metodą Boehma oraz pH_{pzc}

W Tabeli 18 przedstawiono zwartość tlenowych grup powierzchniowych wyznaczonych metodą Boehma oraz wartości pH_{pzc}. Otrzymane materiały charakteryzują się obecnością zarówno zasadowych, jak i kwasowych grup funkcyjnych. Przede wszystkim są to grupy o charakterze kwasowym (fenolowe i laktonowe). Dla wszystkich materiałów całkowita ilość tych grup wynosi około 1,9 mgR/g (Tab. 18). Po zastosowaniu modyfikacji hydrotermalnej ich ilość nieznacznie zmniejszyła się. Nie stwierdzono obecności grup karboksylowych.

Oznaczenie próbki	Zawart	Zawartość tlenowych grup powierzchniowych wyznaczona metodą miareczkowania Boehma (mgR/g)									
	Grupy fenolowe	Grupy laktonowe	Całkowita ilość grup kwasowych	Całkowita ilość grup zasadowych							
AC-01	1,642	0,307	1,949	1,370	7,7						
AC-O1 _{MKF}	1,936	—	1,936	0,511	7,5						
AC-O1-OX	1,883	—	1,883	0,696	8,4						
$AC-O1-OX_{MKF}$	1,820	—	1,820	0,233	7,6						
AC-O2	1,638	0,351	1,989	1,202	8,4						
AC-O2 _{MKF}	1,872	—	1,872	0,808	7,6						

Tabela 18. Zawartość grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych oraz wartości pH_{pzc} .

Ilość grup zasadowych jest zróżnicowana i zależy od warunków procesu pirolizy. Materiały AC-O1 i AC-O2 charakteryzują się największą zawartością grup zasadowych (Tab. 18). W tym przypadku zastosowanie CO₂ jako czynnika aktywującego sprzyjało powstawaniu grup tlenowych o charakterze zasadowym, natomiast zastosowanie dodatkowej aktywacji parą wodną znacznie ograniczyło ich ilość. W przypadku materiału AC-O1-OX, zawartość

tych grup jest ~50% mniejsza, niż w materiale pirolizowanym jedynie w atmosferze CO_2 (AC-O1).

Wyznaczone wartości pH_{pzc} mieszczą się w zakresie 7,5 - 8,4 (Tab. 18). W przypadku adsorpcji błękitu metylenowego, biorąc pod uwagę możliwość tworzenia wiązań wodorowych i oddziaływania elektrostatyczne adsorbent-adsorbat, barwnik kationowy jest silniej adsorbowany przez biowęgle o ujemnie naładowanej powierzchni.

10.2.4. Potencjalne wykorzystanie biowęgli otrzymanych na bazie otrąb pszennych – adsorpcja błękitu metylenowego

Kinetyka adsorpcji

Na Rysunku 28 przedstawiono wpływ czasu kontaktu na adsorpcję błękitu metylenowego na otrzymanych biowęglach. Początkowy etap adsorpcji barwnika (ok. 15 h) był bardzo intensywny, następnie szybkość adsorpcji stopniowo zmniejszała się, aż układ osiągnął stan równowagi dynamicznej. Początkowy efekt jest związany z większą dostępnością powierzchniowych centrów aktywnych, podczas gdy wraz z upływem czasu szybkość adsorpcji malała, co wynikało z częściowego zablokowania powierzchni, wolniejszego transportu cząsteczek MB na skutek zmniejszania się różnicy stężeń na granicy faz oraz ze względu na działanie sił odpychających pomiędzy cząsteczkami błękitu metylenowego na granicy faz powierzchnia/roztwór [167]. Stan równowagi został osiągnięty po około 50 godzinach. Jak wynika z zależności przedstawionych na Rysunku 28, wzrost temperatury spowodował wydłużenie czasu ustalania równowagi w większości układów pomiarowych (oprócz AC-O1-OX i AC-O1-OX_{MKF}) oraz wzrost pojemności sorpcyjnej badanych biowęgli w stosunku MB (Tab. 19, Rys. 28).



Rysunek 28. Kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego w temperaturze 25° C (a), 30° C (b) i 35° C (c) na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

Do opisu kinetyki MB na badanych adsorbentach wykorzystano modele pseudopierwszego (PFO; równanie Lagergrena), pseudo-drugiego rzędu (PSO; równanie Ho), model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morisa oraz model kinetyczny Elovicha [168].

Na Rysunkach 29 i 30 przedstawiono liniowe postacie równań kinetycznych pseudopierwszego (Rys. 29) i pseudo-drugiego rzędu (Rys. 30) dla wybranych adsorbentów. Jak można zauważyć, otrzymane dane eksperymentalne są znacznie lepiej opisywane za pomocą równania pseudo-drugiego rzędu (Rys. 30) niż pseudo-pierwszego rzędu (Rys. 29). Ponadto w Tabeli 19 przedstawiono parametry kinetyczne oraz współczynniki korelacji (\mathbb{R}^2) wyznaczone dla równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Wyższe wartości współczynnika dopasowania ($\mathbb{R}^2 = 0,99$) otrzymano dla modelu kinetycznego pseudodrugiego rzędu, co wskazuje, że kinetykę procesu adsorpcji błękitu metylenowego na badanych biowęglach opisuje model PSO. Dopasowanie do tego modelu pokazuje, że szybkość adsorpcji była w dużej mierze zależna od dostępności centrów aktywnych [168].



Rysunek 29. Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych: AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b) za pomocą równania pseudo-pierwszego (PFO) rzędu (wybrane materiały).



Rysunek 30. Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych: AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b) za pomocą równania pseudo-drugiego (PSO) rzędu (wybrane materiały).

	T [°C]		PFO)	PSO		model kinetyczny Elovich		
Oznaczenie próbki		q _e ,exp	\mathbf{k}_1	\mathbf{R}^2	\mathbf{k}_2	\mathbf{R}^2	α	β	\mathbf{R}^2
	25	141,70	$4,21*10^{-4}$	0,85	$2,25*10^{-3}$	0,99	6,66	$4,5*10^{-2}$	0,95
AC-O1	30	144,92	$2,74*10^{-4}$	0,82	$2,11*10^{-3}$	0,99	5,17	$4,1*10^{-2}$	0,96
	35	148,96	3,13*10 ⁻⁴	0,77	$1,80*10^{-3}$	0,99	15,83	$5,2*10^{-2}$	0,88
	25	149,60	$6,09*10^{-4}$	0,86	$1,80*10^{-3}$	0,99	5,20	$4,1*10^{-2}$	0,95
AC-O1 _{MKF}	30	154,04	3,04*10 ⁻⁴	0,67	1,89*10 ⁻³	0,99	5,72	$4*10^{-2}$	0,95
	35	157,36	3,62*10 ⁻⁴	0,90	$2,12*10^{-3}$	0,99	32,36	5,6*10 ⁻²	0,89
	25	147,90	3,73*10 ⁻⁴	0,86	$2,25*10^{-3}$	0,99	8,79	4,8*10 ⁻²	0,97
AC-01-OX	30	176,80	$6,67*10^{-4}$	0,83	$1,14*10^{-3}$	0,99	7,36	3,9*10 ⁻²	0,96
	35	179,08	$3,23*10^{-4}$	0,78	$2,08*10^{-3}$	0,99	8,61	$3,7*10^{-2}$	0,95
	25	148,15	$4,80*10^{-4}$	0,68	$1,14*10^{-3}$	0,97	7,34	$4,4*10^{-2}$	0,95
AC-O1-OX _{MKF}	30	183,63	$5,88*10^{-4}$	0,95	9,62*10 ⁻⁴	0,99	6,09	$3,7*10^{-2}$	0,96
	35	188,87	3,92*10 ⁻⁴	0,87	1,92*10 ⁻³	0,99	8,43	3,6*10 ⁻²	0,96
	25	142,20	3,14*10 ⁻⁴	0,76	1,29*10 ⁻³	0,99	2,61	3,7*10 ⁻²	0,96
AC-O2	30	147,73	3,73*10 ⁻⁴	0,74	$1,64*10^{-3}$	0,99	5,17	$4,1*10^{-2}$	0,97
	35	153,93	$4,11*10^{-4}$	0,89	7,06*10 ⁻⁴	0,97	2,13	$3,7*10^{-2}$	0,95
	25	145,40	$4,80*10^{-4}$	0,91	1,13*10 ⁻³	0,99	3,06	3,9*10 ⁻²	0,98
AC-O2 _{MKF}	30	154,42	4,71*10 ⁻⁴	0,97	$2,12*10^{-3}$	0,99	2,76	3,6*10 ⁻²	0,98
	35	156,93	5,00*10 ⁻⁴	0,93	9,23*10 ⁻⁴	0,99	2,70	3,7*10 ⁻²	0,97

Tabela 19. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

gdzie: k_1 – stała szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu [h⁻¹]; k_2 – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu [g/mgh]; α – początkowa szybkość adsorpcji [mg/gh]; β – stała desorpcji [g/mg];

W przypadku modelu kinetycznego Elovicha również uzyskano wysokie wartości współczynnika dopasowania $R^2 = 0.96 - 0.98$ (Tab. 19), co wskazuje, że na szybkość adsorpcji miał również wpływ proces chemisorpcji [168,169], który może przebiegać na powierzchni energetycznie niejednorodnej. Jednakże dane doświadczalne znacznie lepiej korelują z modelem pseudo-drugiego rzędu (Tab. 19).

W celu określenia mechanizmu kontrolującego kinetykę procesu adsorpcji barwnika na otrzymanych materiałach zastosowano model dyfuzji wewnątrzcząstkowej zaproponowany przez Webera-Morrisa [168]. W Tabeli 20 zawarto parametry kinetyczne opisujące dyfuzję wewnątrzcząstkową natomiast na Rysunku 31 przedstawiono zależność $q_t = f(t^{1/2})$, która umożliwia określenie mechanizmu adsorpcji.



Rysunek 31. Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b).

Dla wszystkich materiałów otrzymano zależności wieloliniowe, wskazujące na obecność dwóch etapów. Pierwszy etap jest intensywniejszy i obejmuje adsorpcję barwnika na centrach aktywnych znajdujących się na powierzchni zewnętrznej adsorbentu, jak również dyfuzję wewnątrzcząstkową cząsteczek błękitu metylenowego w porach biowęgli. Drugi etap wskazuje na osiągnięcie stanu równowagi, w którym szybkość dyfuzji wewnątrzcząstkowej znacznie zmalała. Ponadto żadna z krzywych nie przechodziła przez początek układu współrzędnych. Taka zależność może sugerować, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa nie jest jedynym etapem, który kontroluje szybkość procesu adsorpcji błękitu metylenowego na badanych biowęglach. Potwierdzeniem tych obeserwacji są dane zawarte w Tab. 20. Otrzymane wyniki wskazują, że dla każedego kolejnego etapu wartości stałych szybkości (k_d) maleją: $k_{d1} > k_{d2}$. Ponadto otrzymano wysokie wartości współczynnika korelacji \mathbb{R}^2 ($\mathbb{R}^2 > 0,79$; Tab. 20), który charakteryzuje liniowe dopasowanie w przypadku pierwszego odcinka zależności $q_t = f(t^{1/2})$. W tym przypadku, zjawisko dyfuzji wewnątrzcząstkowej odgrywa istotną rolę, lecz nie jest etapem decydującym o szybkości całego procesu.

	T [°C]		I etap			II etap	
Oznaczenie próbki		K _{d1}	C ₁	\mathbf{R}^2	K _{d2}	C ₂	\mathbf{R}^2
	25	39,91	0,747	0,93	5,837	88,240	0,62
AC-O1	30	39,02	0,361	0,93	4,210	111,3	0,48
	35	45,67	4,391	0,90	6,355	84,97	0,90
	25	44,22	7,553	0,93	3,049	117,9	0,48
AC-O1 _{MKF}	30	36,82	8,225	0,85	5,391	105,0	0,43
	35	42,63	20,17	0,95	7,373	83,99	0,90
	25	32,83	16,35	0,89	3,027	116,0	0,67
AC-01-OX	30	24,32	38,71	0,81	9,37	90,52	0,78
	35	52,16	2,508	0,94	3,046	149,9	0,61
	25	39,15	4,836	0,92	1,731	128,1	0,29
AC-O1-OX _{MKF}	30	25,27	35,15	0,79	11,78	72,06	0,88
	35	48,19	10,64	0,94	4,337	145,1	0,79
	25	41,16	17,99	0,98	2,596	118,3	0,34
AC-O2	30	40,13	4,874	0,98	4,62	107,2	0,58
	35	23,55	6,119	0,95	12,95	79,52	0,91
	25	33,80	3,943	0,98	5,856	88,81	0,85
AC-O2 _{MKF}	30	32,63	1,457	0,97	6,598	91,70	0,91
	35	34,27	3,681	0,98	10,79	55,26	0,92

Tabela 20. Wyznaczone parametry kinetyczne opisujące dyfuzję wewnątrzcząstkową dla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

gdzie: K_{d1} , K_{d2} – stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla pierwszego i drugiego etapu [mg/g h^{-1/2}]; C₁, C₂ – grubość warstwy granicznej dla pierwszego i drugiego etapu [mg/g].

Izotermy adsorpcji

W celu opisu przebiegu procesu adsorpcji wykorzystano dwa modele izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha (dopasowania liniowe). W Tabeli 21 przedstawiono wyznaczone parametry równań zastosowanych modeli izoterm. Jak można zauważyć, wraz ze wzrostem temperatury wartości q_{e,exp} wzrastają. Wskazuje to, że w tym przypadku adsorpcja jest procesem endotermicznym [185]. Wszystkie badane materiały osiągnęły maksymalną pojemność sorpcyjną w temperaturze 35°C, co uwidacznia wpływ temperatury na proces adsorpcji. Może to wynikać z faktu, iż w wyższych temperaturach wzrasta szybkości dyfuzji cząsteczek barwnika przez zewnętrzną warstwę graniczną lub zwiększa się ruchliwość cząsteczek błękitu metylenowego, co ułatwia dyfuzję do wnętrza porów biowęgli [186].
Spośród wszystkich otrzymanych materiałów, największą pojemnością sorpcyjną, która w temperaturach 25°C, 30°C, 35°C wynosi odpowiednio 212,59 mg/g, 220,79 mg/g i 241,95 mg/g, charakteryzuje się biowęgiel AC-O1-OX_{MKF}. Nieco mniejszą pojemnością sorpcyjną cechuje się biowęgiel AC-O1-OX (Tab. 21). Pozostałe materiały z omawianej serii wykazują znacznie słabsze właściwości adsorpcyjne. Różnice te mogą wynikać z różnej struktury porowatej. Materiały wykazujące najlepsze właściwości sorpcyjne (AC-O1-OX, AC-O1-OX_{MKF}, Tab. 21) charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią (Tab. 16) oraz mikro/mezoporowatą strukturą (Rys. 21a), podczas gdy inne materiały zawierają głównie mikropory. Ponieważ średnica cząsteczek MB wynosi ~1,447 nm [187], szybciej i łatwiej jego cząsteczki dyfundują przez pory o większej średnicy, takie jak mezopory. Ponadto modyfikacja hydrotermalna spowodowała rozszerzenie już istniejących porów, co umożliwia cząsteczkom barwnika łatwiejsze wnikanie do wnętrza porów i zajmowanie centrów aktywnych.

	T [°C]		L	angmuir		Freundlich			
Oznaczenie próbki		q _e ,exp	q m, calc	K _L	\mathbf{R}^2	n	K _F	\mathbf{R}^2	
	25	152,71	199,70	0,0036	0,99	2,20	6,99	0,95	
AC-01	30	154,18	197,29	0,0046	0,97	2,41	9,58	0,93	
	35	159,13	197,56	0,0052	0,98	2,51	11,06	0,87	
	25	159,49	193,74	0,0042	0,99	2,27	7,79	0,94	
AC-O1 _{MKF}	30	168,71	192,78	0,0072	0,99	2,73	14,26	0,97	
	35	174,96	188,78	0,0136	0,99	3,29	23,32	0,96	
	25	192,79	194,99	0,0111	0,98	3,37	26,60	0,96	
AC-O1-OX	30	195,35	198,13	0,0164	0,99	3,78	36,50	0,96	
	35	211,91	227,14	0,0212	0,99	4,08	45,29	0,95	
	25	212,59	225,31	0,0033	0,97	2,04	8,09	0,95	
AC-O1-OX _{MKF}	30	220,79	231,54	0,0026	0,98	1,92	7,33	0,97	
	35	241,95	255,01	0,0028	0,98	1,96	8,64	0,98	
	25	153,31	194,18	0,0045	0,98	2,42	9,42	0,95	
AC-O2	30	158,25	196,02	0,0051	0,97	2,55	11,37	0,94	
	35	161,21	194,09	0,0061	0,98	2,75	14,12	0,95	
	25	164,45	200,01	0,0053	0,98	2,57	11,95	0,95	
AC-O2 _{MKF}	30	169,21	195,82	0,0082	0,97	3,05	19,02	0,94	
	35	175,70	194,18	0,0139	0,97	3,64	28,84	0,94	

Tabela 21.Wyznaczone parametry równań Langmuira i Freundlicha (dopasowanie liniowe) opisujące proces adsorpcji MB na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

W Tabeli 21 przedstawiono parametry równań wyznaczone na podstawie zależności liniowych dla modeli izoterm Langmuira i Freundlicha. Jak wynika z przedstawionych danych, w przypadku modelu izotermy Langmuira uzyskano wysokie wartości współczynnika korelacji ($\mathbb{R}^2 > 0.97$). Jednakże wartości $q_{m,cal}$ różnią się od tych uzyskanych eksperymentalnie ($q_{e,exp}$). Różnice te mogą wynikać z odmiennej budowy struktury porowatej otrzymanych materiałów. W przypadku modelu Freundlicha wartości \mathbb{R}^2 są nieco niższe w porównaniu z modelem Langmuira. Współczynnik K_F jest wysoki dla wszystkich badanych materiałów i opisuje siłę oddziaływań adsorbatu z adsorbentem. Wartości n wynoszą >2 i mogą wskazywać na znaczny udział adsorpcji chemicznej. W przypadku omawianych materiałów model Langmuira znacznie lepiej opisuje przebieg procesu adsorpcji co oznacza, że każde miejsce aktywne może zaadsorbować dokładnie tylko jedną cząsteczkę barwnika.

Na podstawie badań opisanych w *podrozdziale 10.2.* stwierdzono, że otręby pszenne są odpowiednim materiałem do preparatyki biowęgli aktywnych, ze względu na wysoką zawartość materii organicznej. Otrzymane materiały charakteryzowały się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, którą stanowiły głównie mikropory. Zastosowanie modyfikacji przegrzaną parą wodną podczas pirolizy, na etapie wygrzewania materiału w temperaturze 800°C wpłynęło efektywnie na rozwój porowatości. Powierzchnia właściwa tego materiału była prawie dwukrotnie większa w porównaniu do pozostałych biowęgli. Zastosowanie dodatkowej modyfikacji przegrzaną parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii spowodowało poszerzenie już istniejących porów, co w przypadku modyfikowanych materiałów skutkowało lepszym rozwinięciem powierzchni. Na podstawie miareczkowania metodą Boehma oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR/ATR) stwierdzono obecność na powierzchni badanych biowęgli zarówno kwasowych, jak i zasadowych tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych. Na podstawie analizy XRD i widm Ramana stwierdzono, że wszystkie otrzymane biowęgle charakteryzują się strukturą amorficzną.

Analiza termiczna wykazała, że materiały są stabilne do temperatury 450–550°C, jednak ich stabilność termiczna zależy od warunków pirolizy i aktywacji oraz dodatkowej modyfikacji przegrzaną parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii.

Otrzymane materiały mogą z powodzeniem być stosowane jako adsorbenty w procesach adsorpcji barwników organicznych, ponieważ charakteryzują się bardzo dobrą zdolnością sorpcyjną wobec błękitu metylenowego (AC-1-OX_{MKF} = 241,95 mg/g; 35°C). Proces adsorpcji jest opisany za pomocą modelu izotermy Langmuira, natomiast kinetykę procesu opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu.

10.3. Biowęgle aktywne otrzymane z szyszek świerkowych (*Picea abies*)

10.3.1. Charakterystyka strukturalna biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych

Analiza elementarna

W Tabeli 22 przedstawiono skład elementarny biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych. Wszystkie materiały charakteryzują się bardzo wysoką zawartością węgla wynoszącą od 83,5% do 95,6%.

Oznaczenie próbki	H [%]	C [%]	N [%]	Pozostałości (w tym O ₂) [%]
AC-S1	0,85	83,55	1,97	13,63
AC-S1 _{MKF47-50}	0,90	87,74	1,52	9,84
AC-S1 _{MKF77-80}	0,91	95,61	0,60	2,87
AC-S2	0,81	88,97	1,63	8,60
$AC-S2_{MKF}$	1,04	92,52	0,75	5,69
AC-S3	0,94	84,65	0,62	13,78
$AC-S3_{MKF}$	1,00	93,64	0,49	4,86
AC-S4	1,05	88,72	0,77	9,46
$AC-S4_{MKF}$	1,11	91,28	0,67	6,94
AC-S5	0,70	93,35	1,30	4,65

Tabela 22. Skład elementarny wybranych biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.

Na podstawie wyników analizy termicznej (*podrozdział 10.3.2*) stwierdzono, że w wybranych biowęglach (AC-S1 i AC-S5) zawartość pozostałości nieorganicznych wynosi odpowiednio 2,5% i 4,2%. Uwzględniając te wartości na podstawie danych zawartych w Tabeli 22 można stwierdzić, że zawartość tlenu w biowęglu AC-S1 jest znacznie wyższa niż w materiale AC-S5. Jest to istotne, ponieważ tlen w biowęglach wchodzi głównie w skład powierzchniowych grup funkcyjnych. Uzyskane wyniki wskazują na znaczną ilość grup tlenowych na powierzchni badanych materiałów. Dodatkowa modyfikacja hydrotermalna wspomagana energią promieniowania mikrofalowego spowodowała zmniejszenie zawartości tlenu, co oznacza zmniejszenie ilości powierzchniowych grup funkcyjnych. Takie wnioski

zostały poparte badaniami miareczkowania potencjometrycznego Boehma opisanymi w dalszej części pracy.

Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂ w 77K

W Tabeli 23 przedstawiono wartości dotyczące stopnia wypału (%) wyznaczone bezpośrednio po procesie pirolizy. Dane te dostarczają informacji o wydajności procesu pirolizy oraz o stopniu rozwinięcia powierzchni otrzymanych biowęgli aktywnych. Na podstawie analizy przedstawionych danych można stwierdzić, że zarówno atmosfera (N₂ lub CO₂), wprowadzenie pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C, jak również zastosowanie dodatkowego czynnika utleniającego w postaci przegrzanej pary wodnej miały istotny wpływ na zwiększenie stopnia wypału, co skutkowało znaczącym ubytkiem masy materiału wyjściowego, ale również lepszym rozwinięciem powierzchni. W przypadku materiałów pirolizowanych i aktywowanych w obecności N₂ i/lub CO₂ stopień wypału wynosi w zakresie 72,7 – 77,0%. Dla materiałów aktywowanych w obecności przegrzanej pary wodnej (AC-S3, AC-S4, AC-S6) zaobserwowano znaczne zwiększenie stopnia wypału, wynoszące odpowiednio 87,9%; 81,0%, 90,4%.

W Tabeli 23 przedstawiono charakterystyki strukturalne otrzymanych biowęgli. Materiały te charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią (biowęgle SC-S1 – AC-S6; $S_{BET} = 630,6 - 749,8 \text{ m}^2/\text{g}$), z czego ponad 50% stanowią mikropory (% $S_{\text{mikro}} = 57,5 - 80,1\%$). Na rozwinięcie powierzchni i struktury porowatej otrzymanych materiałów miała wpływ atmosfera prowadzenia procesu pirolizy, jak również wprowadzenie etapu pośredniego w temperaturze 400°C. Największe wartości S_{BET} wyznaczono dla biowęgli aktywowanych w atmosferze przegrzanej pary wodnej (AC-S3, AC-S4 i AC-S6).

Na Rysunku 32a przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ dla materiałów AC-S1 – AC-S6. Kształty izoterm wskazują na 2 różne typy powierzchni. Biowęgle otrzymane w procesie pirolizy bez aktywacji przegrzaną parą wodną (AC-S1, AC-S2 i AC-S5) to materiały głównie mikroporowate, o izotermach zbliżonych do typu I jednak z bardzo słabo wykształconą pętlą histerezy, świadczącą o niewielkiej ilości mezoporów. Zastosowanie pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C nie wpłynęło korzystnie na rozwój powierzchni otrzymanego biowęgla AC-S2, ponieważ w porównaniu do AC-S1 materiał ten charakteryzował się mniejszą powierzchnią oraz objętością porów (AC-S2, S_{BET} = 630,6 m²/g oraz V_p = 0,291 cm³/g) (Tab. 23). Również położenie izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ świadczy o nieco słabszym rozwinięciu powierzchni (Rys. 32a).

Wprowadzenie do układu przegrzanej pary wodnej w temperaturze 800°C było bardzo efektywne. Izotermy typu IV (według IUPAC) wyznaczone dla biowęgli otrzymanych wskutek aktywacji przegrzaną parą wodną (AC-S3, AC-S4 i AC-S6) charakteryzują się wyraźnie wykształconymi pętlami histerezy H2, w związku ze znacznie większym udziałem mezoporów w ich strukturze (Tab. 23). Dla próbki AC-S3 $S_{BET} = 735,1 \text{ m}^2/\text{g}$ i $V_p = 0,548 \text{ cm}^3/\text{g}$ natomiast AC-S4 $S_{BET} = 730,1 \text{ m}^2/\text{g}$ i $V_p = 0,496 \text{ cm}^3/\text{g}$. Na krzywych rozkładu objętości porów względem średnich promieni (Rys. 32b) wyznaczonych dla wszystkich badanych materiałów można zauważyć pik świadczący o obecności porów o promieniu dominującym ~1,8 nm [188, 189].



Rysunek 32. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla materiałów otrzymanych z szyszek świerkowych.

Zastosowanie dodatkowej modyfikacji przy wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego jako źródła energii spowodowało ok. 10-20% zwiększenie wartości S_{BET} oraz znaczne zwiększenie objętości porów V_p , V_{total} i V_{makro} , jednak równocześnie zauważalne jest zmniejszenie udziału powierzchni i objętości mikroporów (% S_{mikro} , % V_{mikro}) w tych materiałach (Tab. 23).

Oznaczenie próbki	S _{BET} [m²/g]	S _{mikro} [m²/g]	%S _{mikro} [%]	V _p * [cm ³ /g]	V _{mikro} [cm ³ /g]	%V _{mikro} [%]	V _{total} ** [cm ³ /g]	V _{makro} ** [cm ³ /g]	R _{śr} [nm]	ρ [g/cm ³]	%w
AC-S1	666,9	513,7	77,0	0,313	0,210	67,1	1,712	1,399	0,94	0,20	77,0
AC-S1 _{MKF47-50}	740,9	501,6	67,7	0,374	0,209	55,9	2,577	2,203	1,01	0,14	_
AC-S1 _{MKF77-80}	821,6	527,6	64,2	0,422	0,224	53,1	2,887	2,465	1,03	0,19	_
AC-S2	630,6	505,4	80,1	0,291	0,206	70,8	1,334	1,043	0,92	0,21	74,9
AC-S2 _{MKF}	820,7	548,4	66,8	0,421	0,228	54,2	1,920	1,499	1,03	0,15	_
AC-S3	735,1	416,1	56,6	0,548	0,177	32,3	1,541	0,993	1,49	0,18	87,9
AC-S3 _{MKF}	863,9	469,0	54,3	0,539	0,199	36,9	2,135	1,596	1,25	0,18	_
AC-S4	730,1	442,1	60,6	0,496	0,185	37,3	2,134	1,638	1,36	0,14	81,0
$AC-S4_{MKF}$	828,2	391,7	47,3	0,605	0,167	27,6	2,960	2,355	1,46	0,13	_
AC-S5	674,0	520,4	77,2	0,329	0,221	67,2	1,724	1,395	0,98	0,19	72,8
$AC-S5_{MKF}$	835,9	546,3	65,4	0,419	0,231	55,1	2,573	2,154	1,00	0,15	_
AC-S6	749,8	431,3	57,5	0,506	0,183	36,2	2,081	1,576	1,34	0,16	90,4
AC-S6 _{MKF}	854,7	393,0	46,0	0,577	0,167	28,9	2,859	2,282	1,35	0,16	_

Tabela 23. Parametry struktury porowatej biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa [m²/g], S_{mikro} – powierzchnia mikroporów [m²/g]; $%S_{mikro}$ – udział powierzchni mikroporów [%], V_p^* – objętość porów określona na podstawie danych z adsorpcji/desorpcji N₂ [cm³/g]; V_{mikro} – objętość mikroporów [cm³/g]; $%V_{mikro}$ – udział objętości mikroporów [%]; V_{total}^{**} – całkowita objętość porów określona za pomocą miareczkowania metanolem [cm³/g]; V_{makro}^{**} – objętość makroporów [cm³/g]; V_{makro}^{**} – V_p^* [cm³/g]; R_{sr} – średni promień porów [nm]; ρ – średnia gęstość nasypowa [g/cm³]; $%_W$ – stopień wypału [%].

Kształt izoterm adsorpcji/desorpcji N₂ (Rys. 33a) wyznaczonych dla materiałów modyfikowanych przy udziale promieniowania mikrofalowego jest zbliżony do izoterm przedstawionych na Rys. 32a, jednak wszystkie krzywe położone są nieco wyżej, wskazując na lepsze rozwinięcie powierzchni. Są to izotermy zbliżone do typu I (AC-S1_{MKF}, AC-S2_{MKF} i AC-S5_{MKF}) oraz typu IV (AC-S3_{MKF}, AC-S4_{MKF} i AC-S6_{MKF}). Zastosowanie wyższego ciśnienia (77-80 atm, AC-S1_{MKF-77-80}) podczas modyfikacji było znacznie efektywniejsze w rozwijaniu powierzchni właściwej i struktury porowatej. Powierzchnia właściwa biowęgla AC-S1_{MKF77-80} wynosiła S_{BET} = 821,6 m²/g i była o 81 m²/g większa, niż S_{BET} materiału AC-S1_{MKF47-50} (Tab. 23) [189].



Rysunek 33. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla materiałów otrzymanych z szyszek świerkowych poddanych modyfikacji hydrotermalnej.

Wyznaczone wartości całkowitej objętości porów V_{total} i objętości makroporów V_{makro} są znacznie wyższe niż objętości porów sorpcyjnych (V_p) określone na podstawie danych adsorpcji/desorpcji N₂. Największą całkowitą objętością porów charakteryzował się biowęgiel AC-S4 pirolizowany w utleniającej atmosferze pary wodnej (V_{total} = 2,134 cm³/g) oraz materiał poddany dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej (AC-S4_{MKF}, V_{total} = 2,960 cm³/g).

Na Rysunku 33b przedstawiono krzywe rozkładu objętości porów względem średnich promieni dla biowęgli modyfikowanych przy udziale promieniowania mikrofalowego. Jak widać, dodatkowa modyfikacja spowodowała znaczny wzrost objętości porów (V_p, Tab. 23), jednak nie zaobserwowano zmiany wielkości porów R_{śr} i R_{dom} w porównaniu z materiałami wyjściowymi (odpowiednio AC-S1 – AC-S6).

10.3.2. Ocena stabilności termicznej biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych

Na Rysunku 34 przedstawiono wyniki analizy termicznej prowadzonej w atmosferze powietrza (Rys. 34a) oraz azotu (Rys. 34b) uzyskane dla wyjściowych szyszek świerkowych. Szyszki świerkowe zawierały około 10% wilgoci (Rys. 34a), która została usunięta do temperatury ~ 200°C. Główny proces degradacji termicznej szyszek świerkowych przebiegał w dwóch etapach. Pierwszy etap był bardzo intensywny i zachodził do temperatury ~ 380°C. Związany był z rozkładem i desorpcją lotnych substancji organicznych (Rys. 34a). Natomiast drugi etap, którego przebieg był nieco wolniejszy, wynikał z degradacji termicznej materii organicznej obecnej w materiale i kończył się w temperaturze około 780°C ze stratą masy około 71%. Poszczególnym etapom straty masy towarzyszą efekty energetyczne widoczne na krzywej DTA (Rys. 34a).



Rysunek 34. Przebieg krzywych TG%, DTG oraz DTA dla materiału wyjściowego - szyszek świerkowych. Analiza prowadzona w atmosferze powietrza (a) i azotu (b).

Analiza przeprowadzona w obojętnej atmosferze N₂ wykazała, że przemiana termiczna szyszek świerkowych (Rys. 34b) zachodzi w dwóch etapach. Początkowa strata masy, tak jak w przypadku analizy prowadzonej w atmosferze powietrza (Rys. 34a) wynika z desorpcji wody fizycznie związanej (wilgoci). Pierwszy etap przemiany szyszek odbywa się w zakresie temperatur od ~250°C do ~420°C. Jest on związany z termiczną degradacją związków takich jak celuloza, hemiceluloza czy lignina. Z kolei w drugim etapie, który przebiega w temperaturze od ~420°C do ~780°C utrata masy jest mniej intensywna i wynika z degradacji termooksydacyjnej biomasy (Rys. 34b), podczas której zachodzi szereg reakcji,

takich jak rozkład ligniny czy rozkład związków nieorganicznych obecnych w szyszkach świerkowych (Rys. 34b) [147].

Wyniki analizy termicznej wszystkich otrzymanych biowęgli prowadzonej w atmosferze powietrza wykazały (Rys. 35a i 36a), że otrzymane biowęgle są stabilne termicznie do temperatury około 350°C - 410°C. Na ich stabilność termiczną mają wpływ zróżnicowane warunki pirolizy (wprowadzenie pośredniego etapu izotermicznego w temperaturze 400°C, atmosfera oraz czynniki aktywujące), jak również dodatkowa modyfikacja hydrotermalna (MKF), jednak przebieg analizowanych krzywych jest zbliżony, świadcząc o braku istotnych różnic w charakterze otrzymanych materiałów. W przypadku wszystkich biowęgli strata masy w temperaturze 800°C jest zbliżona i wynosi od ~30% do ~49% [188, 189].



Rysunek 35. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.

Przebieg analizy termicznej znajduje potwierdzenie na krzywych DTG (Rys. 35b, 35b) i DTA (Rys. 35c, 36c). Na krzywych DTG (Rys. 35b, 35b) widoczne są wyraźne piki potwierdzające stratę masy w określonych przedziałach temperatur. Piki te są regularne i szerokie, co świadczy o zbliżonej szybkości procesu spalania. Krzywe DTA (Rys. 35c, 36c) przedstawiają efekty energetyczne zachodzących procesów. Wraz ze wzrostem temperatury można zaobserwować wyraźne piki związane z egzotermicznym procesem spalania biowęgli [188, 189].



Rysunek 36. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych poddanych dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii.

10.3.3. Charakterystyka chemii powierzchni biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych

W Tabeli 24 przedstawiono zawartość powierzchniowych tlenowych grup wyznaczonych dla biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych metodą miareczkowania potencjometrycznego Boehma. Stwierdzono, że otrzymane materiały charakteryzują się obecnością zarówno zasadowych, jak i kwasowych grup funkcyjnych [190].

Oznaczenie	Zawartość tlenowych grup powierzchniowych wyznaczona										
próbki		metodą miareczkowania Boehma (mgR/g)									
	Grupy	Grupy	Całkowita ilość grup								
	fenolowe	laktonowe	grup kwasowych	zasadowych							
AC-S1	2,572	_	2,572	0,888							
AC-S1 _{MKF47-50}	2,219	—	2,219	1,524							
AC-S1 _{MKF77-80}	2,250	—	2,250	0,926							
AC-S2	2,127	—	2,127	0,860							
AC-S2 _{MKF}	1,902	_	1,902	0,904							
AC-S3	2,187	_	2,187	1,002							
AC-S3 _{MKF}	2,109	_	2,109	1,112							
AC-S4	2,104	_	2,104	1,134							
AC-S4 _{MKF}	2,104	—	2,104	1,078							
AC-S5	2,144	_	2,144	0,898							
$AC-S5_{MKF}$	1,896	—	1,896	1,235							
AC-S6	2,351	—	2,351	0,882							
AC-S6 _{MKF}	2,130	_	2,130	0,901							

Tabela 24. Zawartość grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.

Spośród różnego typu grup kwasowych na badanych biowęglach występują jedynie grupy fenolowe. Dla wszystkich materiałów całkowita zawartość tych grup mieści się w zakresie

1,896 - 2,572 mgR/g (Tab. 24). Zastosowanie modyfikacji hydrotermalnej spowodowało, że ich ilość nieznacznie zmniejszyła się (oprócz AC-S1). Nie stwierdzono obecności grup karboksylowych oraz laktonowych. Ilość grup zasadowych jest zróżnicowana i zależy od warunków procesu pirolizy (Tab. 24) [190].

10.3.4. Charakterystyka teksturalna, strukturalna i morfologii powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów

Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N₂ w 77 K

Do syntezy fotokatalizatorów wybrano dwa biowęgle aktywne, AC-S1 i AC-S5, które charakteryzują się podobnymi właściwościami strukturalnymi, tzn. zbliżoną powierzchnią właściwą S_{BET} oraz objętością porów V_p (Tab. 23 i 25), otrzymane jednak były w różnych warunkach. Biowęgiel AC-S1 otrzymano w procesie pirolizy przy ciągłym przepływie CO₂, natomiast AC-S5 aktywowano w utleniającej atmosferze CO₂ jedynie na etapie 2-godzinnego wygrzewania w 800°C. Założono, że wydłużenie kontaktu z CO₂ spowoduje powstanie większej ilości tlenowych grup funkcyjnych.

	Oznaczenie próbki	S _{BET}	S _{mikro}	$\mathbf{V}_{\mathbf{p}}$	V _{mikro}	R _{śr}
Wyjściowy wanadan bizmutu	BiVO _{4ini}	2,5	_	0,004	_	2,85
Wyjściowe biowęgle aktywne	AC-S1	666,9	513,7	0,313	0,210	0,94
	AC-S5	674,0	520,4	0,329	0,221	0,98
Impregnacja na mokro	AC-S1 IM	171,8	141,5	0,075	0,049	1,96
	AC-S5 IM	243,8	225,5	0,097	0,077	1,54
Synteza	AC-S1 SH	18,1	8,1	0,012	0,004	2,16
hydrotermalna	AC-S5 SH	5,3	_	0,009	_	3,47

Tabela 25. Charakterystyki strukturalne fotokatalizatorów otrzymanych z biowęgli z szyszek świerkowych oraz wyjściowych biowęgli aktywnych (w celu porównania).

gdzie: S_{BET} – pole powierzchni właściwej $[m^2/g]$, S_{mikro} – powierzchnia mikroporów $[m^2/g]$; V_p – objętość porów określona na podstawie danych z adsorpcji/desorpcji N₂ $[cm^3/g]$; V_{mikro} – objętość mikroporów $[cm^3/g]$; R_{sr} – średni promień porów [nm].

Biowęgiel AC-S1 posiada na swojej powierzchni więcej tlenowych grup funkcyjnych w porównaniu do materiału AC-S5 (Tab. 24). W związku z tym, w prezentowanych badaniach oceniono wpływ powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych obecnych

na matrycy węglowej na właściwości fotokatalityczne otrzymanych materiałów kompozytowych.

W Tabeli 25 przedstawiono charakterystyki strukturalne wyjściowych biowęgli aktywnych (AC-S1 oraz AC-S5) wykorzystanych jako nośniki dla nanocząstek BiVO₄ oraz otrzymanych fotokatalizatorów (rozdział 8). W przypadku nanokompozytów zaobserwowano istotne zmiany parametrów strukturalnych w porównaniu z wyjściowymi biowęglami. Fotokatalizatory cechują się znacznie mniejszą powierzchnią właściwą i objętością porów. Materiały otrzymane w wyniku impregnacji na mokro charakteryzują się powierzchnia właściwa, która jest odpowiednio 3,88 (AC-S1 IM) i 2,76-krotnie (AC-S5 IM) mniejsza niż powierzchnia materiałów wyjściowych wykorzystanych do syntezy fotokatalizatorów. Jeszcze intensywniejsze zmiany zaobserwowano dla materiałów otrzymanych w wyniku syntezy hydrotermalnej. Tak znaczna różnica parametrów strukturalnych wynika z różnej lokalizacji nanocząstek BiVO₄ w strukturze fotokatalizatorów w wyniku zastosowania dwóch różnych metod syntezy. W przypadku materiałów otrzymanych w wyniku impregnacji na mokro nanocząstki BiVO₄ prawdopodobnie rozmieszczone są głównie na powierzchni zewnętrznej materiałów. Natomiast w przypadku materiałów uzyskanych z zastosowaniem syntezy hydrotermalnej nanocząstki BiVO4 zlokalizowane mogą być zarówno na powierzchni, jak i wewnątrz cząstek, częściowo blokując dostęp do porów. Kształt i położenie izoterm świadczy o niskich parametrach strukturalnych otrzymanych fotokatalizatorów w porównaniu z wyjściowymi bioweglami AC-S1 i AC-S5 (Rys. 37a, b).



Rysunek 37. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 otrzymanego BiVO₄, fotokatalizatorów i wyjściowych biowęgli (a) oraz tylko fotokatalizatorów (b).

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Na Rysunku 38 przedstawiono dyfraktogramy XRD otrzymane dla badanych fotokatalizatorów. Piki dyfrakcyjne w położeniu $2\theta = 19,4^{\circ}$; $28,8^{\circ}$; $30,5^{\circ}$; $47,3^{\circ}$; oraz $53,7^{\circ}$ przypisywane są odpowiednio płaszczyznom (011), (121), (040), (231), (161), które identyfikowane są z fazą jednoskośną (ang. *monoclinic*) wanadanu bizmutu [191,192]. Piki te wskazują na duże pokrycie powierzchni biowęgli aktywnych przez nanocząstki wanadanu bizmutu.





W Tabeli 26 przedstawiono obliczone średnie wielkości krystalitów fazy jednoskośnej BiVO₄. Z analizy danych wynika, że sposób impregnacji ma wpływ na wielkość krystalitów BiVO₄ w odpowiednich kompozytach. Materiały otrzymane metodą impregnacji na mokro zawierają krystality BiVO₄ o wielkości zbliżonej (~26 – 27,7 nm) do wymiarów krystalitów wyjściowego wanadanu bizmutu (27,8 nm). W wyniku syntezy hydrotermalnej uzyskano fotokatalizatory zawierające mniejsze krystality (~19 – 23 nm).

Oznaczenie próbki	Średnia wielkość krystalitów [nm]
$\operatorname{BiVO}_{4\mathrm{ini}}$	27,8
AC-S1 IM	26,0
AC-S5 IM	27,7
AC-S1 SH	22,8
AC-S5 SH	18,9

Tabela 26. Obliczone średnie wielkości krystalitów fazy jednoskośnej BiVO₄.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową (FE-SEM/EDS)

Na Rysunku 39 przedstawiono obrazy FE-SEM materiałów AC-S1 SH (Rys. 39 a, b) oraz AC-S5 SH (Rys. 39c, d). Jak można zauważyć powierzchnia otrzymanych fotokatalizatorów jest niejednorodna. Nanocząstki wanadanu bizmutu tworzą na powierzchni nośnika wyraźne, nieregularnie rozproszone skupiska o różnej wielkości i grubości oraz występują na powierzchni w formie pojedynczych krystalitów nanocząstek BiVO₄ charakteryzujących się zróżnicowanym kształtem i rozmiarem.



Rysunek 39. Obrazy FE-SEM fotokatalizatorów AC-S1 SH (a,b) i AC-S5 SH (c,d) (powiększenie: a - mag = 9,69 KX; b - mag = 9,37 KX; c i d - mag = 5,67 KX).

Na Rysunku 40 przedstawiono wyniki analizy EDS wybranych mikroobszarów natomiast Rysunek 41 prezentuje mapę rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w próbce AC-S1 SH. Obszar 1 to nanocząstki BiVO₄ (widmo a; Rys. 40a) tworzące na powierzchni matrycy skupiska. Analiza EDS tego obszaru (Rys. 40a) potwierdziła obecność bizmutu oraz wanadu. Natomiast obszar 2 przedstawia powierzchnię samego nośnika bez widocznych skupisk nanocząstek BiVO₄. Analiza widma 2 (Rys. 40b) wskazuje

na dużą zawartość węgla. Śladowe ilości wapnia i chloru mogą pochodzić z materiału wyjściowego czyli szyszek świerkowych wykorzystanych do preparatyki biowęgli.

Na Rysunku 41 przedstawiono mapę rozmieszczenia wybranych pierwiastków wchodzących w skład wybranego kompozytu AC-S1 SH. Z przedstawionych obrazów wynika, że węgiel (Rys 41a, b) i tlen (Rys 41a, e) rozłożone są w badanym materiale równomiernie na całej powierzchni. Z kolei wanad (Rys 41a, d) i bizmut (Rys 41a, c) występują na powierzchni głównie w formie płatów częściowo pokrywających powierzchnię nośnika.



Rysunek 40. Mikroanaliza EDS z wybranych mikroobszarów w materiale AC-S1 SH.





e)





10µm

Г

٦

d)











10.3.5. Analiza szerokości pasma wzbronionego otrzymanych fotokatalizatorów

W celu analizy właściwości fotokatalitycznych otrzymanych nanokompozytów wyznaczono dla nich szerokości pasma wzbronionego stosując równanie Plancka. Na Rysunku 42 przedstawiono wykresy Tauc w zależności $(ahv)^2$ od energii fotonu dla otrzymanych fotokatalizatorów i na podstawie otrzymanych widm wyznaczono energię pasma wzbronionego (E_g) dla wyjściowego wanadanu bizmutu i badanych fotokatalizatorów. W przypadku BiVO₄ energia pasma wzbronionego wynosi E_g = 2,56 eV.



Rysunek 42. Wykresy Tauc w zależności $(ahv)^2$ od energii fotonu dla fotokatalizatorów: BiVO₄ (a), AC-S1 IM (b), AC-S5 IM (c), AC-S1 HS (d) oraz AC-S5 HS (e) otrzymane na podstawie wartości funkcji Kubelki-Munka.

Dla otrzymanych fotokatalizatorów nie zaobserwowano istotnych zmian przesunięć energii pasma wzbronionego w stosunku do wyjściowego wanadanu bizmutu. Różnice w energii pasma wzbronionego mogą być spowodowane różnymi wielkościami krystalitów BiVO₄ (Tab. 26) [193].

10.3.6. Analiza powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów z wykorzystaniem metody XPS



Rysunek 43. Przeglądowe widmo XPS (a) oraz widma szczegółowe (b-e) badanych fotokatalizatorów uwzględniające region linii Bi 4f (b), V 2p (c) O 1s (d) i C 1s (e).

Na Rysunku 43 przedstawiono widma XPS otrzymanych fotokatalizatorów. Na podstawie analizy widm na powierzchni otrzymanych nanokompozytów stwierdzono obecność Bi 4f, V 2p, O 1s oraz C 1s (Rys. 43a). W przypadku Bi 4f (Rys. 43b) na widmie zaobserwowano dwa intensywne piki osiagajace maksimum w zakresie 157,69 eV - 159,49 eV oraz 162,98 eV - 164,79 eV. Odpowiadają one stanom Bi 4f_{7/2} i Bi 4f_{5/2}, które przypisano jonom Bi³⁺. Widma zarejestrowane dla V 2p (Rys. 43c) osiągają maksimum w zakresie 515,18 eV - 517,14 eV oraz 522,87 eV - 523,07 eV, które zidentyfikowano odpowiednio dla V 2p_{3/2} i V 2p_{1/2}, odpowiadają obecności jonów V⁵⁺ na powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów. Z kolei widmo XPS wyznaczone dla O 1s (Rys. 43c), osiągające maksimum w zakresie 528,31 eV - 530,13 eV można przypisać do tlenu zaadsorbowanego na powierzchni materiałów, związanego w formie grup -OH lub atomom tlenu wchodzącym w skład BiVO₄. Jednakże można zauważyć, że w przypadku otrzymanych nanokompozytów maksima pasm wyznaczonych dla Bi 4f, V 2p oraz O 1s przesunięte są w kierunku wyższych wartości energii wiązania w porównaniu do wyjściowego BiVO₄. Widmo XPS zarejestrowane dla C 1s (Rys. 43e), osiągające maksimum w zakresie 284,38 eV – 284,61 eV, można przypisać obecności wiązań C-C, które występują w biowęglu aktywnym [193-196].

10.3.7. Adsorpcja antybiotyku bakteriostatycznego na otrzymanych fotokatalizatorach

Kinetyka adsorpcji

Nadrzędnym celem prowadzonych badań i charakteryzowania otrzymanych fotokatalizatorów była potrzeba sprawdzenia ich właściwości adsorpcyjnych i fotokatalitycznych. W prowadzonych badaniach jako modelowe zanieczyszczenie wybrano antybiotyk bakteriostatyczny - sulfametoksazol (SMX). Przed badaniami dotyczącymi oceny właściwości fotokatalitycznych przeprowadzono adsorpcję SMX na analizowanych materiałach. Określenie kinetyki procesu adsorpcji było istotnym etapem pozwalającym wyznaczyć czas potrzebny do uzyskania równowagi adsorpcyjnej.

Jak można zauważyć (Rys. 44), w początkowym etapie (około 30 minut) adsorpcja leku na analizowanych materiałach zachodziła bardzo intensywnie. Wraz z wydłużeniem czasu, szybkość adsorpcji stopniowo zmniejszała się, aż do momentu osiągnięcia przez układ stanu równowagi dynamicznej. Stan równowagi adsorpcyjnej został osiągnięty już po 240 minutach.



Rysunek 44. Kinetyka adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel niemodyfikowany) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.

Do opisu kinetyki sulfametoksazolu na badanych materiałach zastosowano modele pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu.



Rysunek 45. Liniowe dopasowanie równań kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu (a) oraz pseudo-drugiego rzędu (b) opisujących kinetykę adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel niemodyfikowany) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.

Na Rysunku 45 przedstawiono liniowe dopasowanie równań kinetycznych pseudo-pierwszego (Rys. 45a) oraz pseudo-drugiego rzędu (Rys. 45b) opisujących kinetykę adsorpcji sulfametoksazolu na wybranych materiałach. Z analizy przedstawionych zależności wynika, że uzyskane dane eksperymentalne są znacznie lepiej opisywane za pomocą równania pseudo-drugiego rzędu (Rys. 45b) niż pseudo-pierwszego rzędu (Rys. 45a).

		PFO)
Oznaczenie próbki	q _e ,exp	q e,calc	k ₁	\mathbf{R}^2	q _{e,calc}	\mathbf{k}_2	\mathbf{R}^2
AC-S1	31,15	3,09	9,03*10 ⁻⁶	0,97	31,25	2,44*10 ⁻²	1
AC-S1 IM	23,86	11,34	1,11*10 ⁻⁵	0,92	24,39	5,49*10 ⁻³	0,99
AC-S1 SH	8,21	1,71	3,47*10 ⁻⁶	0,73	8,26	1,75*10 ⁻²	0,99

Tabela 24. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel wyjściowy) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.

gdzie: k_1 – stała szybkości reakcji modelu pseudo-pierwszego rzędu [min⁻¹]; k_2 – stała szybkości reakcji modelu pseudo-drugiego rzędu [g/mg min⁻¹].

W Tabeli 27 przedstawiono wartości $q_{e,exp}$ (wartości uzyskane eksperymentalnie), $q_{e,calc}$ (wartości obliczone), parametry kinetyczne oraz współczynniki korelacji (\mathbb{R}^2) wyznaczone dla równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Jak można zauważyć wartości $q_{e,exp}$ są znacznie bardziej zbliżone do wartości $q_{e,calc}$ wyznaczonych na podstawie PSO niż do wartości $q_{e,calc}$ wyznaczonych na podstawie równania pseudo-pierwszego rzędu. Ponadto dla modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu uzyskano bardzo wysokie wartości współczynnika korelacji ($\mathbb{R}^2 = 0,99$ -1). Zatem stwierdzono, że kinetyka procesu adsorpcji sulfametoksazolu na badanych materiałach jest opisywana przez model PSO.

Izotermy adsorpcji

Na Rysunku 46 przedstawiono izotermy adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglach wyjściowych oraz fotokatalizatorach. We wszystkich przypadkach pojemności sorpcyjne wzrastają wraz ze wzrostem stężenia antybiotyku, natomiast przy wysokich stężeniach leku osiągają plateau. Największą pojemnością sorpcyjną charakteryzował się biowęgiel AC-S1 $(q_{e,exp} = 126,34 \text{ mg/g})$ (Rys. 46a). Otrzymane fotokatalizatory charakteryzowały się niższą zdolnością adsorpcyjną, co wynikało z mniejszych powierzchni właściwych S_{BET} oraz możliwości częściowego lub całkowitego zablokowania porów przez nanocząstki wanadanu bizmutu.

W celu opisu przebiegu procesu adsorpcji wykorzystano trzy modele izoterm: Langmuira, Freundlicha i Radke-Prausnitza (Rys. 46). W przypadku modelu izotermy Langmuira (Tab. 28) uzyskano bardzo wysokie wartości współczynnika korelacji R^2 ($R^2 > 0.95$), co może oznaczać, że model ten dobrze opisuje proces adsorpcji.



Rysunek 46. Izotermy adsorpcji sulfametoksazolu na powierzchni biowęgli AC-S1 (a), AC-S5 (b), oraz fotokatalizatorów: AC-S1 IM (c), AC-S5 IM (d), AC-S1 SH (e), AC-S5 SH (f).

Jednakże wartości $q_{m,cal}$ znacznie różnią się od tych uzyskanych eksperymentalnie ($q_{e,exp}$) (Tab. 28). Ponadto wartości średniego odchylenia bezwzględnego (%Dev) są stosunkowo wysokie, gdyż wynoszą ~ 9,57 - 24,81%. Dla drugiego modelu – Freundlicha, wyznaczone wartości współczynników dopasowania R² są bardzo zbliżone do tych, które otrzymano w przypadku modelu Langmuira.

	Oznaczenie próbki									
Parametr	AC-S1	AC-S5	AC-S1 IM	AC-S5 IM	AC-S1 SH	AC-S5 SH				
q _{e,exp}	126,34	105,76	33,93	39,16	26,35	14,40				
Langmuir										
q _{m, calc}	218,91	169,47	42,85	51,77	80,66	15,89				
K _L	0,0053	0,0078	0,0172	0,0175	0,0018	0,0193				
\mathbf{R}^2	0,95	0,97	0,97	0,97	0,97	0,95				
%D	24,81	19,26	15,13	14,74	27,15	9,57				
Freundlich										
n	1,5691	1,7880	2,5009	2,4863	1,2074	2,7970				
K _F	3,86	5,32	3,91	4,70	0,25	1,87				
\mathbf{R}^2	0,97	0,97	0,92	0,92	0,96	0,96				
%D	13,76	15,03	30,47	30,00	30,75	7,91				
Radke- Prausnitz										
K _{RP}	15,2438	17,0183	0,5028	0,6237	0,1391	0,7219				
α	1,9451	2,7989	0,0009	0,0012	0,0006	0,1865				
β	0,3773	0,4600	1,4549	1,3973	1,1822	0,7621				
R^2	0,97	0,97	0,99	0,98	0,97	0,96				
%D	12,64	15,81	6,57	8,87	26,84	7,62				

Tabela 28. Wyznaczone parametry równań Langmuira, Freundlicha i Radke-Prausnitza opisujące proces adsorpcji sulfametoksazolu na wyjściowych biowęglach oraz otrzymanych fotokatalizatorach.

gdzie: K_L – stała modelu Langmuira [L/mg]; K_F – stała modelu Freundlicha [mg/g]; n – parametr modelu Freundlicha; K_{RP} – stała modelu Radke-Prausnitza [L/mg]; α – parametr modelu Radke-Prausnitza [L^{β} mg^{- β}]; β – wykładnik modelu izotermy Radke-Prausnitza związany z heterogenicznością adsorpcji.

Niestety %Dev są bardzo wysokie. Dla fotokatalizatorów AC-1S IM, AC-5S IM, AC-1S SH wartości te wynoszą ~ 30% co oznacza, że jest bardzo duża różnica pomiędzy wartościami $q_{e,exp}$ otrzymanymi eksperymentalnie a wartościami przewidywanymi $q_{e,pred}$. Modele izoterm Langmuira i Freundlicha nie wyjaśniają w wystarczającym stopniu mechanizmu adsorpcji, więc podjęto próbę opisu adsorpcji przy wykorzystaniu modelu izotermy Radke-Prausnitza (Rys. 46). Dzięki zastosowaniu tego modelu uzyskano bardzo dobre dopasowanie, współczynnik korelacji dla obydwu badanych materiałów wynosił $R^2 > 96 - 99$. Ponadto wyznaczono niższe wartości średniego odchylenia bezwzględnego (%Dev) w porównaniu do pozostałych dwóch modeli. Zatem stwierdzono, że model ten najlepiej wyjaśnia mechanizm adsorpcji SMX na badanych biowęglach oraz nanokompozytach.

10.3.8. Fotokatalityczna degradacja sulfametoksazolu w zakresie światła widzialnego

Wstępnym etapem badań aktywności fotokatalitycznej otrzymanych nanokompozytów BiVO₄/biowęgiel aktywny było przeprowadzenie 24-godzinnego etapu adsorpcji SMX bez dostępu światła. W przypadku prowadzenia procesu bez obecności fotokatalizatora w roztworze, zaobserwowano fotolizę leku na poziomie 11% (Rys. 47). Zastosowanie wyjściowego BiVO₄ spowodowało 32% degradację leku. Jak wynika z przebiegu krzywych wszystkie otrzymane fotokatalizatory wykazywały większą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do czystego BiVO₄. Jednakże aktywność fotokatalityczna materiałów nanokompozytowych zależała od dwóch czynników:

- I) zróżnicowanej lokalizacji nanocząstek BiVO₄ w materiale, co było wynikiem zastosowania dwóch różnych metod syntezy;
- II) różnej zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych w biowęglach aktywnych wykorzystanych do preparatyki fotokatalizatorów.





Biorąc pod uwagę pierwszy z czynników można zauważyć, że materiały otrzymane metodą impregnacji na mokro wykazywały wyższą aktywność fotokatalityczną (AC-S5 IM) w zakresie światła Vis, niż te otrzymane za pomocą syntezy hydrotermalnej. Różnice te wynikają z różnego rozmieszczenia nanocząstek BiVO₄ w lub na nośniku. W przypadku materiałów impregnowanych nanocząstki BiVO₄ zlokalizowane są głównie na zewnętrznej powierzchni nośnika. Obserwacje te znajdują potwierdzenie w wynikach analizy XPS (Rys. 43), na których można zauważyć, że zawartość metalu na powierzchni impregnowanych materiałów jest większa w porównaniu do materiałów otrzymanych w wyniku syntezy hydrotermalnej. Oznacza to, że w przypadku nanokompozytów otrzymanych za pomocą syntezy hydrotermalnej, nanocząstki zlokalizowane są głównie wewnątrz porów, w wyniku czego nie są one dostępne dla światła. Dlatego w przypadku tych materiałów można zaobserwować niższą aktywność fotokatalityczną.

Na aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanokompozytów miała również wpływ obecność powierzchniowych grup tlenowych w bioweglach wyjściowych wykorzystanych jako nośniki dla nanocząstek BiVO₄. W przypadku materiałów impregnowanych, próbka AC-S5 IM (otrzymana z biowegla charakteryzującego się mniejszą zawartością grup tlenowych, Tab. 24) wykazywała wyższą aktywność fotokatalityczną $D_{SMX} = 77\%$ niż materiał AC-S1 IM, dla którego %D_{SMX} wynosił 41%. Efekt ten jest spowodowany oddziaływaniami pomiędzy fazą aktywną (BiVO₄) a nośnikiem, które są determinowane przez różna ilość grup funkcyjnych. Na widmach XPS (Rys. 43) można zaobserwować, że w przypadku próbki AC-S1 IM pozycje pasm odpowiadających Bi 4f (Rys. 43b), V 2p (Rys. 43c) oraz O 1s (Rys. 43d) są praktycznie takie same jak dla wyjściowego BiVO₄. Z kolei dla materiału AC-S5 IM można zaobserwować przesunięcie energii wiązania w kierunku wyższych wartości co oznacza, że występuje transfer elektronów z fazy aktywnej w kierunku nośnika (biowęgla). W momencie, gdy zachodzi transfer elektronów, rekombinacja par elektron-dziura jest zminimalizowana, dlatego materiał AC-S5 IM wykazuje wyższą aktywność fotokatalityczną. W przypadku próbki AC-S1 IM transfer ten jest ograniczony przez grupy funkcyjne.

Z kolei w przypadku materiałów otrzymanych metodą hydrotermalną można zaobserwować efekt odwrotny, gdyż większa ilość grup funkcyjnych miała pozytywny wpływ na aktywność fotokatalityczną. Mogło to być spowodowane faktem, że faza aktywna (BiVO₄) była syntetyzowana bezpośrednio w obecności nośnika (biowęgla). Tlenowe grupy funkcyjne pełniły funkcję "punktów zakotwiczenia" dla nanocząstek BiVO₄ sprzyjając również stabilizacji najmniejszych nanocząstek. Jednoczesna synteza nanocząstek BiVO₄ w obecności nośnika spowodowała, że grupy funkcyjne miały wpływ na właściwości fazy aktywnej. Zmiany te są widoczne na widmach XPS (Rys. 43), gdzie można zaobserwować, że pierwiastki mogą występować na różnych stopniach utlenienia (Rys. 43b, c), co oznacza, że mogą występować wakaty tlenowe, które z kolei pozytywnie wpływają na aktywność fotokatalityczną. Dlatego w przypadku próbek otrzymanych w wyniku syntezy hydrotermalnej, materiał AC-S1 SH charakteryzuje się wyższą aktywnością fotokatalityczną ($D_{SMX} = 69\%$) niż AC-S5 SH ($D_{SMX} = 54\%$).

133

Na podstawie badań opisanych w *podrozdziale 10.3.* stwierdzono, że szyszki świerkowe są odpowiednim materiałem do preparatyki biowęgli aktywnych, ze względu na wysoką zawartość materii organicznej. Otrzymane materiały charakteryzowały się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, którą stanowiły głównie mikropory. Zastosowanie modyfikacji przegrzaną parą wodną podczas pirolizy, na etapie wygrzewania materiału w temperaturze 800°C wpłynęło efektywnie na rozwój porowatości, gdyż materiały te charakteryzowały się najlepiej rozwiniętą strukturą porowatą. Zastosowanie dodatkowej modyfikacji przegrzaną parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii spowodowało poszerzenie już istniejących porów, co w przypadku modyfikowanych materiałów skutkowało lepszym rozwinięciem powierzchni. Na podstawie miareczkowania metodą Boehma stwierdzono obecność na powierzchni badanych biowęgli zarówno kwasowych, jak i zasadowych tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych.

Analiza termiczna wykazała, że materiały są stabilne do temperatury 350–410°C, jednak ich stabilność termiczna zależy od warunków pirolizy i aktywacji oraz dodatkowej modyfikacji przegrzaną parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii.

W przypadku badań nad potencjalnym zastosowaniem otrzymanych biowęgli, stwierdzono, że materiały te mogą z powodzeniem być wykorzystywane jako nośniki dla nanocząstek fotokatalizatora (BiVO₄). Wykazano, że zastosowane metody, impregnacja na mokro, jak i synteza hydrotermalna mogą być stosowane do syntezy materiałów wykazujących aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że we wszystkich otrzymanych fotokatalizatorach występuje jednoskośna faza krystaliczna BiVO₄.

Stwierdzono, że obecność grup tlenowych była istotnym czynnikiem, wpływającym na właściwości fotokatalityczne otrzymanych materiałów - w przypadku impregnacji na mokro grupy tlenowe ograniczały aktywność fotokatalityczną, natomiast w syntezie hydrotermalnej grupy te sprzyjały aktywności fotokatalitycznej.

Spośród otrzymanych fotokatalizatorów najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazywał kompozyt AC-5 IM - $%D_{SMX} = 77\%$ w czasie 480 minut. Właściwości strukturalne tego kompozytu, energia pasma wzbronionego i powstała faza krystaliczna BiVO₄ miały istotny wpływ na właściwości fotokatalityczne.

134

11. Wnioski

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki dotyczące badań możliwości wykorzystania różnych typów biomasy jako prekursorów do otrzymania biowęgli o rozwiniętej powierzchni i porowatości, charakteryzujących się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi lub fotokatalitycznymi. Do badań wykorzystano stałe odpady organiczne pochodzące z rolnictwa (*otręby pszenne*), gospodarki leśnej (*szyszki świerkowe ze świerka pospolitego Picea abies*) oraz organicznej frakcji odpadów komunalnych (*stałe odpady kawowe*). Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- 1. Wszystkie zastosowane rodzaje biomasy (stałe odpady kawowe, otręby pszenne oraz szyszki świerkowe) były odpowiednimi prekursorami do preparatyki biowęgli aktywnych ze względu wysoką zawartość składników organicznych. Analiza techniczna wykazała, że w materiałach wyjściowych zawartość lotnych związków organicznych wynosiła ok. 70%, a stały materiał organiczny stanowił jedynie ~20%, podczas gdy w otrzymanych biowęglach zawartość stałych związków organicznych wzrosła do ~50% natomiast zawartość substancji lotnych uległa zmniejszeniu. Wykazano, że sposób pirolizy/aktywacji miał istotny wpływ na charakter otrzymanego biowęgla.
- 2. Pirolizę biomasy prowadzono przy wykorzystaniu różnych programów temperatury w atmosferze obojętnej (N₂) lub utleniającej (CO₂). Optymalizacja parametrów umożliwiła otrzymanie biowęgli o dobrze rozwiniętej powierzchni i porowatości. Wykazano, że zastosowanie izotermicznych etapów pośrednich powoduje ograniczenie straty masy na etapie pirolizy, jest zatem korzystne z punktu widzenia postawionego celu, a mianowicie otrzymania stałych pozostałości (biowęgla) a nie gazów lub biopaliwa. Zastosowane warunki pirolizy i aktywacji umożliwiły otrzymanie biowęgli o charakterze głównie mikroporowatym. Wykazano, że zastosowanie CO₂ powoduje efektywne rozwinięcie porowatości już na etapie pirolizy z równoczesną aktywacją, bez konieczności wprowadzania dodatkowych etapów aktywacji. Aktywacją najbardziej efektywną było wprowadzenie przegrzanej pary wodnej. Wynika to z charakteru reakcji chemicznych przebiegających pomiędzy H₂O i CO₂ a powierzchnią materiału węglowego. Istota zachodzących reakcji opisana została w części literaturowej pracy.

- 3. Zastosowanie modyfikacji hydrotermalnej wspomaganej energią promieniowania mikrofalowego jako źródła energii w przypadku wybranych materiałów spowodowało dodatkowe rozwinięcie powierzchni. Niestety, wraz ze zwiększeniem powierzchni zaobserwowano zmniejszanie udziału mikroporów (%S_{mikro}, %V_{mikro}) oraz obniżanie zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych. Są to parametry istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań biowęgli jako adsorbentów, zatem wpływ takiej modyfikacji nie był korzystny.
- 4. W przypadku odpadów kawowych zastosowano aktywację chemiczną kwasem fosforowym(V). Wykazano, że zwiększenie stopnia impregnacji oraz wprowadzenie izotermicznych etapów pośrednich w wybranych temperaturach i wydłużenie czasu pirolizy pozytywnie wpłynęło na kreowanie struktury porowatej. Stwierdzono tworzenie na powierzchni biowęgli tzw. skóry fosforanowej, która stanowi fizyczną barierę dla potencjalnych adsorbatów. Aktywacja kwasem fosforowym(V) wymagała również dokładnego odmycia otrzymanych biowęgli, co z ekologicznego punktu widzenia jest procesem niekorzystnym.
- 5. Wykazano, że stabilność termiczna otrzymanych materiałów zależała od warunków pirolizy i aktywacji oraz dodatkowej modyfikacji przegrzaną parą wodną z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii. Jednakże spośród otrzymanych biowęgli większą stabilnością termiczną cechowały się materiały poddane modyfikacji hydrotermalnej.
- 6. Wykazano, że otrzymane biowęgle aktywne charakteryzowały się strukturą amorficzną.
- 7. Na powierzchni badanych biowęgli stwierdzono obecność zarówno kwasowych, jak i zasadowych tlenowych grup funkcyjnych. Generalnie otrzymano biowęgle zawierające przewagę powierzchniowych grup o charakterze kwasowym.
- Wykazano, że powierzchnia badanych materiałów jest niejednorodna, zawiera liczne kanały, szczeliny i zagłębienia.
- 9. Analiza heterogeniczności energetycznej powierzchni metodą termodesorpcji wody w warunkach Q-TG wykazała wieloetapowość procesu desorpcji na granicach faza adsorbent/woda i woda/powietrze w wyniku silnych oddziaływań cząsteczek wody wewnątrz mikroporów. Stwierdzono, że ze względu na znaczną heterogeniczność

powierzchni i silne oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią i między sobą, woda na powierzchni występuje w formie słabo uporządkowanych skupisk. Zróżnicowane oddziaływania między cząsteczkami wody a powierzchnią badanych materiałów potwierdzono wyznaczając obniżenie zmian entalpii topnienia lodu (Δ H) metodą krioporometrii DSC.

- 10. Wykazano, że otrzymane materiały mogą z powodzeniem być stosowane, jako adsorbenty w procesach adsorpcji barwników organicznych, ponieważ charakteryzują się bardzo dobrą zdolnością sorpcyjną wobec błękitu metylenowego.
- 11. Stwierdzono, że biowęgle aktywne otrzymane z szyszek świerkowych mogą być wykorzystane do preparatyki nanokompozytów wykazujących aktywność fotokatalityczną w zakresie światła widzialnego (Vis) w odniesieniu do antybiotyku bakteriostatycznego - sulfametoksazolu.
- 12. Zarówno impregnacja na mokro jak i synteza hydrotermalna są odpowiednimi metodami do syntezy fotokatalizatorów BiVO₄/biowęgiel aktywny. W zależności od zastosowanej metody impregnacji uzyskano krystality o zróżnicowanej wielkości.
- 13. We wszystkich otrzymanych fotokatalizatorach stwierdzono obecność jednoskośnej fazy krystalicznej BiVO₄.
- 14. Stwierdzono, że obecność grup tlenowych była ważnym czynnikiem, który wpływa na właściwości fotokatalityczne otrzymanych materiałów w przypadku impregnacji na mokro grupy tlenowe ograniczały aktywność fotokatalityczną, natomiast w syntezie hydrotermalnej powierzchniowe grupy sprzyjały aktywności fotokatalitycznej.

12. Spis rysunków

- **Rysunek 1**. Schemat potencjalnych zastosowań odpadów stałych pochodzących z przemysłu rolniczego.
- Rysunek 2. Model hierarchii postępowania z odpadami.
- Rysunek 3. Główne odmiany alotropowe węgla oraz wybrane typy materiałów węglowych.
- Rysunek 4. Schemat impregnacji i pirolizy stałych odpadów z kawy.
- **Rysunek 5**. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (a,b) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (c,d) dla biowęgli aktywnych otrzymanych według procedur bez nadmiaru kwasu (procedury K1-K3; a i c) i z nadmiarem kwasu (procedury K1-nad i K4-nad; b i d).
- **Rysunek 6**. Dyfraktogram wybranych biowęgli $AC-2_{K3-N2}$ i $AC-2_{K3-CO2}$ otrzymanych z odpadów kawowych.
- **Rysunek 7**. Widma Ramana zarejestrowane dla wybranych biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.
- **Rysunek 8**. Obrazy SEM cząstek biowęgli o stopniu impregnacji 1,5 (AC-1, 5_{K3-CO2}) (a) oraz I=2 (AC- 2_{K1}) (b).
- **Rysunek 9.** Obrazy SEM dla próbek biowęgla AC-1,5_{K3-N2} (a, c), AC-1,5_{K3-C02} (b, d) (powiększenie: × 2500) [78] oraz obrazy tzw. skóry fosforanowej na biowęglu AC-2_{K1} (e, f).
- **Rysunek 10**. Przebieg krzywych TG% dla materiału wyjściowego (próbka SOK_{ini}) (a), biowęgla aktywnego nieimpregnowanego H₃PO₄ (a) oraz biowęgli aktywnych otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu (a) oraz z nadmiarem kwasu (b).
- **Rysunek 11**. Przebieg krzywych DTG (a, c) i DTA (b, d) dla materiału wyjściowego (próbka SOK_{ini}) (a, b), biowęgla aktywnego nieimpregnowanego H₃PO₄ (a, b) oraz biowęgli aktywnych otrzymanych zgodnie z procedurami bez nadmiaru kwasu (a, b) oraz z nadmiarem kwasu (c, d).
- **Rysunek 12**. Widma FT-IR/PAS wybranych biowęgli aktywnych otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.
- **Rysunek 13**. Przebieg krzywych Q-TG% (a, b) i Q-DTG (c, d) dla materiałów otrzymanych według procedur bez nadmiaru kwasu (a, c) oraz z nadmiarem kwasu (b, d) w warunkach quasi-izotermicznych.

- **Rysunek 14**. Zależność zmiany wartości energii swobodnej (ΔG) od stężenia zaadsorbowanej wody dla wybranego biowęgla AC-2_{K3-CO2}.
- **Rysunek 15**. Zależność efektywnego promienia parującej kropli od stężenia zaadsorbowanej wody na powierzchni biowęgli AC-1,5_{K3-N2} (a) i AC-1,5_{K4-nad} (b) oraz zależność dG/dM (dG/dM oznacza zmianę energii swobodnej układu podczas parowania wody z powierzchni) w warunkach małego wypełnienia zaadsorbowaną wodą powierzchni materiałów AC-1,5_{K3-N2} (c) i AC-1,5_{K4-nad} (d).
- **Rysunek 16.** Krzywe rozkładu objętości porów w funkcji ich średnich promieni otrzymanych na podstawie analizy termogramów topnienia lodu dla materiałów otrzymanych ze stałych odpadów kawowych według procedur bez (a) i z nadmiarem kwasu (b).
- **Rysunek 17**. Kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC-1, 5_{K3-CO2} i AC- 2_{K3-CO2} .
- **Rysunek 18.** Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych ze stałych odpadów kawowych za pomocą równania pseudo-pierwszego (PFO) (a) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b).
- **Rysunek 19.** Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC-1,5_{K3-CO2} i AC-2_{K3-CO2}.
- **Rysunek 20**. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego dla biowęgli: AC-1,5_{K3-CO2} (a) i AC-2_{K3-CO2} (b) otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.
- **Rysunek 21**. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 22**. Dyfraktogram wybranych biowęgli AC-O1 i AC-O1-OX otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 23**. Widma Ramana dla wybranych biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 24**. Obrazy SEM dla biowęgli AC-O1 (a), AC-O1-OX (b) i AC-O1-OX_{MKF} (c) otrzymanych z otrąb pszennych (powiększenie 1000x).
- **Rysunek 25.** Przebieg krzywych TG%, DTG oraz DTA dla wyjściowych otrąb pszennych w atmosferze powietrza (a) i azotu (b).
- **Rysunek 26**. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 27**. Widma FT-IR/ATR badanych biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych w zakresie 1800-400 cm⁻¹.

- **Rysunek 28**. Kinetyka adsorpcji błękitu metylenowego w temperaturze 25°C (a), 30°C (b) i 35°C (c) na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 29**. Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych: AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b) za pomocą równania pseudo-pierwszego (PFO) rzędu (wybrane materiały).
- **Rysunek 30**. Opis kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych: AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b) za pomocą równania pseudo-drugiego (PSO) rzędu (wybrane materiały).
- **Rysunek 31**. Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach AC-O1 (a) i AC-O1_{MKF} (b) otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Rysunek 32**. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla materiałów otrzymanych z szyszek świerkowych.
- **Rysunek 33**. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ (a) oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnich promieni (b) wyznaczone dla materiałów poddanych otrzymanych z szyszek świerkowych modyfikacji hydrotermalnej.
- **Rysunek 34**. Przebieg krzywych TG%, DTG oraz DTA dla materiału wyjściowego szyszek świerkowych. Analiza prowadzona w atmosferze powietrza (a) i azotu (b).
- **Rysunek 35**. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.
- **Rysunek 36**. Przebieg krzywych TG% (a), DTG (b), DTA (c) dla biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych poddanych dodatkowej modyfikacji hydrotermalnej z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego jako źródła energii.
- **Rysunek 37**. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ otrzymanego BiVO₄, fotokatalizatorów i wyjściowych biowęgli (a) oraz tylko fotokatalizatorów (b).
- Rysunek 38. Dyfraktogramy XRD otrzymane dla badanych fotokatalizatorów.
- **Rysunek 39**. Obrazy FE-SEM fotokatalizatorów AC-S1 SH (a, b) i AC-S5 SH (c, d) (powiększenie: a mag = 9,69 KX; b mag = 9,37 KX ; c i d mag = 5,67 KX).
- Rysunek 40. Mikroanaliza EDS z wybranych mikroobszarów w materiale AC-S1 SH.
- Rysunek 41. Mapa rozmieszczenia pierwiastków w wybranym materiale AC-S1 SH.
- Rysunek 42. Wykresy Tauc w zależności (*a*hv)² od energii fotonu dla fotokatalizatorów: BiVO₄ (a), AC-S1 IM (b), AC-S5 IM (c), AC-S1 HS (d) oraz AC-S5 HS (e) otrzymane na podstawie wartości funkcji Kubelki-Munka.

- **Rysunek 43**. Przeglądowe widmo XPS (a) oraz widma szczegółowe (b-e) badanych fotokatalizatorów uwzględniające region linii Bi 4f (b), V 2p (c) O 1s (d) i C 1s (e).
- **Rysunek 44**. Kinetyka adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel niemodyfikowany) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.
- **Rysunek 45**. Liniowe dopasowanie równań kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu (a) oraz pseudo-drugiego rzędu (b) opisujących kinetykę adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel niemodyfikowany) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.
- Rysunek 46. Izotermy adsorpcji sulfametoksazolu na powierzchni biowęgli AC-S1 (a), AC-S5 (b), oraz fotokatalizatorów: AC-S1 IM (c), AC-S5 IM (d), AC-S1 SH (e), AC-S5 SH (f).
- Rysunek 47. Przebieg zmian stężenia SMX w procesie fotokatalitycznym (Vis).

13. Spis tabel

- Tabela 1. Etapy procesu karbonizacji.
- Tabela 2. Charakterystyka poszczególnych typów pirolizy.
- Tabela 3. Zastosowane odczynniki i związki chemiczne.
- **Tabela 4.** Warunki karbonizacji i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z odpadów kawowych (K).
- **Tabela 5**. Warunki pirolizy i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z otrąb pszennych(O).
- **Tabela 6**. Warunki pirolizy i aktywacji biowęgli aktywnych otrzymanych z szyszek świerkowych (S).
- Tabela 7. Skład elementarny materiału wyjściowego oraz biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.
- Tabela 8. Charakterystyka strukturalna biowęgli aktywnych otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.
- **Tabela 9**. Wyniki mikroanalizy SEM/EDS składu chemicznego biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.
- **Tabela 10**. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni biowęgli otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.
- **Tabela 11**. Charakterystyka zaadsorbowanych warstw wody na powierzchni biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych.
- **Tabela 12**. Temperatury topnienia lodu wyznaczone na podstawie termogramów DSC dla biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych impregnowanych H₃PO₄.
- Tabela 13. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji błękitu metylenowego

 na biowęglach otrzymanych z odpadów kawowych.
- **Tabela 14**. Wyznaczone parametry równań Langmuira, Freundlicha i Radke-Prausnitza opisujące proces adsorpcji MB na biowęglach otrzymanych ze stałych odpadów kawowych.
- **Tabela 15**. Wyniki analizy technicznej dla materiału wyjściowego i biowęgli otrzymanychz otrąb pszennych.
- Tabela 16. Charakterystyki strukturalne biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Tabela 17**. Wyniki mikroanalizy EDS składu chemicznego biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych.

- **Tabela 18**. Zawartość grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biowęgli otrzymanych z otrąb pszennych oraz wartości pH_{pzc}.
- **Tabela 19**. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Tabela 20.** Wyznaczone parametry kinetyczne opisujące dyfuzję wewnątrzcząstkowądla adsorpcji błękitu metylenowego na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.
- **Tabela 21.** Wyznaczone parametry równań Langmuira i Freundlicha (dopasowanie liniowe) opisujące proces adsorpcji MB na biowęglach otrzymanych z otrąb pszennych.

Tabela 22. Skład elementarny wybranych biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.

- Tabela 23. Parametry struktury porowatej biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.
- **Tabela 24**. Zawartość grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biowęgli otrzymanych z szyszek świerkowych.
- **Tabela 25**. Charakterystyki strukturalne fotokatalizatorów otrzymanych z biowęgli z szyszek świerkowych oraz wyjściowych biowęgli aktywnych (w celu porównania).

Tabela 26. Obliczone średnie wielkości krystalitów fazy jednoskośnej BiVO₄.

- Tabela 27. Wyznaczone parametry równań kinetycznych adsorpcji sulfametoksazolu na biowęglu AC-S1 (biowęgiel wyjściowy) oraz fotokatalizatorach AC-S1 IM i AC-S1 SH.
- **Tabela 28.** Wyznaczone parametry równań Langmuira, Freundlicha i Radke-Prausnitza opisujące proces adsorpcji sulfametoksazolu na wyjściowych biowęglach oraz otrzymanych fotokatalizatorach.

14. Literatura

- 1.https://eur-lex.europa.eu/PL/legal-content/summary/eu-waste-management-law.html. Dostęp z dnia 09.02.2023 r.
- I. O. Okonko, O. T. Adeola, F. E. Aloysius, A. O. Damilola, O. A. Adewale, *Utilization of food wastes for sustainable development*. Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry 8 (2009) 263-286.
- R. Millati, R. B. Cahyono, T. Ariyanto, I. N. Azzahrani, R. U. Putri, M. J. Taherzadeh, *Agricultural, industrial, municipal, and forest wastes: an overview.* Sustainable resource recovery and zero waste approaches. 1 (2019) 1-22.
- 4. X. Peng, Y. Jiang, Z. Chen, A. I. Osman, M. Farghali, D. W. Rooney, P. S. Yap, *Recycling municipal, agricultural and industrial waste into energy, fertilizers, food and construction materials, and economic feasibility: a review.* Environmental Chemistry Letters (2023) 1-37.
- M. Duque-Acevedo, L. J., Belmonte-Urena, F. J. Cortés-García, F. Camacho-Ferre, *Agricultural waste: review of the evolution, approaches and perspectives on alternative* uses. Global Ecology and Conservation 22 (2020) e00902.
- 6. N. Karić, A. S. Maia, A. Teodorović, N. Atanasova, G. Langergraber, G. Crini, A. R. L. Ribeiro, M. Dol, *Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in) organic pollutants in wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal Advances 9 (2022) 100239.
- Y. Wang, A. Akbarzadeh, L. Chong, J. Du, N. Tahir, M. K. Awasthi, *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review*. Chemosphere 297 (2022) 134181.
- W. N. R. W. Isahak, M. W.M. Hisham, M. A. Yarmo, T.-Y Y. Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 5910-5923.
- 9. Y. Wang, Z. Zeng, X. Tian, L. Dai, L. Jiang, S. Zhang, Q. Wu, P. Wen, G. Fu, Y. Liu, R. Ruan, Production of bio-oil from agricultural waste by using a continuous fast microwave pyrolysis system. Bioresource Technology 269 (2018) 162-168.
- 10. X. Hu, M. Gholizadeh, *Progress of the applications of bio-oil*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 134 (2020) 110124.
- 11. R. B. Shaikh, B. Saifullah, F. U. Rehman, Greener method for the removal of toxic metal ions from the wastewater by application of agricultural waste as an adsorbent. Water 10 (2018) 1316.
- J. Cui, Q. Jin, Y. Li, F. Li, Oxidation and removal of As(III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste. Environmental Science: Nano 6 (2019) 478-488.
- I. Anastopoulos, M. Omirou, C. Stephanou, A. Oulas, M. A. Vasiliades, A. M. Efstathiou, I. M. Ioannides, *Valorization of agricultural wastes could improve soil fertility and mitigate soil direct N₂O emissions*. Journal of Environmental Management 250 (2019) 109389.
- M. B. Almendro-Candel, I. G.Lucas, J. Navarro-Pedreño, A. A. Zorpas, *Physical properties of soils affected by the use of agricultural waste*. Agricultural Waste and Residues 2 (2018) 77-99.
- 15. N. Al-Suhaibani, M. Selim,, A. Alderfasi, S. El-Hendawy, Comparative performance of integrated nutrient management between composted agricultural wastes, chemical fertilizers, and biofertilizers in improving soil quantitative and qualitative properties and crop yields under arid conditions. Agronomy 10 (2020) 1503.
- 16. U. De Corato, Agricultural waste recycling in horticultural intensive farming systems by on-farm composting and compost-based tea application improves soil quality and plant health: A review under the perspective of a circular economy. Science of the Total Environment 738 (2020) 139840.
- F. L. Braghiroli, L. Passarini, Valorization of biomass residues from forest operations and wood manufacturing presents a wide range of sustainable and innovative possibilities. Current Forestry Reports 6 (2020) 172-183.
- Y. Pan, R A. Birdsey, O. L. Phillips, R. B. Jackson, *The structure, distribution, and biomass of the World's forests*. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics 44 (2013) 593-622.
- Y. Guan, G. Huang, L. Liu, M. Zhai, B. Zheng, Dynamic analysis of industrial solid waste metabolism at aggregated and disaggregated levels. Journal of Cleaner Production 221 (2019) 817-827.
- 20. G.F. Lee, A. Jones-Lee, Impact of Municipal and Industrial NonHazardous Waste Landfills on Public Health and the Environment: An Overview, prepared for California EPA Comparative Risk Project, Sacramento, CA, May (1994).
- 21. V. J. Inglezakis, K. Moustakas, *Household hazardous waste management: a review*. Journal of Environmental Management 150 (2015) 310-321.
- 22. M. A. Chaaban, *Hazardous waste source reduction in materials and processing technologies*. Journal of Materials Processing Technology 119 (2001) 336-343.
- 23.https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochronasrodowiska-2021,1,22.html. Dostęp z dnia 13.02.2023 r.
- 24. W. A. W. Mahari, E. Azwar, S. Y. Foong, A. Ahmed, W. Peng, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, Y.-K. Park, C. Sonne, S. S. Lam, Valorization of municipal wastes using co-pyrolysis for green energy production, energy security, and environmental sustainability: a review. Chemical Engineering Journal 421 (2021) 129749.
- 25. S. Nanda, F. Berruti, *Municipal solid waste management and landfilling technologies: a review*. Environmental Chemistry Letters 19 (2021) 1433–1456.
- A. V. Shah, V. K. Srivastava, S. S. Mohanty, S. Varjani, *Municipal solid waste as a sustainable resource for energy production: state-of-the-art review*. Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105717.
- 27. A. Demirbas, *Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes*. Energy Conversion and Management 52 (2011) 1280–1287.
- Y. Yakubu, J. Zhou, Novel approach to quantify municipal solid waste management hierarchy based on analytical hierarchy. International Journal of Environmental Science and Technology 16 (2019) 1897-1908.

- 29. J. L. Price, J. B. Joseph, *Demand management a basis for waste policy: a critical review* of the applicability of the waste hierarchy in terms of achieving sustainable waste management. Sustainable Development 8 (2000) 96-105.
- 30. A. Pires, G. Martinho, S. Rodrigues, M. I. Gomes, *Sustainable solid waste collection and management*. Springer (2019).
- 31. S.-I. Sakai, J. Yano, Y. Hirai, M. Asari, R. Yanagawa, T. Matsuda, H. Yoshida, T. Yamada, N. Kajiwara, G. Suzuki, T. Kunisue, S. Takahashi, K. Tomoda, J. Wuttke, P. Mählitz, V. S. Rotter, M. Grosso, T. F. Astrup, J. Cleary, G.-J. Oh, L. Liu, J. Li, H.-W. Ma, N. K. Chi, S. Moore, *Waste prevention for sustainable resource and waste management*. Journal of Material Cycles and Waste Management 19 (2017) 1295-1313.
- 32. A. Demirbas, *Biofuels from agricultural biomass*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 31 (2009) 1573-1582.
- J.M. Fernández-González, A. L. Grindlay, F. Serrano-Bernardo, M. I. Rodríguez-Rojas, M. Zamorano, *Economic and environmental review of waste-to-energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities*. Waste Management 67 (2017) 360-374.
- 34. S. Varjani, D.-J. Lee, Q. Zhang, Valorizing agricultural biomass for sustainable development: biological engineering aspects. Bioengineered 11 (2020) 522–523.
- 35. M. M. Hasan, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, M. I. Jahirul, Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. Renewable and Sustainable Energy Reviews 145 (2021) 111073.
- 36. V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D. B. Levin, *Biomass pretreatment: fundamentals toward application*. Biotechnology Advances 29 (2011) 675–685.
- Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, W. Karunasena, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. Materials and Design 47 (2013) 424– 442.
- 38. J. Wannapeera, N, Worasuwannarak, *Upgrading of woody biomass by torrefaction under pressure*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 96 (2012) 173-180.
- 39. W.-H. Chen, B.-J. Lin, Y.-Y. Lin, Y.-S. Chu, A. T. Ubando, P. L. Show, H. C. Ong, J.-S. Chang, S.-H. Ho, A. B. Culaba, A. Pétrissans, M. Pétrissans, *Progress in biomass torrefaction: principles, applications and challenges.* Progress in Energy and Combustion Science 82 (2021) 100887.
- 40. R. W. Nachenius, F. Ronsse, R. H. Venderbosch, W. Prins, *Chapter Two Biomass Pyrolysis*. Advances in Chemical Engineering 42 (2013) 75-139.
- 41. A. Funke, F. Ziegler, *Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining 4 (2010) 160–177.
- 42. J. Dong, Y. Tang, A. Nzihou, Y. Chi, E. Weiss-Hortala, M. Ni, Life cycle assessment of pyrolysis, gasification and incineration waste-to-energy technologies: theoretical analysis and case study of commercial plants. Science of the Total Environment 626 (2018) 744–753.
- 43. A. A. Ahmad, N. A. Zawawi, F. H. Kasim, A. Inayat, A. Khasri, Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process

conditions, optimization and economic evaluation. Renewable and Sustainable Energy Reviews 53 (2016) 1333-1347.

- 44. M. Pavlas, M. Touš, P. Klimek, L. Bébar, *Waste incineration with production of clean and reliable energy*. Clean Technologies and Environmental Policy 13 (2011) 595–605.
- 45. M. M. Hasan, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, M. I. Jahirul, *Energy recovery* from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. Renewable and Sustainable Energy Reviews 145 (2021) 111073.
- 46. D. P. Chynowetha, J. M. Owens, R. Legrand, *Renewable methane from anaerobic digestion of biomass*. Renewable Energy 22 (2001) 1-8.
- M. Pergola, A. Persiani, A.M. Palese, V. Di Meo, V. Pastore, C. D'Adamo, G. Celano, *Composting: the way for a sustainable agriculture*. Applied Soil Ecology 123 (2018) 744–750.
- K. W. Chew, S. R. Chia, H.-W. Yen, S. Nomanbhay, Y.-C. Ho, P. L. Show, *Transformation of biomass waste into sustainable organic fertilizers*. Sustainability 11 (2019) 2266.
- K. C. Surendra, R. Olivier, J. K. Tomberlin, R. Jha, S. K. Khanal, *Bioconversion of organic wastes into biodiesel and animal feed via insect farming*. Renewable Energy 98 (2016) 197-202.
- 50. K. Kante, C. Nieto-Delgado, J. R. Rangel-Mendez, T. J. Bandosz, Spent coffee-based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process. Journal of Hazardous Materials 201 (2012) 141-147.
- M. Gayathiri, T. Pulingam, K.T. Lee, K. Sudesh, Activated carbon from biomass waste precursors: factors affecting production and adsorption mechanism. Chemosphere 294 (2022) 133764.
- M. Zięzio, "Drugie życie" odpadów kawowych. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, Żywność i żywienie (2020) 137-142. ISBN (wydanie on-line): 978-83-66743-10-6.
- 53. M. Zięzio, Nanomateriały na bazie biowęgla. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Technika i inżynieria: materiały, polimery i kompozyty (2021) 89-95. ISBN (wydanie on-line): 978-83-66743-61-8.
- J. A. Menendez-Diaz and I. Martin-Gullon, *Types of carbon adsorbents and their production*. W Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Ed.: T. J. Bandosz. Academic Press, New York (2006) 1-47.
- 55. E. H. L. Falcao, F. Wudl, *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82 (2007) 524–531.
- 56. D. D. L. Chung, Review graphite. Journal of Materials Science 37 (2002) 1475-1489.
- 57. H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Active carbon*. Ellis Horwood, West Sussex, England and Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1991).
- 58. G. Speranza, *The role of functionalization in the applications of carbon materials: an overview.* Journal of Carbon Research 5 (2019) 84.
- 59. M. Scendo, K. Staszewska-Samson, *Effect of temperature on anti-corrosive properties of diamond-like carbon coating on S355 steel*. Materials 12 (2019) 1659.

- 60. S. Sohi, E. Lopez-Capel, E. Krull, R. Bol, *Biochar, climate change and soil: A review to guide future research*, CSIRO Land and Water Science Report 5 (2009) 17-31.
- 61. K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, *Dye removal using low cost adsorbents*. Water Science and Technology 36 (1997) 189-196.
- 62. S. Babel, T. A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review.* Journal of Hazardous Materials 97 (2003) 219-243.
- 63. N. Tsubouchi, M. Nishio, Y. Shinohara, J. Bud, Y. Mochizuki, *Production of activated* carbon from peat by with natural soda ash and effect of nitrogen addition on the development of surface area. Fuel Processing Technology 176 (2018) 76-84.
- 64. X. Zhang, Y. Li, Y. He, D. Kong, B. Klein, S. Yin, H. Zhao, Co-pyrolysis characteristics of lignite and biomass and efficient adsorption of magnetic activated carbon prepared by co-pyrolysis char activation and modification for coking wastewater. Fuel 324 (2022) 124816.
- 65. S. Z. Naji, C. T. Tye, A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: precursor, preparation, and modification. Energy Conversion and Management: X 13 (2022) 100152.
- 66. M. A. Yahya, M. H. Mansor, W. A. A. W. Zolkarnaini, N. S. Rusli, A. Aminuddin, K. Mohamad, F. A. M. Sabhan, A. Abdallah, A Brief Review on Activated Carbon Derived From Agriculture By-Product, AIP Conference Proceedings, 1972 (2018) 030023.
- 67. E. A. Saputro, V. D. R. Wulan, B. Y. Winata, R. R. Yogaswara, N. K. Erliyanti, *The Process of activated carbon from coconut shells through chemical activation*. Natural Science: Journal of Science and Technology 9 (2020) 23-28.
- 68. R. Dungani, S. S. Munawar, T. Karliati, J. Malik, P. Aditiawati, Study of Characterization of activated carbon from coconut shells on various particle scales as filler agent in composite materials. Journal of the Korean Wood Science and Technology 50 (2022) 256-271.
- M. J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, *Chemical versus physical activation of coconut* shell: a comparative study. Microporous and Mesoporous Materials 152 (2012) 163-171.
- 70. B. Charmas, M. Zięzio, H. Waniak-Nowicka, Badanie właściwości strukturalnych węgli aktywnych otrzymanych z łupin orzecha włoskiego. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją dr hab. Agnieszki Gładysz-Płaskiej (2019) 34-37. ISBN: 978-83-227-9220-9.
- 71. Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. S. Netto, M. L. Oliveira, M. K. Seliem, G. L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li, Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: experiments, characterization and physical interpretations. Chemical Engineering Journal 388 (2020) 124263.
- M. K. Al Mesfer, Synthesis and characterization of high-performance activated carbon from walnut shell biomass for CO₂ capture. Environmental Science and Pollution Research 27 (2020) 15020–15028.

- 73. H. Yang, Y. Tang, X. Huang, L. Wang, Q. Zhang, Activated porous carbon derived from walnut shells with promising material properties for supercapacitors. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 18637–18645.
- 74. D. Ramutshatsha-Makhwedzha, A. Mavhungu, M. L. Moropeng, R. Mbaya, Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. Heliyon 8 (2022) e09930.
- 75. C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. Carbon 38 (2000) 1995–2001.
- 76. A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, Activated carbons from KOH and H₃PO₄ activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. Electrochimica Acta 229 (2017) 219–228.
- 77. Y. Zhang, X. Song, Y. Xu, H. Shen, X. Kong, H. Xu, Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. Journal of Cleaner Production 210 (2019) 366-375.
- 78. M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynak, M. Hawryluk, K. Kucio, *Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V)*. Applied Nanoscience 10 (2020) 4703–4716.
- 79. B. Charmas, M. Zięzio, W. Tomaszewski, K. Kucio, Smart preparation of microporous carbons from spent coffee grounds. Comprehensive characterization and application in explosives removal from water samples. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 645 (2022) 128889.
- C. H. Chiang, J. Chen, J. H. Lin, Preparation of pore-size tunable activated carbon derived from waste coffee grounds for high adsorption capacities of organic dyes. Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (2020) 103929.
- 81. H. Wang, X. Li, Z. Cui, Z. Fu, L. Yang, G. Liu, M. Li, Coffee grounds derived N enriched microporous activated carbons: efficient adsorbent for post-combustion CO₂ capture and conversion. Journal of Colloid and Interface Science 578 (2020) 491-499.
- 82. M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J. D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agredo, R. A. Torres-Palma, Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂ activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105685.
- M. Zięzio, B. Charmas, H. Waniak-Nowicka, *Biowęgle z odpadów kawowych preparatyka i charakterystyka*. Nauka i przemysł lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2020) 294-297. ISBN: 978-83-227-9370-1.
- 84. İ. Demiral, C. Samdan, H. Demiral, *Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method.* Surfaces and Interfaces 22 (2021) 100873.
- 85. I. Jones, M. Zhu, J. Zhang, Z. Zhang, J. Preciado-Hernandez, J. Gao, D. Zhang, *The* application of spent tyre activated carbons as low-cost environmental pollution adsorbents: a technical review. Journal of Cleaner Production 312 (2021) 127566.

- 86. B. Charmas, V. Sydorchuk, S. Khalameida, M. Kuśmierz, M. Zięzio, K. Kucio, Synthesis, physicochemical properties and photocatalytic activity of Cu-containing activated carbons prepared from sulfo-resins under visible irradiation. Applied Surface Science 568 (2021) 150865.
- A. Esfandiari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43 (2012) 631-637.
- 88. M. S. Reza, C. S. Yun, S. Afroze, N. Radenahmad, M. S. Abu Bakar, R. Saidur, J. Taweekun, A. K. Azad, *Preparation of activated carbon from biomass and its'applications in water and gas purification, a review*. Arab Journal of Basic and Applied Sciences 27 (2020) 208-238.
- L. Li, J. S. Rowbotham, H. C. Greenwell, P. W. Dyera, An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion. New and Future Developments in Catalysis. Catalytic Biomass Conversion (2013) 173-208.
- T. Y. A. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy, R. E. Abou-Zeid, *Biomass pyrolysis: past, present, and future*. Environment, Development and Sustainability 22 (2020) 17–32.
- 91. D. Mohan, C. U. Pittman Jr., P. H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. Energy and Fuels 20 (2006) 848-889.
- 92. T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 1126-1140.
- 93. D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, C. U. Pittman Jr., Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. Bioresource Technology 160 (2014) 191-202.
- 94. J. F. González, S. Román, C. M. González-García, J. M. V. Nabais, A. L. Ortiz, Porosity development in activated carbons prepared from walnut shells by carbon dioxide or steam activation. Industrial and Engineering Chemistry Research 48 (2009) 7474 -7481.
- 95. S. Román, J. F. González, C. M. González-García, F. Zamora, Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones. Fuel Processing Technology 89 (2008) 715-720.
- 96. Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review*. Environmental Chemistry Letters 18 (2020) 393-415.
- J. Pallarés, A. González-Cencerrado, I. Arauzo, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. Biomass and Bioenergy 115 (2018) 64-73.
- 98. Y. J. Zhang, Z. J. Xing, Z. K. Duan, M. Li, Y. Wang, Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. Applied Surface Science 315 (2014) 279–286.
- M. Zięzio, B. Charmas, Organic bio-wastes as potential precursors used for preparation of activated carbons-review. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA–Chemia 74 (2019) 9-29.

- 100. T. Wigmans, *Industrial aspects of production and use of activated carbons*. Carbon 27 (1989) 13-22.
- 101. M. Molina-Sabio, M. T. González, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. Carbon 34 (1996) 505–509.
- 102. J. Choma, M. Kloske, *Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych*. Ochrona Środowiska 2 (1999) 3-17.
- 103. Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, A. Li, Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. Science of the Total Environment 746 (2020) 141094.
- 104. B. S. Girgis, A. N. A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 105–117.
- 105. T. H. Liou, S. J. Wu, *Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared* from rice husk under base-and acid-treated conditions. Journal of Hazardous Materials 171 (2009) 693–709.
- 106. Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li, C. Hu, The role of H₃PO₄ in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue. RSC Advances 5 (2015) 32626-32636.
- K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. Applied Catalysis B: Environmental 176-177 (2015) 553-558.
- 108. P. Godlewska, H.P. Schmidt, Y. S. Ok, P. Oleszczuk, Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review, Bioresource Technology 246 (2017) 193-202.
- 109. P. C. Bhomick, A. Supong, M. Baruah, C. Pongener, D. Sinha, Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. Sustainable Chemistry and Pharmacy 10 (2018) 41-49.
- 110. D. Angin, E. Altintig, T. E. Köse, Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. Bioresource Technology 148 (2013) 542-549.
- 111. N. Sangtong, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit, H. Ishida, W. Redpradit, K. Seneesrisakul, U. Thubsuang, Ultrahigh-surface-area activated biocarbon based on biomass residue as a supercapacitor electrode material: tuning pore structure using alkalis with different atom sizes. Microporous and Mesoporous Materials 326 (2021) 111383.
- 112. A. Kumar, V. Goyal, N. Sarki, B. Singh, A. Ray, T. Bhaskar, A. Bordoloi, A. Narani, K. Natte, *Biocarbon supported nanoscale ruthenium oxide-based catalyst for clean hydrogenation of arenes and heteroarenes*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering 8 (2020) 15740-15754.
- 113. J. Lehmann, S. Joseph, *Biochar for environmental management: an introduction*. Biochar for environmental management, Routledge (2012) 1-13.

- 114. W. Kwapinski, C. M. P. Byrne, E. Kryachko, P. Wolfram, C. Adley, J. J. Leahy, E. H. Novotny, M. H. B. Hayes, *Biochar from biomass and waste*. Waste and Biomass Valorization 1 (2010) 177-189.
- 115. K. Malińska, *Biowęgiel odpowiedzią na aktualne problemy ochrony środowiska*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 15 (2012) 387-403.
- 116. H. A. Mekkawy, M. O. Ali, A. M. El-Zawahry, *Toxic effect of synthetic and natural food dyes on renal and hepatic functions in rats.* Toxicology Letters 95 (1998) 155-155.
- 117. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science 209 (2014) 172-184.
- 118. A. Dąbrowski, *Adsorption, from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001) 135-224.
- 119. H. Ali, *Biodegradation of synthetic dyes-a review*. Water, Air, and Soil Pollution 213 (2010) 251-73.
- 120. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *An overview of dye removal via activated carbon adsorption process*. Desalination and Water Treatment 19 (2010) 255–274.
- 121. B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, *Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies*. Applied Clay Science 42 (2009) 583-90.
- 122. Ç. Özcan, Y.Ömeroglu, Y. Erdogan, A.S. Özcan, *Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19.* Journal of Hazardous Materials 140 (2007) 173-179.
- 123. F. Mansour, M. Al-Hindi, R. Yahfoufi , G. M. Ayoub, M. N. Ahmad, *The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 17 (2018) 109–145
- 124. S. Chowdhury, S. Chakraborty, P. Saha, Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by Ananascomosus (pineapple) leaf powder. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 84 (2011) 520-527.
- 125. M. Smisek, S. Cerny, *Active Carbon:manufacture, properties and applications*. Analytical Chemistry, Elsevier Publishing Company, New York (1970).
- 126. X. F. Tan, Y. G. Lui, Y. L. Gu, Y. Xu, G. M. Zeng, X. J. Hu, S. B. Lu, X. Wang, S. M. Lui, J. Li, *Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater*. Bioresource Technology 212 (2016) 318-333.
- 127. B. Wang, B. Gao, J. Fang, *Recent advances in engineered biochar productions and applications*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 47 (2017) 2158-2207.
- 128. O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E. R. Bandala, *Biochar-supported nanomaterials for environmental applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 78 (2019) 21-33.
- 129. J. M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today 53 (1999) 115-129.
- U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1-12.

- 131. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd Edition Academic Press, London (1982).
- 132. E. Barret, L. Joyner, P. Halenda, The Determination of the Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of the American Chemical Society 73 (1951) 373-380.
- V. M. Gun'ko, S. V. Mikhalovsky, Evaluation of slitlike porosity of carbon adsorbents. Carbon 42 (2004) 843–849.
- 134. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. Taylor & Francis, New York (2013).
- 135. V. M. Gun'ko, *Composite materials: Textural characteristics*. Applied Surface Science 307 (2014) 444-454.
- 136. V. M. Gun'ko, D. D. Do, Characterizations of pore structure of carbon adsorbents using regularisation procedure. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 193 (2001) 71–83.
- 137. V. M. Gun'ko, *Consideration of the multicomponent nature of adsorbents during analysis of their structural and energy parameters*. Theoretical and Experimental Chemistry 36 (2000) 319–324.
- 138. ASTM D2854-09, *Standard test method for apparent density of activated carbon*. ASTM International: West Conshohocken, PA (2014).
- 139. V. V. Turov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, Application of quasiisothermal thermogravimetry for estimation of some properties of hydration layers in mesoporous adsorbents. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 181 (2001) 1-9.
- 140. J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii, Complex investigations of structural and thermal properties of silica-titania adsorbents. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 108 (2012) 1085-1092.
- 141. V. M. Glushko, Handbook in Thermodynamic Properties of Individual Substances. Nauka, Moscow (1978).
- 142. B. Charmas, TG and DSC studies of bone tissue: Effects of osteoporosis. Thermochimica Acta 573 (2013) 73-81.
- 143. B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, *Application of differential scanning calorimetry to study porous structure of hydrothermally modified silicas*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 129 (2017) 23-32.
- 144. B. Charmas, K. Kucio, V. Sydorchuk, S. Khalameida, M. Zięzio, A. Nowicka, *Characterization of multimodal silicas using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC methods*. Colloids and Interfaces 3 (2018) 6.
- 145. S. P. Kim, M. Y. Choi, H. C. Choi, *Photocatalytic activity of SnO*₂ nanoparticles in *methylene blue degradation*. Materials Research Bulletin 74 (2016) 85-89.
- 146. H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Surface oxides of carbon*. Angewandte Chemie 3 (1964) 669-677.
- 147. K. Jedynak, B. Charmas, *Preparation and characterization of physicochemical properties of spruce cone biochars activated by CO*₂. Materials 14 (2021) 3859.

- 148. M. Shafiq, A. A. Alazba, M.T. Amin, *Kinetic and isotherm studies of Ni*²⁺ and Pb²⁺ adsorption from synthetic wastewater using Eucalyptus camdulensis derived biochar. Sustainability 13 (2021) 3785.
- 149. A. I. C. da Silva, G. Paranha, L. S. Maia, D. R. Mulinari, *Development of activated* carbon from pineapple crown wastes and its potential use for removal of methylene blue. Journal of Natural Fibers (2021) 5211-5226.
- 150. E. E. Jasper, V. O. Ajibola, J. C. Onwuka, Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. Applied Water Science 10 (2020).
- 151. C. S. Ngakou, G. S. Anagho, H. M. Ngomo, *Non-linear regression analysis for the adsorption kinetics and equilibrium isotherm of phenacetin onto activated carbons*. Current Journal of Applied Science and Technology 36 (2019) 1-18.
- 152. A. I. Moral-Rodríguez, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, J. Mendoza-Barron, I. N. Serratos-Alvarez, J. J. Salazar-Rabago, *Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms*. Adsorption 22 (2016) 89-103.
- 153. J. Gao, T. Wang, Q. Shu, Z. Nawaz, Q. Wen, D. Wang, J. Wang, An adsorption kinetic model for sulfur dioxide adsorption by ZL50 activated carbon. Chinese Journal of Chemical Engineering 18 (2010) 223-230.
- 154. Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań (2000).
- 155. M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. *Hayashi Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon*. Chemistry of Materials 18 (2006) 3039–3045.
- 156. X. Y. Liu, M. Huang, H. L. Ma, Z. Q. Zhang, J. M. Gao, Y. L. Zhu, X. J. Han, X. Y. Guo, Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. Molecules 15 (2010) 7188–7196.
- 157. A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B 61 (2000) 14095–14107.
- V. M. Gun'ko, O. Seledets, J. Skubiszewska-Zięba, V. I. Zarko, R. Leboda, W. Janusz, S. Chibowski, *Phosphorus-containing carbon deposits on silica gel Si-100*. Microporous and Mesoporous Materials 87 (2005) 133–145.
- 159. B. S. Girgis, A. N. A. El-Hendawy, *Porosity development in activated carbons obtained* from date pits under chemical activation with phosphoric acid. Microporous and Mesoporous Materials 52 (2002) 105–117.
- 160. S. M. Yakout, G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. Arabian Journal of Chemistry 9 (2016) 1155–1162.
- 161. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suarez-García, J.M.D. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, Carbon 40 (2002) 1493–1505.

- 162. A. Rizwan, A. Zaheer, A. S. Reyad, A. Anam, A. H. Ibnelwaleed, B.E.T. FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash. Turkish Journal of Chemistry 44 (2020) 279–295.
- 163. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, B. Gawdzik, J. M. D. Tascón, *Phosphorus containing carbons: preparation, properties and utilization.* Carbon 157 (2019) 796–846.
- 164. A. Hgeig, M. Novaković, I. Mihajlović, Sorption of carbendazim and linuron from aqueous solutions with activated carbon produced from spent coffee grounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic approach. Journal of Environmental Science and Health, Part B 54 (2019) 226–236.
- 165. A. Reffas, V. Bernardet, B. Davida, L. Reinert, M. B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, *Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL*. Journal of Hazardous Materials 175 (2010) 779–788.
- 166. M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry. Thermochimica Acta 21 (1977) 59-88.
- 167. L. Meng, X. Zhang, Y. Tang, K. Su, J. Kong, *Hierarchically porous silicon–carbon–nitrogen hybrid materials towards highly efficient and selective adsorption of organic dyes*. Scientific Reports 5 (2015) 7910.
- 168. T. R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. W: Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants. Elsevier (2020) 161-222.
- 169. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. Chemical Engineering Journal 150 (2009) 366-373.
- 170. W. H. Cheung, Y. S. Szeto, G. McKay, *Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan*. Bioresource Technology 98 (2007) 2897–2904.
- 171. N. F. Campos, C. M. Barbosa, J. M. Rodríguez-Díaz, M. M. Duarte, *Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies*. Adsorption Science and Technology 36 (2018)1405-1421.
- 172. C. S. Cheng, J. Deng, B. Lei, A. He, X. Zhang, L. Ma, S. Li, C. Zhao, *Toward 3D* graphene oxide gels based adsorbents for high-efficient water treatment via the promotion of biopolymers. Journal of Hazardous Materials 263 (2013) 467–478.
- 173. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, *XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons*. Carbon 46 (2008) 2113–2123.
- 174. S. Sahu, S. Pahi, S. Tripathy, S. K. Singh, A. Behera, U. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. Journal of Molecular Liquids 315 (2020) 113743.
- 175. Y. Liu, P.K.W. Ng, Isolation and characterization of wheat bran starch and endosperm starch of selected soft wheats grown in Michigan and comparison of their physicochemical properties. Food Chemistry 176 (2015) 137-144.

- 176. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kamparas, *Catalytic pyrolysis of wheat bran for* hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble-metals by using TGA-FTIR method. Bioresource Technology 207 (2016) 126-133.
- 177. A. Zielińska, P. Oleszczuk, B. Charmas, J. Skubiszewska-Zięba, S. Pasieczna-Patkowska, *Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 112 (2015) 201-213.
- 178. L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules. Advances in infrared group frequencies.* Vol. 2. Chapman and Hall, London (1980).
- 179. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. *Tables and charts*. John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, England (2001).
- 180. S. Shin, J. Jang, S.-H. Yoon, I. Mochida, A study in the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. Carbon 35 (1997) 1739-1743.
- 181. A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, FT-IR analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon. Energy Fuels 28 (2014) 4096–4103.
- S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. Carbon 35 (1997) 1799-1810.
- 183. V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. Carbon 37 (1999) 1517-1528.
- 184. C. Spreadbury, R. Rodriguez, D. Mazyck, Comparison Between FTIR and Boehm titration for activated carbon functional group quantification. Journal of Undergraduate Research 18 (2017) 1-7. University of Florida.
- 185. K. Jedynak, M. Repelewicz, K. Kurdziel, D. Wideł, *Mesoporous carbons as adsorbents* to removal of methyl orange (anionic dye) and methylene blue (cationic dye) from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment 220 (2021) 363-379.
- 186. A. Przytulska, M. Gargol, M. Gil-Kowalczyk, P. Nowicki, *Removal of methylene blue from aqueous solutions via adsorption on activated biocarbon obtained from post-extraction residue*. Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 1-12.
- 187. G. L. Dotto, J. M. N. Santos, I. L. Rodrigues, R. Rosa, F. A. Pavan, E. C. Lima, Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. Journal of Colloid and Interface Science 446 (2015) 133-140.
- 188. M. Zięzio, B. Charmas, M. Raczkiewicz, Wpływ atmosfery procesu pirolizy na kreowanie struktury porowatej węgli aktywnych. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 221-224. ISBN: 978-83-227-9503-3.
- 189. M. Raczkiewicz, M. Zięzio, B. Charmas, Ocena wpływu atmosfery i warunków modyfikacji hydrotermalnej na właściwości strukturalne i termiczne węgli aktywnych. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3.

- 190. B. Charmas, M. Raczkiewicz, M. Zięzio, Badanie chemii powierzchni węgli aktywnych z szyszek świerku (Picea abies) metodą miareczkowania potencjometrycznego. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3.
- 191. Y Liu, B Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M.-H. Whangbo, Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. Catalysis Communications 11 (2009) 210–213.
- 192. J. Cao, C. Zhou, H. Lin, B. Xu, S. Chen, Surface modification of m-BiVO₄ with wide band-gap semiconductor BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity. Applied Surface Science 284 (2013) 263–269.
- 193. M. Xie, Z. Zhang, W. Han, X. Cheng, X. Li, E. Xie, Efficient hydrogen evolution under visible light irradiation over BiVO₄ quantum dot decorated screw-like SnO₂ nanostructures. Journal of Materials Chemistry A 5 (2017) 10338-10346.
- 194. S. S. Mali, G. R. Park, H. Kim, H. H. Kim, J. V. Patil, C. K. Hong, Synthesis of nanoporous Mo:BiVO₄ thin film photoanodes using ultrasonic spray technique for visible light water splitting. Nanoscale Advances 1 (2019) 799-806.
- 195. Y. Hermans, S. Murcia-López, A. Klein, W. Jaegermann, *BiVO*₄ surface reduction upon water exposure. ACS Energy Letters 4 (2019) 2522–2528.
- 196. E. McCafferty, J. P. Wightman, *Determination of the concentration of surface hydroxyl* groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. Surface and Interface Analysis 26 (1998) 549–564.

15. Dorobek naukowy

Niniejsza rozprawa doktorska częściowo została oparta na wynikach badań opisanych w następujących artykułach naukowych:

 M. Zięzio, B. Charmas, Organic bio-wastes as potential precursors used for preparation of activated carbons-review. Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA–Chemia 74 (2019) 9-30.

Praca cytowana jako [99].

 $MEiN_{2019} = 20$

2) M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynak, M. Hawryluk, K. Kucio, *Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid (V)*. Applied Nanoscience 10 (2020) 4703-4716.

Praca cytowana jako [78].

MEiN₂₀₂₀ =100 IF₂₀₂₀ = 3,674

 B. Charmas, M. Zięzio, W. Tomaszewski, K. Kucio, Smart preparation of microporous carbons from spent coffee grounds. Comprehensive characterization and application in explosives removal from water samples. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 645 (2022) 128889.

Praca cytowana jako [79].

 $MEiN_{2022} = 70 \qquad IF_{2021} = 4,539$

4) M. Zięzio, B. Charmas, H. Waniak-Nowicka, *Biowęgle z odpadów kawowych - preparatyka i charakterystyka*. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2020) 294-297. ISBN: 978-83-227-9370-1.

Praca cytowana jako [83].

 $MEiN_{2019} = 20$

 M. Zięzio, B. Charmas, M. Raczkiewicz, Wpływ atmosfery procesu pirolizy na kreowanie struktury porowatej węgli aktywnych. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 221-224. ISBN: 978-83-227-9503-3.

Praca cytowana jako [188].

 $MEiN_{2021} = 20$

6) M. Raczkiewicz, M. Zięzio, B. Charmas, Ocena wpływu atmosfery i warunków modyfikacji hydrotermalnej na właściwości strukturalne i termiczne węgli aktywnych. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3.

Praca cytowana jako [189].

 $MEiN_{2021} = 20$

7) B. Charmas, M. Raczkiewicz, M. Zięzio, Badanie chemii powierzchni węgli aktywnych z szyszek świerku (Picea abies) metodą miareczkowania potencjometrycznego. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3.

Praca cytowana jako [190].

 $MEiN_{2021} = 20$

15.1. Publikacje naukowe z listy MEiN

- M. Zięzio, B. Charmas, Organic bio-wastes as potential precursors used for preparation of activated carbons-review. Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA–Chemia 74 (2019) 9-30. Praca cytowana jako [99]. MEiN₂₀₁₉ = 20
- 2) B. Charmas, K. Kucio, V. Sydorchuk, S. Khalameida, M. Zięzio, A. Nowicka, *Characterization of multimodal silicas using TG/DTG/DTA, Q-TG, and DSC methods*. Colloids and Interfaces 3 (2019). Praca cytowana jako [144].
 MEiN₂₀₁₉ = 20 IF₂₀₁₉ = brak
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynak, M. Hawryluk, K. Kucio, Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid (V). Applied Nanoscience 10 (2020) 4703-4716. Praca cytowana jako [78].

MEiN₂₀₂₀ = 100 IF₂₀₂₀ = 3,674

4) K. Kucio, B. Charmas, S. Pasieczna-Patkowska, M. Zięzio, Mechanochemical synthesis of nanophotocatalysts SiO₂/TiO₂/Fe₂O₃: their structural, thermal and photocatalytic properties. Applied Nanoscience 10 (2020) 4733-4746.

 $MEiN_{2020} = 100 \qquad IF_{2020} = 3,674$

5) B. Charmas, V. Sydorchuk, S. Khalameida, M. Kuśmierz, M. Zięzio, K. Kucio, Synthesis, physicochemical properties and photocatalytic activity of Cu-containing activated carbons prepared from sulfo-resins under visible irradiation. Applied Surface Science 568 (2021) 150865. Praca cytowana jako [86].

MEiN₂₀₂₁ = 140 IF₂₀₂₁ = 6,707

- 6) B. Charmas, M. Zięzio, W. Tomaszewski, K. Kucio, Smart preparation of microporous carbons from spent coffee grounds. Comprehensive characterization and application in explosives removal from water samples. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 645 (2022) 128889. Praca cytowana jako [79].
 MEiN₂₀₂₂ = 70 IF₂₀₂₁ = 4,539
- 7) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, S. Pasieczna-Patkowska, Structural and photocatalytic properties of Ni-TiO₂ photocatalysts prepared by mechanochemical synthesis assisted with calcination. Physicochemical Problems of Mineral Processing 58 (2022) 150348.
 MEiN₂₀₂₂ = 70 IF₂₀₂₂ = 1,213

15.2. Rozdziały w monografiach

- B. Charmas, M. Zięzio, H. Waniak-Nowicka, Badanie właściwości strukturalnych węgli aktywnych otrzymanych z łupin orzecha włoskiego. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją dr hab. Agnieszki Gładysz-Płaskiej (2019) 34-37. ISBN: 978-83-227-9220-9. Praca cytowana jako [70]. MEiN₂₀₁₉ = 20
- 2) M. Zięzio, "Drugie życie" odpadów kawowych. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, Żywność i żywienie (2020) 137-142. ISBN (wydanie on-line): 978-83-66743-10-6. Praca cytowana jako [52].
 MEiN₂₀₂₀ = 5
- M. Zięzio, B. Charmas, H. Waniak-Nowicka, *Biowęgle z odpadów kawowych preparatyka i charakterystyka*. Nauka i przemysł lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2020) 294-297. ISBN: 978-83-227-9370-1. Praca cytowana jako [83].
 MEiN₂₀₁₉ = 20

- 4) M. Zięzio, Nanomateriały na bazie biowęgla. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Technika i inżynieria: materiały, polimery i kompozyty (2021) 89-95. ISBN (wydanie on-line): 978-83-66743-61-8. Praca cytowana jako [53].
 MEiN₂₀₂₁ = 5
- 5) M. Zięzio, Węgle aktywne o właściwościach magnetycznych metody syntezy. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Technika i inżynieria: materiały, polimery i kompozyty (2021) 96-101. ISBN (wydanie on-line): 978-83-66743-61-8. MEiN₂₀₂₁ = 5
- 6) M. Zięzio, B. Charmas, M. Raczkiewicz, Wpływ atmosfery procesu pirolizy na kreowanie struktury porowatej węgli aktywnych. Nauka i przemysł lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 221-224. ISBN: 978-83-227-9503-3. Praca cytowana jako [188].
 MEiN₂₀₂₁ = 20
- 7) M. Raczkiewicz, M. Zięzio, B. Charmas, Ocena wpływu atmosfery i warunków modyfikacji hydrotermalnej na właściwości strukturalne i termiczne węgli aktywnych. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3. Praca cytowana jako [189].

 $MEiN_{2021} = 20$

 B. Charmas, M. Raczkiewicz, M. Zięzio, Badanie chemii powierzchni węgli aktywnych z szyszek świerku (Picea abies) metodą miareczkowania potencjometrycznego. Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. Praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej (2021) 225-228. ISBN: 978-83-227-9503-3. Praca cytowana jako [190].

 $MEiN_{2021} = 20$

Sumaryczna liczba punktów MEiN 635 pkt

Sumaryczny impact factor IF 19,807

15.3. Konferencje

15.3.1. Wystąpienia ustne

- M. Zięzio, B. Charmas, Badanie właściwości strukturalnych węgli aktywnych otrzymanych z lupin orzecha włoskiego. VII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł - lubelskie spotkania studenckie, konferencja krajowa, 24.06.2019 r., Lublin.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynak, Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V). 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials - NANO-2019", konferencja międzynarodowa, 27-30.08.2019 r., Lwów, Ukraina.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach materiałów węglowych. IX Szkoła Analizy Termicznej, konferencja krajowa, 22-25.09.2019 r., Zakopane.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Analiza termiczna w badaniach kompozytów o właściwościach fotokatalitycznych. IX Szkoła Analizy Termicznej, konferencja krajowa, 22-25.09.2019 r., Zakopane.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, "Drugie życie" odpadów kawowych. XI Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 03.04.2020 r., Lublin, on-line.
- 6) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Badanie aktywności fotokatalitycznej nanomateriałów na bazie TiO₂. XI Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 03.04.2020 r., Lublin, on-line.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Biowęgle z otrąb pszennych czarne złoto*. XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 16.11.2020 r., Lublin, on-line.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Fotokatalityczna degradacja Safraniny T w obecności nanokompozytów TiO₂-Co. XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 16.11.2020 r., Lublin, on-line.
- 9) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Organiczne materiały odpadowe jako prekursory do otrzymywania węgli aktywnych. XIII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi

Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 22.03.2021 r., Lublin, on-line.

- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Fotodegradacja Safraniny T w obecności nanokompozytów na bazie TiO₂ domieszkowanych jonami niklu. XIII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, konferencja krajowa, 22.03.2021 r., Lublin, on-line.
- M. Raczkiewicz, M. Zięzio, B. Charmas, Ocena wpływu atmosfery i warunków modyfikacji hydrotermalnej na właściwości strukturalne i termiczne węgli aktywnych. IX Ogólnopolskie Sympozjum: "Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie", konferencja krajowa, 28.06.2021 r., Lublin.
- 12) M. Zięzio, E. Bailón-García, A. I. Moral-Rodríguez, F. Carrasco-Marín, B. Charmas, Synthesis of BiVO₄/activated carbons as visible light-driven photocatalysts for the degradation of pharmaceutical. XV Reunión del Grupo Español del Carbón - GEC-20, konferencja międzynarodowa, 24-27.04.2022 r., Granada, Hiszpania.
- 13) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Charakterystyka właściwości strukturalnych i fotokatalitycznych kompozytów węglowych stosowanych do degradacji antybiotyków bakteriostatycznych. 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja krajowa, 11-16.09.2022 r., Lublin.
- 14) B. Charmas, M. Zięzio, K. Jedynak, *Charakterystyka biowęgli otrzymanych z odpadów kawowych*. 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja krajowa, 11-16.09.2022 r., Lublin.

15.3.2. Wystąpienia posterowe

- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Otrzymywanie syntetycznych węgli aktywnych z żywic jonowymiennych*. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 4-5.04.2019 r., Lublin.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Wykorzystanie syntezy mechanochemicznej do otrzymywania materiałów o właściwościach biokompatybilnych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 4-5.04.2019 r., Lublin.

- 3) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *The effect of chemical modification of the surface on the properties of synthetic active carbons*. 7-th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials, konferencja międzynarodowa, 27-30.08.2019 r., Lwów, Ukraina.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Mechanochemistry as a method of obtaining nanomaterials with photocatalytic properties. 7-th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials, konferencja międzynarodowa, 27-30.08.2019 r., Lwów, Ukraina.
- 5) B. Charmas, K. Kucio, M. Zięzio, Preparation of metal-doped carbon/silica composites by mechanochemical grinding, 7-th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials, konferencja międzynarodowa, 27-30.08.2019 r., Lwów, Ukraina.
- 6) B. Charmas, K. Kucio, M. Zięzio, Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do badania oddziaływań syntetycznych materiałów kompozytowych z substancjami o zróżnicowanej polarności, FGF - Fizykochemia Granic Faz - metody instrumentalne, konferencja krajowa, 13-19.05.2019 r., Lublin, Polska.
- 7) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Investigation of sorption capacity of biochars obtained from organic waste materials*. 8-th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials, konferencja międzynarodowa, 26-29.08.2020 r., Lwów, Ukraina, on-line.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, *Investigations on the photocatalytic activity of sulfur doped TiO₂*.
 8-th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials, konferencja międzynarodowa, 26-29.08.2020 r., Lwów, Ukraina, on-line.
- 9) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Preparatyka i charakterystyka efektywnych adsorbentów węglowych z organicznych materiałów odpadowych. Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Materiały węglowe z osadów ściekowych. Preparatyka i właściwości.* Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Analiza termiczna żywic jonowymiennych o różnym stopniu usieciowania jako potencjalnych prekursorów syntetycznych węgli aktywnych. Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.

- 12) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Domieszkowanie TiO₂ jonami kobaltu. Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.
- 13) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Mechanochemiczna synteza fotokatalizatorów TiO₂/Ni. Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.
- 14) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Właściwości fotokatalityczne nanokompozytów preparowanych metodą syntezy mechanochemicznej. Konferencja Młodych Naukowców, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, VII edycja, konferencja krajowa, 05-07.09.2020 r., Gdańsk, on-line.
- 15) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Zastosowanie promieniowania mikrofalowego do modyfikacji struktury porowatej biowęgla. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 20.11.2020 r., Lublin.
- 16) B. Charmas, M. Zięzio, K. Kucio, Oznaczania tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli modyfikowanych hydrotermicznie. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 20.11.2020 r., Lublin.
- 17) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Właściwości fotokatalityczne nanokompozytów preparowanych metodą syntezy mechanochemicznej. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 20.11.2020 r., Lublin.
- 18) M. Zięzio, B. Charmas, M. Raczkiewicz, Wpływ atmosfery procesu pirolizy na kreowanie struktury porowatej węgli aktywnych, IX Ogólnopolskie Sympozjum: Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie, konferencja krajowa, 28.06.2021 r. Lublin, on-line.
- B. Charmas, M. Raczkiewicz, M. Zięzio, Badanie chemii powierzchni węgli aktywnych z szyszek świerku (Picea abies) metodą miareczkowania potencjometrycznego. IX Ogólnopolskie Sympozjum: Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie. konferencja krajowa, 28.06.2021 r. Lublin, on-line.
- 20) B. Charmas, M. Zięzio, K. Kucio, M. Raczkiewicz, Zastosowanie węgli aktywnych z odpadów organicznych w procesie adsorpcji błękitu metylenowego. Fizykochemia granic faz - metody instrumentalne, konferencja krajowa, 22-26.08.2021 r., Lublin, on-line.

- 21) B. Charmas, M. Zięzio, K. Kucio, M. Raczkiewicz, Badania termiczne i kalorymetryczne węgli aktywnych (ACs) otrzymanych z odpadów organicznych. Fizykochemia granic faz metody instrumentalne, konferencja krajowa, 22-26.08.2021 r., Lublin, on-line.
- 22) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Preparation and characterization of biochars obtained from the wheat bran. 35th Conference of the European Colloid and Interface Society, konferencja międzynarodowa, 05-10.09.2021 r., Ateny, Grecja, on-line.
- 23) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Evaluation of sorption capacity of methylene blue onto biochar obtained from the wheat bran. 35th Conference of the European Colloid and Interface Society, konferencja międzynarodowa, 05-10.09.2021 r., Ateny, Grecja, on-line.
- 24) M. Raczkiewicz, B. Charmas, M. Zięzio, Wpływ promieniowania mikrofalowego na kreowanie struktury porowatej węgli aktywnych, VIII Ogólnopolska Konferencja Innowacje w Praktyce, konferencja krajowa, 14.10.2021, Lublin.
- 25) M. Zięzio, L. D. Ramírez-Valencia, E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, B. Charmas, Supercapacitor performance of carbonaceous materials derived from spruce cones prepared by physical activation and modified using microwave thermal post-treatment, XV Reunión del Grupo Español del Carbón - GEC-20, konferencja międzynarodowa, 24-27.04.2022 r., Granada, Hiszpania.
- 26) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *The use of activated carbons obtained from organic waste materials for adsorption of dyes from water solutions*. XV Reunión del Grupo Español del Carbón GEC-20, konferencja międzynarodowa, 24-27.04.2022 r., Granada, Hiszpania.
- 27) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Quasi-isothermal and calorimetric investigations of activated carbons obtained from coffee wastes impregnated with H₃PO₄. XV Reunión del Grupo Español del Carbón GEC-20, konferencja międzynarodowa, 24-27.04.2022 r., Granada, Hiszpania.*
- 28) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Synthesis and application of CoFe₂O₄/TiO₂-doped activated carbon based nanophotocatalysts. 36th Conference of the European Colloid and Interface Society, konferencja międzynarodowa, 04-09.09.2022, Kreta, Grecja.
- 29) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Pyrolysis atmosphere impact on the textural properties and the surface chemistry of activated carbons. 36th Conference of the European Colloid and Interface Society, konferencja międzynarodowa, 04-09.09.2022, Kreta, Grecja.

- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, K. Jedynak, *Strukturalne i fotokatalityczne charakterystyki kompozytów węglowych o właściwościach magnetycznych*. 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja krajowa, 11-16.09.2022 r., Lublin.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Właściwości strukturalne i fotokatalityczne kalcynowanych kompozytów na bazie tlenku tytanu(IV) domieszkowanych jonami bizmutu. 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja krajowa, 11-16.09.2022 r., Lublin.
- 32) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, K. Jedynak, *Quasi-izotermiczne badania węgli aktywnych (ACs) otrzymanych z odpadów kawowych*. 64. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja krajowa, 11-16.09.2022 r., Lublin.

15.4. Szkoły letnie

15.4.1. Wystąpienia ustne

 M. Zięzio, E. Bailón-García, A. I. Moral-Rodríguez, F. Carrasco-Marín, B. Charmas, *Characterization of photocatalysts based on activated carbons used for photodegradation of pharmaceuticals*. Modern Research Techniques for Physicochemical Characterization of the Potential Application Systems, Summer School for PhD Students,18-22.05.2022 r., Lublin.

15.4.2. Wystąpienia posterowe

- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Preparation of effective carbon adsorbents from organic* waste materials. Advanced Materials and Technologies 2021, 23-rd International Conference - School, 23-27.08.2021 r., Palanga, Litwa, on-line.
- M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, *Thermal analysis of activated carbons obtained from ion* exchangers with varying degrees of crosslinking. Advanced Materials and Technologies 2021, 23-rd International Conference - School, 23-27.08.2021 r., Palanga, Litwa, on-line.
- K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, Preparation and characterization of physicochemical properties of TiO₂/Bi composites. Advanced Materials and Technologies, 23-rd International Conference - School, 23-27.08.2021 r., Palanga, Litwa, on-line.
- 4) K. Kucio, B. Charmas, M. Zięzio, *Photocatalytic properties of composite materials* prepared by mechanochemical synthesis. Advanced Materials and Technologies

2021, 23-rd International Conference - School, 23-27.08.2021 r., Palanga, Litwa, on-line.

5) M. Zięzio, B. Charmas, K. Kucio, Synthesis and characterization of novel CoFe₂O₄/TiO₂/AC nanocomposites used for photocatalytic degradation of organic dyes. Modern Research Techniques for Physicochemical Characterization of the Potential Application Systems, Summer School for PhD Students,18-22.05.2022 r., Lublin.

15.5. Staże naukowe

W okresie 22.05.2021 r. - 20.11.2021 r. odbyłam zagraniczny staż naukowy na Uniwersytecie w Granadzie (Hiszpania) pod opieką prof. Francisco Carrasco-Marín w ramach projektu "Międzynarodowe Studia Doktoranckie z Chemii" nr POWR. 03.02.00-00-I005/16, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój Oś III.