

## ZAŁĄCZNIK 3

Autoreferat

Polimery hybrydowe zawierające tlenki Fe-Mn jako utleniacze  
i sorbenty nieorganicznych związków arsenu

Dr inż. Daniel Ociński

Katedra Technologii Chemicznej  
Wydział Inżynierii Produkcji  
Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

Wrocław, październik 2019

## Spis treści

<b>1. Podstawowe informacje o kandydacie .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy .....</b>	<b>4</b>
2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	4
2.2. Omówienie celu naukowego prowadzonych badań i osiągniętych wyników	
2.2.1. Wprowadzenie .....	4
2.2.2. Omówienie badań i uzyskanych wyników .....	8
2.2.2.1. Wprowadzenie syntetycznych tlenków Fe-Mn do makroporowatej matrycy polimerowej nowatorską metodą in-situ wykorzystującą redoksowy polimer N-bromosulfonamidowy jako wielkocząsteczkowy nośnik .....	8
2.2.2.2. Wprowadzenie odpadowych tlenków Fe-Mn z przemysłowego procesu odżelaziania wody do struktury polimerów naturalnych (alginianu, chitozanu) metodą ex-situ .....	12
2.2.2.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej .....	20
<b>3. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej .....</b>	<b>22</b>
<b>4. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę .....</b>	<b>24</b>
<b>5. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej .....</b>	<b>24</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>25</b>

## 1. Podstawowe informacje o kandydacie

**Imię i nazwisko:** Daniel Ociński

### **Posiadane dyplomy i stopnie naukowe**

**2008** - doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej,  
Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny (12.11.2008)

Tytuł pracy doktorskiej:

*„Badania nad usuwaniem arsenu z wód z wykorzystaniem N-halogenosulfonamidowych pochodnych kopolimerów styren/diwinylobenzen”, praca wyróżniona*

**2000** - magister inżynier w zakresie zarządzania i inżynierii przemysłu chemicznego,  
5-letnie studia magisterskie na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu (obecnie Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu), specjalność chemiczna

Tytuł pracy magisterskiej:

*„Ocena jakości technologicznej metody produkcji chromianu sodu z recykulacją błota pochromowego oraz wykorzystaniem istniejących odpadów chromowych na przykładzie Zakładów Chemicznych Alwernia S.A.”, praca wyróżniona*

### **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

01.10.2009 - obecnie	Adiunkt w Katedrze Technologii Chemicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
15.02.2000 - 30.09.2009	Asystent w Katedrze Technologii Chemicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu (do roku 2008 Akademii Ekonomicznej im Oskara Langego we Wrocławiu)



## 2. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

### 2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Polimery hybrydowe zawierające tlenki Fe-Mn jako utleniacze i sorbenty nieorganicznych związków arsenu”

### 2.2. Omówienie celu naukowego prowadzonych badań i osiągniętych wyników

#### 2.2.1. Wprowadzenie

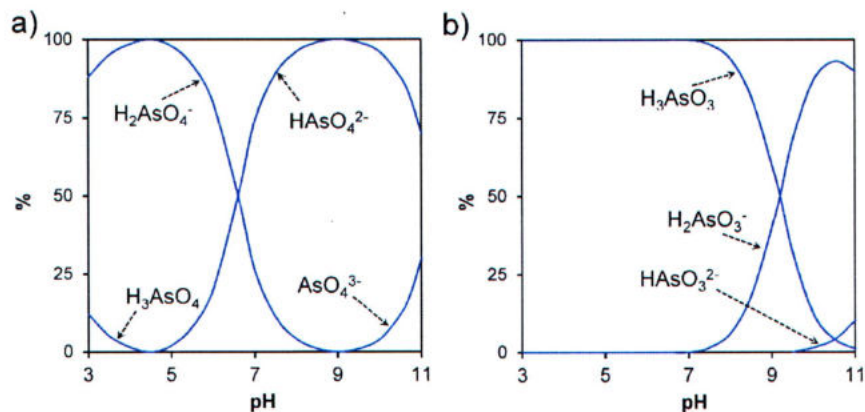
Polimery hybrydowe, materiały zbudowane z organicznej, przestrzennej matrycy polimerowej, wewnątrz której znajdują się trwale zdyspergowane substancje czynne (tlenki metali, pigmenty, enzymy, leki), są grupą materiałów o specyficznych właściwościach i szerokich zastosowaniach praktycznych. Poprzez odpowiedni dobór nośnika polimerowego oraz wprowadzenie do jego struktury pożądanej substancji czynnej możliwe jest uzyskanie produktów o bardzo zróżnicowanych właściwościach, znajdujących zastosowanie m.in. w syntezie chemicznej (heterogeniczne katalizatory), ochronie środowiska (adsorbenty), elektronice (półprzewodniki, czujniki) czy biomedycynie (czynniki kontrastujące, nośniki leków) [1,2]. Szczególnie wiele uwagi poświęca się wykorzystaniu polimerów hybrydowych, zawierających tlenki metali, w procesach adsorpcyjnych [3–5]. Wynika to z możliwości połączenia wysokiej trwałości i bardzo dobrych właściwości hydraulicznych polimerowych nośników ze zdolnością tlenków metali wielowartościowych (Al(III), Fe(III), Ti(IV), Zr(IV)) do selektywnego wiązania toksycznych mikrozanieczyszczeń obecnych w wodzie. Rodzaj i budowa polimeru wykorzystanego jako nośnik w istotny sposób decyduje również o właściwościach adsorpcyjnych finalnego produktu. Obecność, liczba oraz rodzaj grup funkcyjnych polimeru sprzyja bądź utrudnia dyfuzję usuwanych jonów w głąb struktury ziarna sorbentu. Równie istotne znaczenie ma struktura porowata polimeru hybrydowego, zdolność pęcznienia w środowisku wodnym oraz wielkość ziaren. Poprzez dobór odpowiedniej matrycy i sposobu oraz warunków wprowadzania do niej tlenków metali możliwe jest otrzymanie sorbentów o zróżnicowanych właściwościach dostosowanych do składu oczyszczanych roztworów.

Enkapsulacja nieorganicznego depozytu wewnątrz wielkocząsteczkowej struktury możliwa jest poprzez wytworzenie nano- lub mikrocząstek tlenków metali z ich prekursorów (zazwyczaj soli) w matrycy polimeru (metoda in-situ), lub poprzez uformowanie matrycy polimerowej wokół cząstek nieorganicznego depozytu (metoda ex-situ) [2]. W przypadku zastosowania pierwszej metody, jako wielkocząsteczkowy nośnik wykorzystuje się często syntetyczne kopolimery styrenowo-diwinilobenzenowe o strukturze makroporowatej lub żelowej, zawierające kationo- lub anionowymienne grupy funkcyjne (wymieniacze jonowe). Obecność grup jonowymiennych ułatwia równomierne wprowadzenie nieorganicznego depozytu, wpływając również w istotny sposób na właściwości adsorpcyjne polimeru hybrydowego. Polimery tego rodzaju określa się mianem tzw. hybrydowych wymieniaczy jonowych (*HIX – hybrid ion exchangers*) [6–10]. Formowanie polimerów hybrydowych metodami ex-situ opiera się natomiast zazwyczaj na zdyspergowaniu cząstek nieorganicznego depozytu w roztworze polimeru, a następnie jego wytrąceniu poprzez zmianę kwasowości środowiska lub jonowe bądź kowalencyjne sieciowanie. Jako podstawowy surowiec wielkocząsteczkowy wykorzystywane są w tym przypadku najczęściej polimery naturalne, szczególnie alginian i chitozan, ze względu na łatwość formowania i modyfikowania, a także niską cenę [11,12].

W ostatnich latach szczególnie wiele uwagi poświęca się syntezie i zastosowaniu polimerów hybrydowych w procesach oczyszczania roztworów wodnych ze związków arsenu. Arsen jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku, a podstawowymi jego związkami w wodach naturalnych są arseniany(III) i (V), różniące się znacząco toksycznością i właściwościami



chemicznymi. Arseniany(III), o znacznie wyższej toksyczności, obecne są w wodzie w szerokim zakresie pH w formie niezdysoncjowanych, pozbawionych ładunku cząsteczek ( $pK_{a1}=9.2$ ,  $pK_{a2}=12.1$ ,  $pK_{a3}=13.4$ ), podczas gdy arseniany(V) występują w wodzie przede wszystkim jako aniony ( $pK_{a1}=2.2$ ,  $pK_{a2}=7.1$ ,  $pK_{a3}=11.5$ ) (rys. 1). Należy podkreślić, że podstawowym źródłem arsenu w wodach powierzchniowych i gruntowych są naturalne procesy erozyjne, emisje antropogeniczne mają natomiast znaczenie jedynie lokalne. Obecność arsenu w wodach naturalnych, wykorzystywanych jako ujęcia wody pitnej, stanowi bardzo poważny problem w skali globalnej [13].



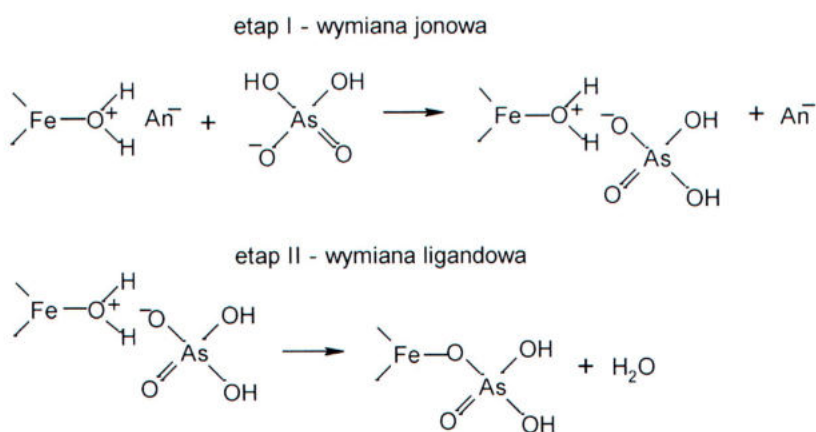
**Rys. 1.** Formy występowania arsenianów(V) (a) i arsenianów(III) (b) w roztworach wodnych w zależności od pH

Ponieważ długotrwałe przyjmowanie niewielkich ilości arsenu znacząco zwiększa ryzyko wystąpienia nowotworów u ludzi, w większości krajów rozwiniętych - w tym w Polsce - dopuszczalna zawartość tego pierwiastka w wodzie pitnej została zmniejszona na początku XX w. do poziomu  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ . W wielu rejonach świata stężenie arsenu w ujęciach wody pitnej znacznie jednak przekracza ten poziom, a Światowa Organizacja Zdrowia szacuje że problem dotyczy ponad 200 mln osób [14]. W największym stopniu problemem obecności arsenu w ujęciach wody pitnej dotknięte są kraje azjatyckie, ale dotyczy on również innych rejonów świata, w tym Stanów Zjednoczonych i Europy [15]. Konsekwencją obniżenia dopuszczalnego stężenia arsenu do poziomu  $0,01 \text{ mg/dm}^3$  była konieczność opracowania odpowiednio skutecznych metod usuwania tego pierwiastka z roztworów wodnych. Najbardziej korzystne spośród nich - z praktycznego punktu widzenia - wydają się być procesy adsorpcyjne. Adsorpcja jest metodą najbardziej odpowiednią do oczyszczania dużych ilości roztworów o niewielkiej zawartości usuwanej substancji, pozwalającą na tzw. „głębokie” oczyszczanie, a jednocześnie prostą technologicznie i względnie tanią. Większość opracowanych dotychczas przemysłowych adsorbentów, znajdujących zastosowanie w usuwaniu związków arsenu z wód naturalnych, opiera się na wykorzystaniu tlenków żelaza lub glinu [16].

Szczególnie korzystne właściwości adsorpcyjne w stosunku do arsenu wykazują tlenki, uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza, którym w ostatnich latach poświęcono bardzo wiele uwagi [17]. Wynika to przede wszystkim z dostępności, niskiej ceny i chemicznej stabilności tlenków żelaza, charakteryzujących się ponadto wysoką skutecznością adsorpcyjną w stosunku do nieorganicznych związków arsenu. Ze względu na mechanizm wiązania arsenianów(III) i (V) przez tlenki żelaza, proces ten charakteryzuje się również wysoką selektywnością, pozwalającą na skuteczne usuwanie arsenu w obecności anionów powszechnie występujących w wodach naturalnych, np. siarczanów, chlorków czy wodorowęglanów. Podstawowym mechanizmem wiązania arsenianów na powierzchni tlenków żelaza jest tworzenie połączeń koordynacyjnych z atomami żelaza w miejscach aktywnych na powierzchni adsorbentu. Ponieważ procesowi temu towarzyszy uwolnienie grup hydroksylowych, będących słabymi ligandami związanymi z

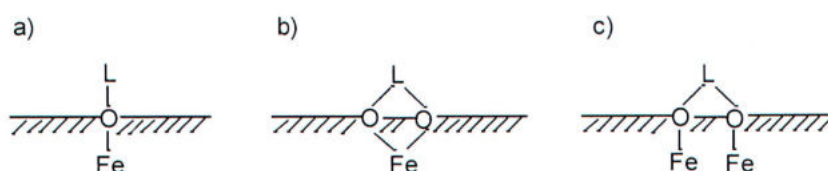


powierzchniowymi atomami żelaza, ten rodzaj adsorpcji określane jest mianem wymiany ligandowej. Ze względu na odmienne zachowanie arsenianów(V) i (III) w środowisku wodnym, przebieg adsorpcji tych związków jest różny. W przypadku arsenianów(V) istotny wpływ na przebieg i szybkość procesu mają początkowo oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią sorbentu ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pZC}}$ ) a jonami arsenianowymi. Po wstępnym związaniu arsenianu(V) poprzez wymianę jonową, następuje utworzenie właściwego połączenia kompleksowego na drodze wymiany ligandowej (rys. 2). W przypadku pozbawionych ładunku cząsteczek arsenianów(III), adsorpcja przebiega bezpośrednio poprzez tworzenie kompleksów powierzchniowych. Proces ten może być jednak poprzedzony utworzeniem słabego wiązania koordynacyjnego pomiędzy cząsteczką arsenianu(III) (słaba zasada Lewisa) a powierzchniowym atomem Fe(III) (słaby kwas Lewisa) [18,19].



**Rys. 2.** Etapy adsorpcji arsenianów(V) na powierzchni tlenków żelaza

Tworzące się początkowo kompleksy jednokleszczowe i dwukleszczowe jednordzeniowe przekształcają się, w miarę wzrostu stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu, w dwukleszczowe kompleksy dwurdzeniowe (rys. 3), które są najbardziej uprzywilejowane termodynamicznie [20]. Szybkość i skala tych przekształceń uzależniona jest od warunków procesu i wzajemnej proporcji dostępnych na powierzchni miejsc aktywnych różnych typów.



**Rys. 3.** Typy kompleksów tworzonych przez arseniany na powierzchni tlenków żelaza: jednokleszczowe jednordzeniowe (a), dwukleszczowe jednordzeniowe (b) i dwukleszczowe dwurdzeniowe (c) [21]

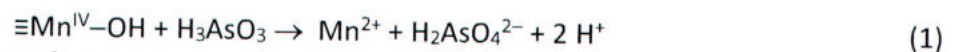
Poza zdolnością wiązania usuwanych mikrozanieczyszczeń, bardzo istotną cechą adsorbentu jest jego postać fizyczna umożliwiającą wygodną separację zużytego sorbentu po procesie, a także jego efektywną pracę w układzie kolumnowym (najbardziej pożądanym z technologicznego punktu widzenia). Z tego powodu opracowano wiele adsorbentów na bazie tlenków żelaza o odpowiedniej postaci, obejmujących m.in. piasek pokryty tlenkami żelaza, granulowany wodorotlenek żelaza czy złożo swobodnie korodującego żelaza. Najbardziej obiecujące i perspektywiczne wydają się być jednak omówione wcześniej polimery hybrydowe [22].

Istotnym problemem jest to, że cechą wspólną większości metod usuwania arsenu z wód (w tym adsorpcji na tlenkach żelaza), jest ich mniejsza skuteczność w stosunku do bardziej toksycznych związków As(III). Arseniany(V), obecne w wodzie w szerokim zakresie pH w postaci



anionów, łatwo ulegają adsorpcji na materiałach tlenkowych. Arseniany(III) natomiast, występujące przede wszystkim w postaci pozbawionych ładunku, niezdysonansowanych cząsteczek, wykazują znacznie większą mobilność w środowisku wodnym, co utrudnia proces ich usuwania. W celu zwiększenia skuteczności usuwania As(III) konieczne jest więc wstępne jego utlenienie do As(V), do czego mogą być wykorzystane małowcząsteczkowe utleniacze [23]. Ponieważ największą skuteczność w utlenianiu As(III) wykazują związki chloru, konsekwencją takiego postępowania może być wtórne zanieczyszczenie uzdatnianej wody tworzącymi się produktami ubocznymi. Alternatywą może być zastosowanie heterogenicznego utleniacza w postaci dodatkowego złoża, przez które oczyszczany roztwór przepływa przed wprowadzeniem do właściwej kolumny adsorpcyjnej. W swojej pracy doktorskiej zajmowałem się wykorzystaniem jako utleniaczy arsenu *N*-halogenosulfonamidowych kopolimerów redoksowych, zawierających w grupach funkcyjnych atomy aktywnego chloru lub bromu [24,25]. Rozwiązanie takie pozwalało na skuteczne utlenianie całej ilości obecnego w roztworze As(III) bez konieczności nadmiarowego wprowadzania czynnika utleniającego do wody. Grupy funkcyjne badanych polimerów wykazywały zdolność do precyzyjnego, stechiometrycznego „dozowania” właściwego czynnika utleniającego [26]. Bardzo dobrymi właściwościami utleniającymi w stosunku do As(III) charakteryzuje się również ditlenek manganu  $\text{MnO}_2$  ( $E_0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.22 \text{ V}$ ), wykazujący ponadto pewne właściwości adsorpcyjne w stosunku do arsenu [27,28]. Heterogeniczne utlenianie As(III) przez ditlenek manganu przebiega w trzech etapach:

- wstępna adsorpcja As(III) na powierzchni  $\text{MnO}_2$  (tworzenie połączeń koordynacyjnych),
- dwuetapowe utlenianie As(III) do As(V) z wytworzeniem przejściowego produktu  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$  i redukcyjnym rozpuszczaniem ditlenku manganu, przebiegające zgodnie z sumarycznym równaniem:



- adsorpcja jonów  $\text{Mn}^{2+}$ , a także powstałych arsenianów(V) na powierzchni sorbentu.

Należy podkreślić, że proces redukcyjnego rozpuszczania ditlenku manganu sprzyja adsorpcji powstających jonów arsenianowych(V), przy czym wpływ ten uzależniony jest przede wszystkim od pH oczyszczanego roztworu. Jest to - z jednej strony - efektem zwiększenia dodatniego ładunku powierzchniowego sorbentu wynikającego z adsorpcji kationów  $\text{Mn}^{2+}$ , a z drugiej strony - zmian strukturalnych sorbentu [27]. Podobnie jak w przypadku tlenków żelaza, końcowym etapem adsorpcji arsenianów(V) na powierzchni tlenków manganu jest wymiana ligandowa, prowadząca do utworzenia jedno- lub dwurdzeniowych kompleksów powierzchniowych [28,29]. Ponieważ jednak właściwości adsorpcyjne ditlenku manganu są znacznie gorsze w porównaniu z tlenkami żelaza czy glinu, w celu uzyskania zadowalającego stopnia usunięcia As(III) z oczyszczanego roztworu konieczne jest stosowanie dodatkowego złoża o pożądanych właściwościach adsorpcyjnych. Rozwinięciem koncepcji układu dwukolumnowego (utleniacz  $\rightarrow$  adsorbent) jest zastosowanie materiału wykazującego zdolność do jednoczesnego utleniania As(III) i adsorpcji powstającego As(V), np. mieszanych tlenków Fe- $\text{TiO}_2$ , Fe-Mn, czy Fe-Cu [30–34]. Szczególnie interesująca wydaje się być możliwość połączenia bardzo dobrych właściwości utleniających ditlenku manganu z dużą pojemnością adsorpcyjną tlenków żelaza w stosunku do arsenianów(V). W momencie rozpoczynania badań, będących przedmiotem niniejszego referatu, niewiele opublikowanych prac dotyczyło otrzymywania sorbentów na bazie mieszanych tlenków Fe-Mn, szczególnie w postaci fizycznej pozwalającej na ich zastosowanie w układach kolumnowych [35,36].

Celem podjętych badań było więc uzyskanie polimerów hybrydowych zawierających w wielkocząsteczkowej matrycy równomiernie zdyspergowane tlenki żelaza i manganu, w postaci



umożliwiającej efektywne usuwanie związków As(III) i As(V) w kolumnowych układach adsorpcyjnych. Badania prowadzone były w dwu kierunkach:

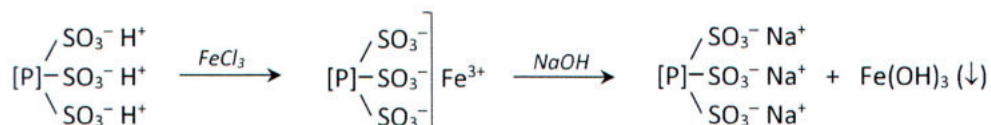
- wprowadzenie syntetycznych tlenków Fe-Mn do makroporowatej matrycy polimerowej nowatorską metodą in-situ wykorzystującą redoksowy polimer *N*-bromosulfonamidowy jako wielkocząsteczkowy nośnik,
- wprowadzenie odpadowych tlenków Fe-Mn z przemysłowego procesu odżelaziania wody do struktury polimerów naturalnych (alginianu, chitozanu) metodą ex-situ.

## 2.2.2. Omówienie badań i uzyskanych wyników

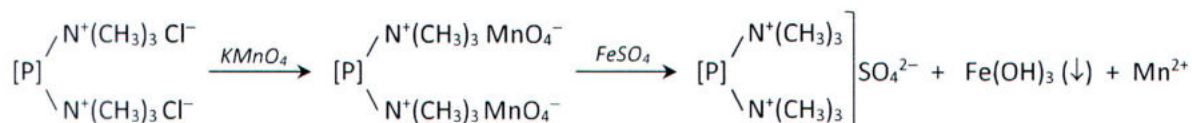
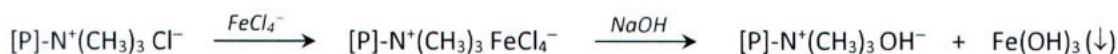
### 2.2.2.1. Wprowadzenie syntetycznych tlenków Fe-Mn do makroporowatej matrycy polimerowej nowatorską metodą in-situ wykorzystującą redoksowy polimer *N*-bromosulfonamidowy jako wielkocząsteczkowy nośnik.

Najważniejszą grupę polimerów hybrydowych otrzymywanych metodą in-situ stanowią hybrydowe wymiennicze jonowe. W zależności od rodzaju grup funkcyjnych wymiennicza istnieją dwie podstawowe drogi ich syntezy (rys. 4).

a)



b)

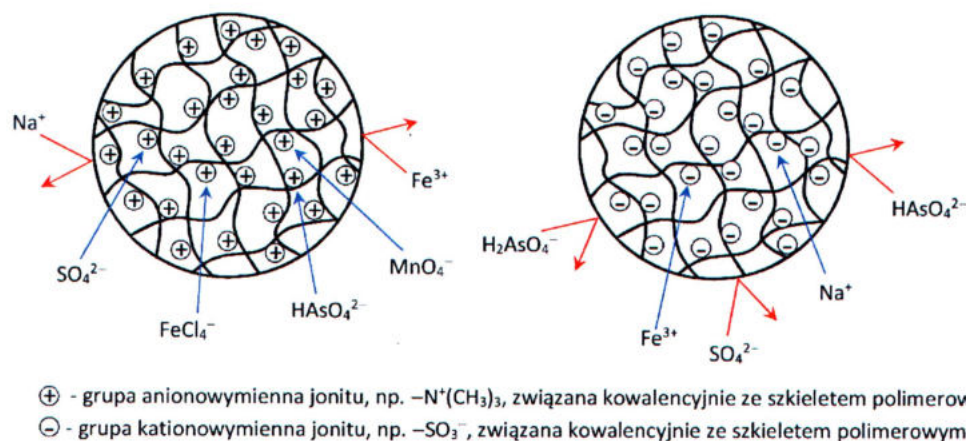


**Rys. 4.** Schemat otrzymywania hybrydowych wymienniczy jonowych poprzez modyfikację kationitów (a) lub anionitów (b); *[P]* – matryca polimerowa

Najłatwiej proces depozycji przebiega dla jonitów o właściwościach kationowymiennych. Obejmuje on przeprowadzenie grup funkcyjnych jonitu w formę  $\text{Fe}^{3+}$ , a następnie alkalizację środowiska skutkującą wytrąceniem wodorotlenku żelaza w porach matrycy polimerowej [19]. Ze względu na obecność grup funkcyjnych ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ) uzyskane materiały charakteryzują się jednak niższą skutecznością sorpcyjną w stosunku do substancji anionowych (efekt wykluczania Donnana (rys. 5) [5]). Jest to istotne ograniczenie, szczególnie podczas wprowadzania do struktury polimeru tlenków żelaza wykazujących bardzo wysoką skuteczność adsorpcyjną właśnie w stosunku do anionów, która w tych warunkach nie może być w pełni wykorzystana. Z tego punktu widzenia znacznie lepszym nośnikiem polimerowym są anionity zawierające grupy funkcyjne o ładunku dodatnim. W tym przypadku jednak bezpośrednio wprowadzenie do ich struktury kationów żelaza, jako prekursorów, nie jest możliwe ze względu wspomniany efekt wykluczania Donnana. Możliwe jest natomiast wprowadzanie do grup funkcyjnych polimeru anionów o silnych właściwościach utleniających ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), a następnie kontaktowanie tak otrzymanych półproduktów z roztworami zawierającymi jony  $\text{Fe}^{2+}$ . Wytrącanie wodorotlenku żelaza wewnątrz polimeru jest wynikiem kolejno następujących po sobie procesów: wymiany jonowej, utleniania Fe(II) do Fe(III) i hydrolizy [37]. Innym



rozwiązaniem jest prowadzenie procesu w środowisku  $\text{HCl}/\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{NaCl}/\text{Fe}^{3+}$ , w którym – przy odpowiednim nadmiarze jonów  $\text{Cl}^-$  – tworzą się kompleksowe jony  $\text{FeCl}_4^-$  wprowadzane do grup funkcyjnych polimeru. W wyniku alkalizacji środowiska następuje hydroliza i wytrącenie wodorotlenku żelaza wewnątrz ziaren polimeru [38].



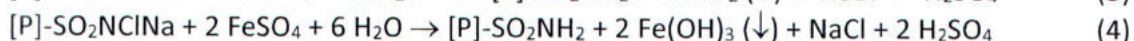
Rys. 5. Schematyczne przedstawienie efektu membranowego i efektu wykluczenia Donnana wpływających na dyfuzję jonów w głąb struktury wymiennicza jonowego [8]

Ostatnim etapem otrzymywania polimerów hybrydowych jest łagodna obróbka termiczna prowadząca do przekształcenia wytrąconego wodorotlenku żelaza w amorficzne, uwodnione tlenki żelaza:



Wadą omawianych procesów jest szybka dyfuzja tworzących się przejściowo jonów  $\text{Fe}^{3+}$  z wnętrza ziaren polimerowego nośnika do ich powierzchni, mogąca przyczynić się do niejednorodnego rozproszenia tlenków żelaza wewnątrz matrycy polimeru i ich koncentracji w warstwie powierzchniowej ziaren.

Jednoetapowa metoda wprowadzania tlenków manganu lub żelaza, opracowana w naszej Katedrze [39,40], opiera się z kolei na kontaktowaniu wodnego roztworu soli  $\text{Mn}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}$  z polimerem redokсовym zawierającym *N*-halogenosulfonamidowe grupy funkcyjne o silnych właściwościach utleniających, w efekcie czego następuje utlenianie  $\text{Mn}(\text{II})$  do  $\text{Mn}(\text{IV})$  lub  $\text{Fe}(\text{II})$  do  $\text{Fe}(\text{III})$  i wytrącenie tlenków manganu lub wodorotlenku żelaza wewnątrz ziaren polimerowego nośnika zgodnie z reakcjami:



([P] – matryca polimerowa)

Zaletą tej metody jest możliwość równomiernego wprowadzenia nieorganicznego depozytu do struktury polimeru, a także uzyskanie sorbentu praktycznie pozbawionego grup aniono- i kationowymiennych, charakteryzującego się większą uniwersalnością zastosowań. Grupy sulfonamidowe, obecne w otrzymanym polimerze hybrydowym, pozostają niezdisocjowane w szerokim zakresie pH ( $\text{pK}_a > 11$ ) nie wykazując właściwości jonowymiennych.

Ponieważ ditlenek manganu, poza omówionymi wcześniej bardzo dobrymi właściwościami utleniającymi, wykazuje również pewne właściwości adsorpcyjne w stosunku do związków arsenu, celem pierwszego etapu prowadzonych badań było dokładne określenie właściwości utleniających i adsorpcyjnych - w stosunku do arsenu - polimeru hybrydowego zawierającego



jedynie ditlenek manganu, otrzymanego opisaną wcześniej metodą modyfikacji polimeru redoksoowego. Uzyskane wyniki przedstawione zostały w pracy [H1].

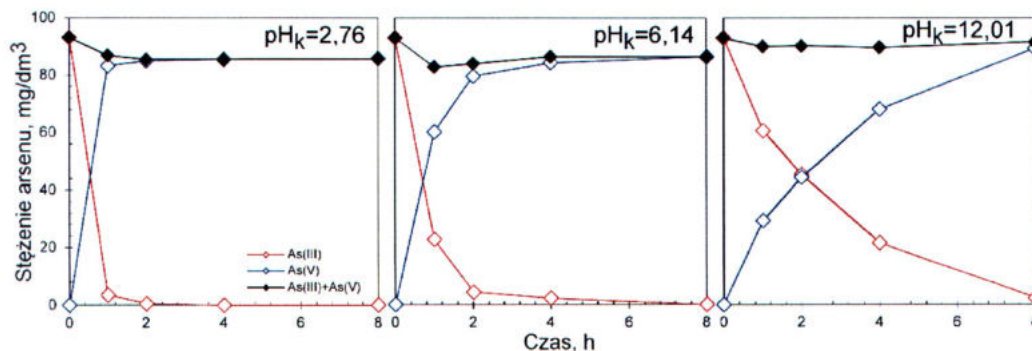
Badania struktury i porowatości uzyskanego produktu wykazały bardzo równomierne rozmieszczenie ditlenku manganu wewnątrz matrycy polimeru. Porównanie struktury porowatej polimeru wyjściowego (R/S) i uzyskanego polimeru hybrydowego (R/S/Mn) wykazało, że osadzenie tlenków manganu praktycznie nie wpłynęło na zmianę powierzchni właściwej ani objętość porów (tabela 1).

**Tabela 1.** Charakterystyka polimeru redoksoowego (R/S) i otrzymanych polimerów hybrydowych (R/S/Mn i R/S/FeMn)

Polimer	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	L <sub>śr</sub> <sup>c</sup> (nm)	Zawartość Fe (mg/g)	Zawartość Mn (mg/g)
R/S	48,02	0,15	12,54	-	-
R/S/Mn	49,00	0,17	14,21	-	73
R/S/FeMn	48,00	0,15	12,76	58,8	25,1

a) powierzchnia właściwa, b) całkowita objętość porów, c) średni rozmiar porów

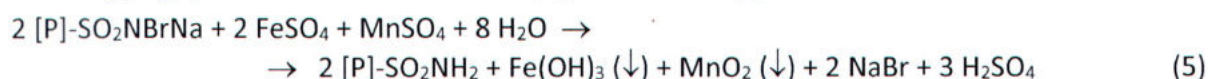
Wskazuje to na pokrycie wewnętrznej powierzchni wyjściowego kopolimeru jedynie cienką warstwą ditlenku manganu, zapewniając dużą powierzchnię kontaktu międzyfazowego w procesie utleniania/adsorpcji. Przeprowadzone badania potwierdziły bardzo dobre właściwości utleniające uzyskanego polimeru oraz słabe właściwości adsorpcyjne w stosunku do As(III) i As(V) (rys. 6). Maksymalna zdolność utleniająca produktu wyniosła 75 mg As(III)/g, natomiast pojemność adsorpcyjna, wyznaczona z wykorzystaniem modelu izotermy adsorpcji Langmuira, osiągnęła wartość 1.56 mg As(III)/g i 0.87 mg As(V)/g w środowisku kwasowym [H1]. Wyższa pojemność adsorpcyjna polimeru R/S/Mn w stosunku do As(III) wynikała z omówionego wcześniej odmiennego przebiegu procesu sorpcji As(III) i As(V) na powierzchni tlenku manganu.



**Rys. 6.** Kinetyka utleniania As(III) i adsorpcji As(V) przez polimer hybrydowy R/S/Mn w różnych środowiskach

Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość zastosowania uzyskanego produktu jedynie jako złoża o właściwościach utleniających, poprzedzającego w układzie technologicznym właściwe złożo adsorpcyjne. Możliwość ta potwierdzona została w dodatkowych badaniach, prowadzonych w układzie kolumnowym, podczas których roztwór zawierający 1 mg As(III)/dm<sup>3</sup> kontaktowany był ze złożem otrzymanego polimeru hybrydowego. Stężenie As(III) w wycieku z kolumny nie przekroczyło poziomu 0,0015 mg/dm<sup>3</sup> w czasie 2 miesięcy ciągłej pracy złoża [H1].

W kolejnym etapie prowadzonych badań podjęto próbę zastosowania omówionej powyżej metody modyfikacji polimeru redoksoowego do otrzymania polimeru hybrydowego zawierającego jednocześnie tlenki Fe i Mn, zgodnie z reakcją:



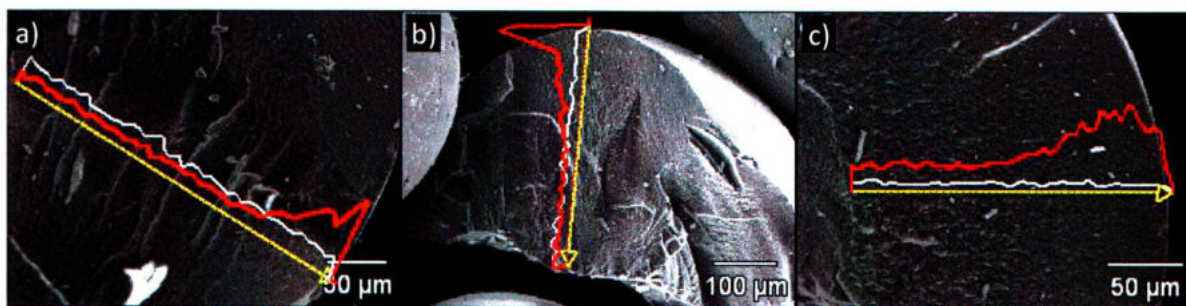


Celem było uzyskanie sorbentu zawierającego równomiernie zdyspergowane wewnątrz struktury polimeru tlenki żelaza i manganu, w proporcjach zapewniających możliwość jednoczesnego utleniania As(III) i skutecznej adsorpcji As(V). Wstępne badania przeprowadzono kontaktując polimer redoksowy z roztworami zawierającymi sole  $Mn^{2+}$  i  $Fe^{2+}$  w różnych stężeniach (tabela 2).

**Tabela 2.** Zawartość Fe i Mn w użytych roztworach i w uzyskanych polimerach hybrydowych R/S/FeMn

Produkt	charakterystyka roztworów		charakterystyka produktów		
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O mmol	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O mmol	Fe, mg/g	Mn, mg/g	Fe:Mn [mol:mol]
R/S/FeMn (a)	3,5	3,5	88,0	13,6	6,47
R/S/FeMn (b)	5,6	1,4	98,1	5,72	17,15
R/S/FeMn (c)	1,4	5,6	58,8	25,1	2,34

Najlepszy efekt uzyskano w przypadku zastosowania roztworu zawierającego Mn:Fe w stosunku 4:1 (R/S/FeMn (c)). Co ciekawe, mimo znacznego nadmiaru manganu, uzyskany produkt zawierał 58,8 mg Fe/g i jedynie 25,1 mg Mn/g, co wynikało z większej szybkości utleniania Fe(II) niż Mn(II) w kontakcie z grupami funkcyjnymi polimeru redoksoowego [H<sub>2</sub>]. Co szczególnie istotne, w przypadku tego polimeru hybrydowego (o najmniejszej zawartości nieorganicznego depozytu) tlenki żelaza rozmieszczone były w całej objętości ziaren, podczas gdy pozostałe produkty charakteryzowały się bardzo dużą zawartością żelaza głównie na powierzchni (rys. 7).



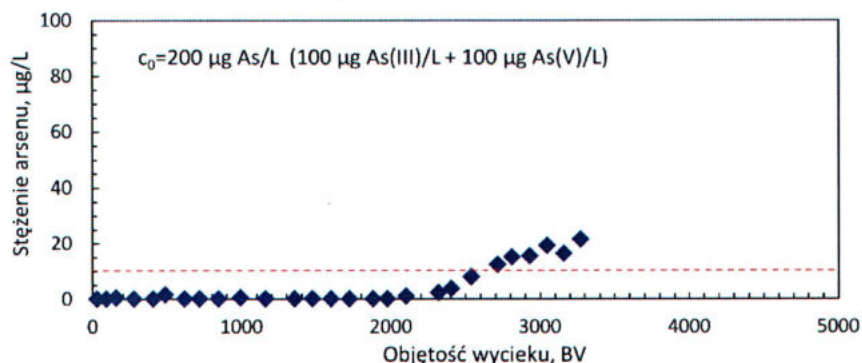
**Rys. 7.** Zdjęcia SEM (mikroskopia elektronowa) wraz z analizą liniową EDS (mikroanaliza rentgenowska) otrzymanych polimerów hybrydowych zawierających Fe i Mn w różnych proporcjach (a-c); biała linia przedstawia zawartość manganu, czerwona linia zawartość żelaza we wnętrzu ziaren.

Analiza porowatości otrzymanego polimeru hybrydowego wykazała, że jego wewnętrzna struktura uległa bardzo nieznacznej zmianie po wprowadzeniu nieorganicznego depozytu (tabela 1). Potwierdziło to przydatność zastosowanej metody depozycji do pokrywania wewnętrznej powierzchni porów bazowego polimeru cienką warstwą tlenków manganu i żelaza, przy zachowaniu struktury porowatej surowca. Dzięki temu, mimo najmniejszej zawartości żelaza i manganu (spośród trzech zsyntezowanych polimerów) wykazywał on największą skuteczność adsorpcyjną, wynikającą z rozwiniętej powierzchni wewnętrznej. Jednocześnie, porowata struktura sorbentu wpływała w istotny sposób na kinetykę procesu adsorpcji, który obejmował dyfuzję arsenianów do powierzchni ziarna oraz dyfuzję w głąb jego struktury. Przy niskich stężeniach oczyszczanych roztworów adsorpcja następowała głównie na łatwo dostępnych miejscach aktywnych zlokalizowanych na zewnętrznej powierzchni ziaren, jednak przy wyższych stężeniach dyfuzja do wnętrza (dyfuzja wewnątrzcząstkowa) była etapem limitującym szybkość całego procesu. Zjawisko to dotyczy jednak wszystkich sorbentów w postaci porowatych ziaren, w przypadku których szybkość adsorpcji limitowana jest głównie procesem dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Maksymalna pojemność adsorpcyjna polimeru hybrydowego, wyznaczona w badaniach równowagowych, wyniosła odpowiednio 14,52 mg As(V)/g i 13,54 mg As(III)/g w środowisku kwasowym, potwierdzając zdolność uzyskanego produktu do skutecznego usuwania



z oczyszczanych roztworów zarówno arsenianów(III) jak i arsenianów(V). Uzyskane wyniki omówione zostały szczegółowo w pracy [H2].

Przeprowadzone dodatkowo badania kolumnowe wykazały również bardzo dobre właściwości hydrauliczne złoża otrzymanego polimeru hybrydowego i jego trwałość w warunkach procesu kolumnowego. Zastosowany układ adsorpcyjny pozwolił na zmniejszenie stężenia arsenu w oczyszczanej wodzie do poziomu poniżej  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (roztwór wejściowy zawierał  $200 \mu\text{g As}/\text{dm}^3$  ( $100 \mu\text{g As(III)}/\text{dm}^3$  i  $100 \mu\text{g As(V)}/\text{dm}^3$ )), a przebicie złoża nastąpiło dopiero po oczyszczeniu roztworu w ilości równej 2700 objętości złoża polimeru hybrydowego (rys. 8).



Rys. 8. Krzywa przebicia złoża polimeru hybrydowego R/S/FeMn dla adsorpcji As(III) i As(V)

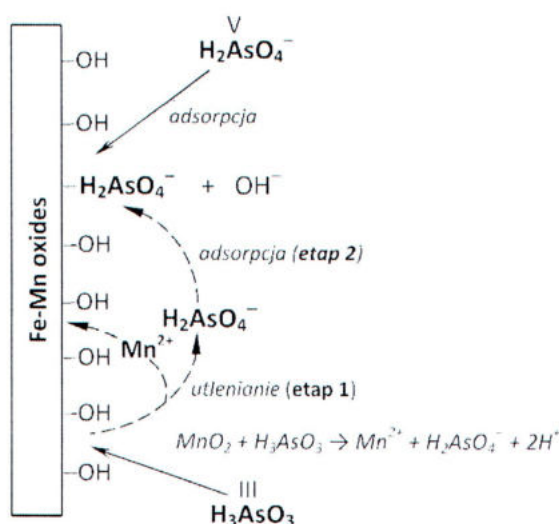
#### 2.2.2.2. Wprowadzenie odpadowych tlenków Fe-Mn z przemysłowego procesu odżelaziania wody do struktury polimerów naturalnych (alginianu, chitozanu) metodą ex-situ

Opisany powyżej proces otrzymywania polimeru hybrydowego, zawierającego tlenki Fe-Mn, był w rzeczywistości procesem odżelaziania i odmanganiania wody zoptymalizowanym pod kątem właściwości uzyskiwanego sorbentu. W warunkach przemysłowych proces odżelaziania wody realizowany jest poprzez napowietrzanie wody zawierającej związki Mn(II) i Fe(II), a następnie separację wytrąconych tlenków żelaza(III) i manganu(IV). Ze względu na skład powstałego ubocznie osadu, powinien on wykazywać bardzo dobre właściwości utleniające i adsorpcyjne w stosunku do związków arsenu. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono badaniu możliwości wykorzystania odpadów przemysłowych, zawierających tlenki żelaza i glinu, jako adsorbentów metali ciężkich i metaloidów. Dotyczyło to głównie odpadów z procesów uzdatniania wody (*WTR - water treatment residuals*), przerobu boksytów, a także popiołów lotnych z elektrowni [41]. Większość prac dotyczących adsorpcji arsenu koncentrowała się jednak na próbach wykorzystania szlamów z procesów koagulacji, zawierających głównie tlenki żelaza lub glinu, powstających w zakładach uzdatniania wody. Bardzo niewiele uwagi poświęcono natomiast produktowi ubocznemu z procesu odżelaziania i odmanganiania wody gruntowej lub infiltracyjnej, który wykazuje unikalne właściwości adsorpcyjno-utleniające, szczególnie korzystne w przypadku usuwania związków As(III) z roztworów wodnych [42].

Celem dalszych badań było więc określenie właściwości fizykochemicznych i adsorpcyjnych osadu z procesu napowietrzania wody infiltracyjnej, realizowanego w Zakładzie Uzdatniania Wody „Na grobli” we Wrocławiu, a także jego enkapsulacja w matrycy wielkocząsteczkowej z wytworzeniem polimeru hybrydowego. Surowy odpad, w postaci szlamu o dużym stopniu uwodnienia, poddany został procesowi sedymentacji i suszenia w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zawierał głównie tlenki żelaza (25% mas. w przeliczeniu na Fe) i manganu (5,25% mas. Mn), mniejsze ilości tlenków glinu (0,43% mas. Al), krzemionki i substancji organicznych (5,3% mas. C), a także bardzo niewielką ilość fosforu, oraz śladowe ilości metali ciężkich i arsenu. Dominowały amorficzne tlenki żelaza, prawdopodobnie feroksyhyd i ferryhydryt. Postać fizyczna odpadu to drobny osad o



mikrometrycznych rozmiarach ziaren i dość dużej powierzchni właściwej wynoszącej 120 m<sup>2</sup>/g. Maksymalna pojemność adsorpcyjna w stosunku do As(III) i As(V), wyznaczona w badaniach równowagowych (w środowisku obojętnym), wyniosła odpowiednio 132 i 77 mg/g potwierdzając bardzo dobre właściwości sorpcyjne osadu w stosunku do związków arsenu. Wzrost pH powodował zauważalny spadek skuteczności adsorpcji jedynie dla As(V), w przypadku As(III) był on widoczny dopiero powyżej pH 10, co związane było ze wzrostem stężenia jonów OH<sup>-</sup> konkurujących o miejsca aktywne na powierzchni sorbentu. Ze względu na postać fizyczną proces adsorpcji cechowała również bardzo dobra kinetyka (niewielki udział dyfuzji wewnątrzcząstkowej w procesie sorpcji). Badania z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów (XPS) potwierdziły dwuetapowy mechanizm sorpcji As(III): wstępne utlenianie As(III) do As(V), a następnie adsorpcja As(V) na powierzchni sorbentu (rys. 9).



Rys. 9. Schemat adsorpcji As(V) i utleniania/adsorpcji As(III) na powierzchni tlenków manganu

Ze względu na duże znaczenie praktyczne możliwości wielokrotnego wykorzystania adsorbentu, zbadano również skuteczność desorpcji arsenu związanego na powierzchni odpadowych tlenków Fe-Mn (po procesie adsorpcji). Przemycanie roztworem NaOH/NaCl pozwoliło na niepełną desorpcję arsenu, wynoszącą 79% dla As(III) i 62% dla As(V). Uzyskane wyniki były jednak prawdopodobnie efektem niekorzystnej postaci fizycznej odpadu, wymagającej wielokrotnej separacji z wykorzystaniem ultrawirówki w trakcie procesu przemycania i regeneracji sorbentu, znacząco utrudniającej proces ilościowej oceny skuteczności procesu desorpcji. Uzyskane wyniki przedstawiono w publikacji [H3].

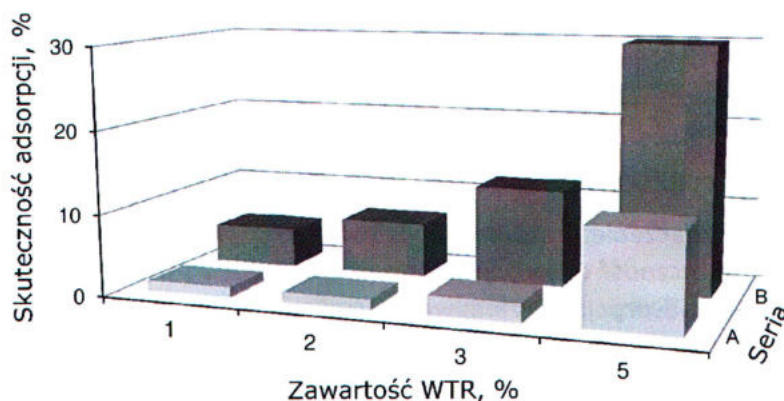
W kolejnym kroku, omówionym szczegółowo w pracy [H4], zbadano możliwość chemicznej i termicznej modyfikacji surowego odpadu w celu dalszej poprawy jego właściwości, a także podjęto próbę jego enkapsulacji w strukturze alginianu wapnia.

Pierwszym etapem była obróbka chemiczna osadu poprzez jego przemycanie roztworem nadtlenu wodoru lub roztworami HCl o różnym stężeniu, mająca na celu desorpcję metali ciężkich i fosforanów zaadsorbowanych/współstrąconych w procesie odżelaziania wody. Proces ten, tzw. aktywacja chemiczna, może również wpływać korzystnie na właściwości adsorpcyjne osadu poprzez zmianę jego ładunku powierzchniowego pod wpływem roztworu kwasu. Optymalne warunki procesu wyznaczono badając zmiany zawartości Fe w stosunku do zawartości początkowej w osadzie oraz całkowity ubytek masy przemycanego odpadu. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując 0,05 M roztwór HCl [H4].



Obróbka termiczna surowego osadu może natomiast prowadzić do zmian strukturalnych i chemicznych, przyczyniając się również do wzrostu skuteczności adsorpcyjnej. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że ogrzewanie odpadowych tlenków Fe-Mn, szczególnie powyżej 200 °C, powodowało wyraźne pogorszenie ich właściwości adsorpcyjnych, co było m.in. efektem przekształcania amorficznych tlenków żelaza w struktury bardziej uporządkowane, charakteryzujące się mniejszą ilością centrów adsorpcyjnych. Podstawowym elementem strukturalnym większości tlenków żelaza są oktaedry  $\text{Fe}(\text{O})_6$  lub  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  zbudowane z centralnego atomu żelaza otoczonego przez 6 atomów tlenu [21]. Struktura tlenków żelaza, przede wszystkim sposób łączenia oktaedrow w łańcuchy, decyduje o ilości i rodzaju dostępnych dla adsorpcji miejsc aktywnych na powierzchni sorbentu. Amorficzne tlenki żelaza, składające się głównie z dużej liczby krótkich, nieuporządkowanych łańcuchów oktaedrow, zapewniają lepsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu z tlenkami żelaza o strukturze bardziej uporządkowanej [43,44]. Ponadto, amorficzne tlenki żelaza charakteryzują się znacznie większą powierzchnią właściwą, co również w istotny sposób wpływa na ich właściwości sorpcyjne [8].

Osad z procesu odżelaziania wody, po procesie obróbki chemicznej i suszeniu w temp 50 °C, został następnie poddany procesowi enkapsulacji w strukturze alginianu wapnia. Uzyskano to wkraplając zawiesinę osadu w wodnym roztworze alginianu sodu do roztworu  $\text{CaCl}_2$ , co powodowało przekształcenie polimeru w formę wapniową, nierozpuszczalną w wodzie. Uzyskano w ten sposób hydrożel w postaci sferycznych ziaren o średnicy ok. 2,5 mm. Modyfikując stężenie roztworu alginianu sodu (1-4% mas.) i ilość wprowadzanego nieorganicznego depozytu (1-5% mas.) otrzymano 8 wariantów produktu, z których – na podstawie wstępnych, porównawczych badań adsorpcyjnych (rys. 10) – wybrano najlepszy.

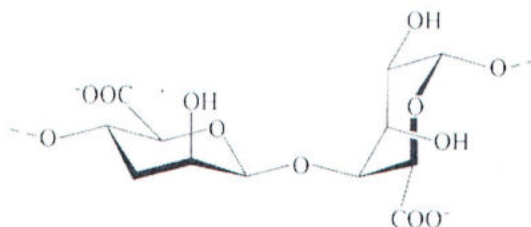


**Rys. 10.** Skuteczność adsorpcji As(III) przez sorbent otrzymany na drodze enkapsulacji odpadowych tlenków Fe-Mn w strukturze alginianu wapnia; stężenie roztworu alginianu: 3% mas. (seria A) i 1% mas. (seria B)

Produkt ten, o znacznie korzystniejszej postaci fizycznej w porównaniu z surowym osadem z procesu odżelaziania, poddany został następnie szczegółowym badaniom adsorpcyjnym. Wykazały one, że otrzymany polimer hybrydowy pozwalał na skuteczne obniżenie stężenia As(III) i As(V) z oczyszczanych roztworów w środowisku kwasowym (pH 4,5), a jego pojemność adsorpcyjna wyniosła 32,6 mg As(V)/g i 38,2 mg As(III)/g w przeliczeniu na suchą masę sorbentu. Należy zauważyć, że wartości te są niższe niż wyznaczone dla surowego osadu [H3], jednak uwzględniając jego zawartość w ziarnach otrzymanego polimeru hybrydowego, stopień wykorzystania pojemności adsorpcyjnej nieorganicznego depozytu wyniósł 52% i 76%, odpowiednio dla As(III) i As(V). Zaobserwowano jednocześnie, że wzrost pH oczyszczanych roztworów powodował zmniejszenie skuteczności adsorpcyjnej sorbentu w znacznie większym stopniu, niż w przypadku surowego osadu tlenków Fe-Mn. Zwiększenie pH z 4,5 do 7,5



spowodowało spadek pojemności adsorpcyjnej polimeru hybrydowego do 7,58 mg/g dla arsenianów(V) i do 32,3 mg/g dla arsenianów(III). Przyczyną tak dużej różnicy skuteczności procesu usuwania As(V) w środowisku kwasowym i obojętnym była obecność grup  $\text{-COOH}$  w łańcuchach polimerowych alginianu (rys. 11). Zdysocjowane w środowisku obojętnym grupy karboksylowe utrudniają dyfuzję anionów  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (dominujących w roztworze powyżej pH 7 (rys. 1)) w głąb ziaren sorbentu.



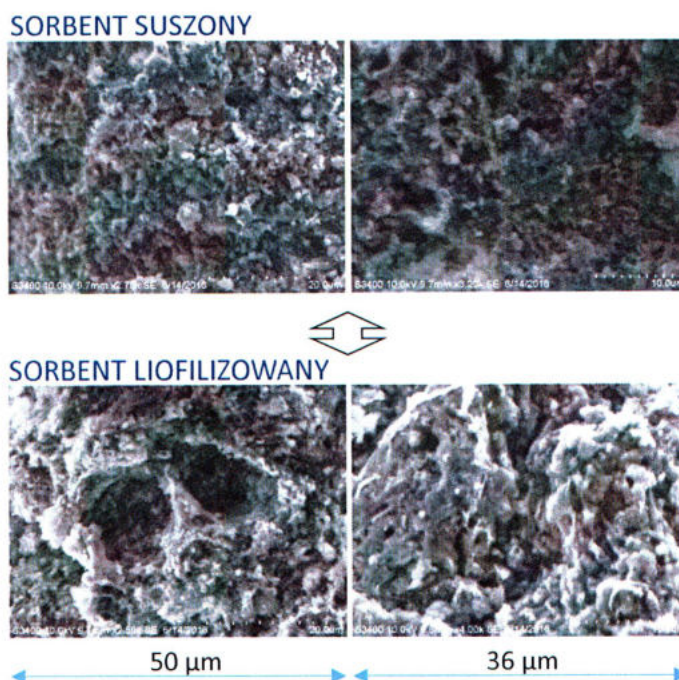
Rys. 11. Budowa chemiczna alginianu

Ponieważ w środowisku obojętnym arseniany(III) obecne są w roztworze przede wszystkim w postaci niezdysoncjowanych cząsteczek, spadek skuteczności adsorpcji był w przypadku arsenianów(III) znacznie mniej zauważalny. Potwierdziły to również badania kinetyczne, z których wynikało że największy wpływ na szybkość adsorpcji arsenianów(V) w środowisku obojętnym miała dyfuzja wewnątrzcząstkowa, podczas gdy o szybkości adsorpcji As(III) decydował w głównej mierze dwuetapowy mechanizm wiązania arsenianów(III), obejmujący utlenianie As(III) przez  $\text{MnO}_2$  i wiązanie powstającego As(V) na powierzchni tlenków żelaza [H4]. Z praktycznego punktu widzenia znacznie większe znaczenie niż bezwzględna pojemność adsorpcyjna ma zdolność sorbentu do tzw. „głębokiego” oczyszczania roztworów z mikrozanieczyszczeń, poniżej dopuszczalnego ich stężenia w uzdatnianej wodzie, możliwa do uzyskiwania w adsorpcyjnych układach kolumnowych. Materiały hydrożelowe jednak, ze względu na bardzo dużą zawartość wody (>90%), wykazują zazwyczaj niewielką trwałość i nie są odpowiednie do stosowania w postaci złoża w kolumnie adsorpcyjnej. W związku z tym, celem dalszych badań było określenie wpływu sposobu dehydratacji uzyskanego hydrożelu - na drodze suszenia termicznego lub liofilizacji - na jego strukturę i właściwości adsorpcyjne [H5].

Uzyskane wyniki wykazały zasadniczy wpływ przyjętej metody dehydratacji na morfologię, strukturę porowatą i właściwości adsorpcyjne otrzymanego sorbentu. Zdjęcia przekrojów ziaren po procesie dehydratacji, uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego, wskazują na znacznie bardziej porowatą budowę adsorbentu uzyskanego poprzez liofilizację hydrożelu (rys. 12). Szczegółowe badania porowatości z wykorzystaniem adsorpcji/desorpcji  $\text{N}_2$  i porozymetrii rтięciowej potwierdziły, że sorbent po procesie liofilizacji charakteryzował się znacznie większą powierzchnią właściwą ( $73,36 \text{ m}^2/\text{g}$ ) niż otrzymany w wyniku suszenia termicznego ( $1,32 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a także zawierał makropory o średnicy 100-200 nm, mogące pełnić rolę tzw. kanałów transportowych dla usuwanych substancji. Dla polimeru hybrydowego po procesie liofilizacji wyznaczono pełną charakterystykę adsorpcyjną w stosunku do As(III) i As(V) w warunkach wsadowych i kolumnowych, a także podjęto próbę regeneracji sorbentu. Wyniki potwierdziły bardzo dobre właściwości hydrauliczne i trwałość złoża sorbentu w układzie wsadowym i kolumnowym, a także łatwość jego separacji z roztworu. Jednocześnie, proces dehydratacji, poprzez zmianę struktury wewnętrznej ziaren sorbentu, wpłynął negatywnie na kinetykę procesu adsorpcji. Mimo obecności makroporów w uzyskanym produkcie, dyfuzja arsenianów(V), a w mniejszym stopniu również arsenianów(III), do miejsc aktywnych we wnętrzu ziaren okazała się głównym czynnikiem ograniczającym szybkość procesu w środowisku kwasowym (pH 4,5) i obojętnym (pH 7,5). Przyczyną była wspomniana wcześniej obecność grup karboksylowych w łańcuchach alginianu, utrudniająca dyfuzję anionów do wnętrza ziarna. Efekt ten jest bardziej



zauważalny w przypadku sorbentu poddanego dehydratacji ze względu na większą koncentrację ujemnego ładunku wewnątrz ziarna sorbentu, wynikającą ze zmniejszenia odległości pomiędzy łańcuchami polimeru (zmniejszenie średnicy ziaren) [45].



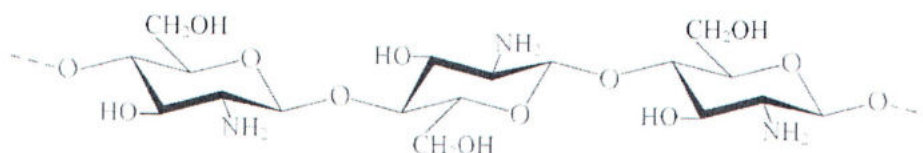
**Rys. 12.** Zdjęcia SEM przekroju ziaren polimeru hybrydowego poddanych procesowi suszenia lub liofilizacji

Wyznaczona w badaniach równowagowych maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła w środowisku kwasowym 26,19 mg As(III)/g i 21,67 mg As(V)/g, a w środowisku obojętnym 23,49 mg As(III)/g i 13,78 mg As(V)/g. Należy zauważyć, że mimo pogorszenia właściwości adsorpcyjnych sorbentu po procesie liofilizacji, jego pojemność adsorpcyjna w stosunku do As(V) wyraźnie wzrosła w środowisku obojętnym, co prawdopodobnie wynikało z wyższej wartości punktu izoelektrycznego sorbentu po procesie liofilizacji ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=7,0$ ) w stosunku do sorbentu hydrożelowego ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=6,2$ ) [H4]. W środowisku o pH wyższym niż  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  sorbentu, jego powierzchnia wykazuje ładunek ujemny co znacząco utrudnia adsorpcję dominujących w roztworze anionów  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Przeprowadzone badania kolumnowe, poza potwierdzeniem bardzo dobrych właściwości hydraulicznych polimeru hybrydowego, wykazały jednak, że jego właściwości adsorpcyjne są niewystarczające z punktu widzenia ewentualnych zastosowań praktycznych. Kształt uzyskanych krzywych przebiega złoży wskazywał jednoznacznie na istnienie dużych oporów dyfuzyjnych wewnątrz ziaren, szczególnie w środowisku obojętnym. Również regeneracja zużytego sorbentu okazała się mało efektywna, pozwalając na desorpcję jedynie 13% zaadsorbowanego arsenu. Ponieważ przemywanie alginianu wapnia roztworami NaOH lub NaCl prowadzi do jego przekształcenia w rozpuszczalny alginian sodu, regenerację prowadzono z wykorzystaniem jedynie rozcieńczonych roztworów NaOH (0,01-0,1 M), zawierających dodatkowo niewielkie ilości  $\text{CaCl}_2$ . Obecność kationów  $\text{Ca}^{2+}$ , proporcjonalna do rozpuszczalności  $\text{Ca(OH)}_2$ , zabezpieczała ziarna polimeru przed rozpuszczaniem. Mimo tego, maksymalna skuteczność regeneracji uzyskana w środowisku 0,1 M NaOH, w którym ziarna ulegały już niezauważalnej deformacji, była niezadowalająca.

Na bazie dotychczas przeprowadzonych badań i wyciągniętych wniosków postanowiłem zastosować inny rodzaj matrycy polimerowej do enkapsulacji osadu odpadowych tlenków Fe-Mn, zapewniającej zarówno odpowiednie właściwości hydrauliczne i trwałość złoży sorbentu, jak



również lepsze właściwości adsorpcyjne i możliwość efektywnej regeneracji. W dalszych badaniach, jako wielkocząsteczkowy nośnik do otrzymywania polimeru hybrydowego wykorzystalem chitozan, naturalny polimer otrzymywany w procesie deacetylacji chityny, zawierający w strukturze grupy aminowe (rys. 13). Grupy te wykazują w środowisku kwasowym duże powinowactwo do substancji anionowych, a także umożliwiają proces kowalencyjnego sieciowania polimeru zwiększającego jego trwałość. Ze względu jednak na odmienną charakterystykę fizykochemiczną chitozanu, wymagającą innej metody formowania ziaren i sieciowania, konieczne było przeprowadzenie dokładnych badań optymalizujących proces enkapsulacji odpadowych tlenków Fe-Mn w strukturze tego polimeru.



Rys. 13. Budowa chemiczna chitozanu

W pracy [H6] przedstawiono wyniki badań nad określeniem wpływu stężenia zastosowanego roztworu chitozanu, zawartości nieorganicznego depozytu, proporcji polimeru do tlenków Fe-Mn, a także stopnia usieciowania polimeru na trwałość i właściwości sorpcyjne uzyskanego sorbentu. W tym celu otrzymano 15 wariantów polimeru hybrydowego (tabela 3), z których na podstawie wstępnych badań adsorpcyjnych, badań trwałości w środowisku kwasowym, wyznaczonych wartości punktu izoelektrycznego ( $pH_{pzc}$ ), a także zachowania się ziaren podczas suszenia, wybrano produkt o najlepszych właściwościach – CWTR-3 [H6].

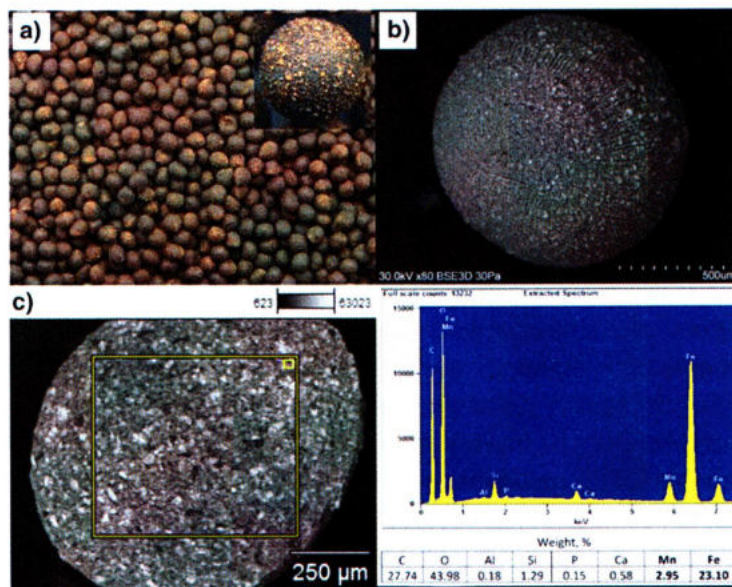
Tabela 3. Charakterystyka formowanych polimerów hybrydowych CWTR 1-15

Produkt	Chitozan (CH)		Osad Fe-Mn		Fe-Mn/CH	Glutaraldehyd (GA)		Parametry ziarna	
	m, g	c, % (w/w)	m, g	c, % (w/w)		GA:CH	$V_{5\% GA}$ , mL	masa, mg	zaw. Fe, %
CWTR-1						-	-	1,013	16,90
CWTR-2	1,76	1,5	2,94	2,5	1,67	1:1	7,56	1,013	16,90
<b>CWTR-3</b>						<b>3:1</b>	<b>22,8</b>	<b>1,053</b>	<b>16,26</b>
CWTR-4						-	-	0,853	20,65
CWTR-5	1,18	1,0	2,94	2,5	2,50	1:1	5,04	0,853	20,65
CWTR-6						3:1	15,12	0,880	20,03
CWTR-7						-	-	1,493	23,27
CWTR-8	1,18	1,0	5,88	5,0	5,00	1:1	4,8	1,507	23,06
CWTR-9						3:1	14,4	1,507	23,06
CWTR-10						-	-	1,800	22,64
CWTR-11	1,76	1,5	5,88	5,0	3,33	1:1	7,44	1,853	21,99
CWTR-12						3:1	22,26	1,920	21,22
CWTR-13						-	-	1,187	16,54
CWTR-14	2,06	1,75	2,94	2,5	1,43	1:1	8,64	1,293	15,17
CWTR-15						3:1	25,92	1,360	14,43

Dla wybranego polimeru hybrydowego przeprowadzono szczegółowe badania morfologii, rozmieszczenia żelaza i manganu wewnątrz ziaren (rys. 14), a także struktury wewnętrznej. Należy podkreślić, że ponieważ liofilizacja przyczynia się do znacznego wzrostu stopnia skomplikowania procesu i kosztów wytworzenia sorbentu, który nadal charakteryzuje się istotnymi ograniczeniami dyfuzyjnymi [H5], otrzymane polimery hybrydowe (1-15) poddane zostały procesowi suszenia termicznego. Warunki formowania ziaren, m.in. duży stosunek



nieorganicznego depozytu do matrycy polimerowej, spowodowały jednak że wybrany produkt charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą ( $S_{\text{BET}}=123 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Wynikała ona przede wszystkim z obecności odpadowych tlenków Fe-Mn, ponieważ wyznaczona powierzchnia właściwa usieciowanego chitozanu (bez nieorganicznego depozytu) wyniosła poniżej  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dokładne badania z wykorzystaniem niskotemperaturowych (77K) izoterm adsorpcji/desorpcji azotu i adsorpcji  $\text{CO}_2$  w 273K wykazały, że otrzymany polimer hybrydowy zawierał głównie mikro- i mezopory o dominujących wymiarach 1,55 nm i 3,42 nm. Struktura taka zapewnia zazwyczaj dużą pojemność adsorpcyjną ale jest jednocześnie przyczyną istotnych ograniczeń dyfuzyjnych w procesach sorpcji.



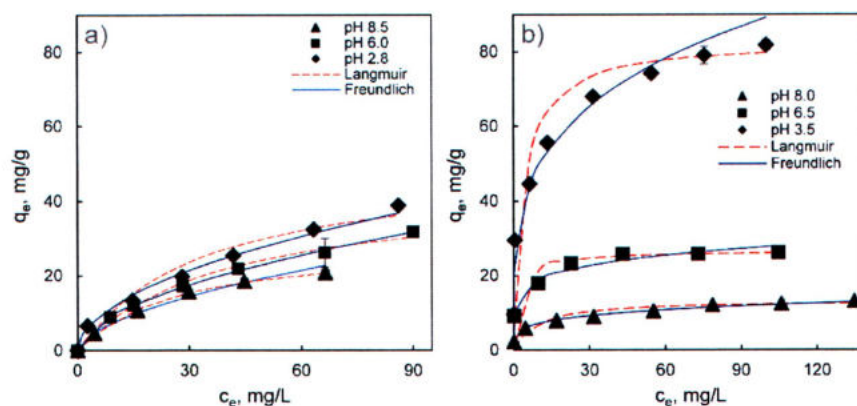
**Rys. 14.** Charakterystyka wybranego polimeru hybrydowego (CWTR-3): makrofotografia ziaren sorbentu (a), zdjęcie SEM ziarna (b), zdjęcie SEM przekroju ziarna wraz z analizą EDS (c)

Należy jednak podkreślić, że znacznie istotniejszą cechą adsorbentów pracujących w układach kolumnowych jest ich zdolność do tzw. „głębokiego” usuwania zanieczyszczeń. Ze względu na specyfikę procesu adsorpcji na stałym złożu, nadmiar sorbentu w stosunku do usuwanych mikrozanieczyszczeń jest wielokrotnie większy niż w przypadku procesów prowadzonych w układach wsadowych. W rezultacie, usuwane zanieczyszczenia wiązane są głównie na najłatwiej dostępnych miejscach adsorpcyjnych zlokalizowanych na powierzchni ziaren, w związku z czym wpływ dyfuzji wewnątrzcząstkowej na przebieg procesu jest niewielki. Przeprowadzone wstępne badania adsorpcyjne, które potwierdziły bardzo wysoką skuteczność wybranego produktu w stosunku do As(III) i As(V), umożliwiającą tzw. „głębokie” usuwanie arsenu nawet w warunkach wsadowych, wskazywały na potencjalnie wysoką użyteczność otrzymanego polimeru hybrydowego jako sorbentu arsenianów(III) i (V) w kolumnowych układach adsorpcyjnych [H6].

Ostatnim etapem przeprowadzonych badań było wyznaczenie pełnej charakterystyki adsorpcyjnej polimeru hybrydowego – zawierającego odpadowe tlenki Fe-Mn trwale rozmieszczone w strukturze usieciowanego chitozanu – w układzie wsadowym i kolumnowym. Celem było określenie jego maksymalnej pojemności sorpcyjnej w różnych środowiskach, możliwości wielokrotnej regeneracji zużytego adsorbentu, potwierdzenie zdolności do głębokiego usuwania arsenu w procesach kolumnowych, a także poznanie mechanizmów wiązania As(III) i As(V) na powierzchni sorbentu i czynników wpływających na skuteczność procesu adsorpcji.



Wyniki, przedstawione w pracy [H7], potwierdziły bardzo wysoką skuteczność otrzymanego sorbentu w stosunku do arsenianów(III) i (V), umożliwiającą zmniejszenie stężenia arsenu poniżej  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  w układzie kolumnowym, a także możliwość wielokrotnej regeneracji zużytego sorbentu i jego ponownego wykorzystania. W środowisku obojętnym otrzymany polimer wykazywał maksymalną pojemność adsorpcyjną wynoszącą odpowiednio  $26,80 \text{ mg As(V)}/\text{g}$  i  $44,18 \text{ mg As(III)}/\text{g}$ , zwiększającą się w środowisku kwasowym do  $83 \text{ mg As(V)}/\text{g}$  i  $50,3 \text{ mg As(III)}/\text{g}$  (rys. 15). Wzrost ten, poza omówionym już wpływem odmiennego zachowania się arsenianów(III) i (V) w środowisku wodnym, wynikał z obecności grup iminowych w łańcuchach polimeru, ulegających w środowisku kwasowym protonowaniu [46]. Udział tych grup w procesie adsorpcji arsenu potwierdziły badania sorbentu przeprowadzone z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów [H7]. Grupy iminowe utworzone zostały w wyniku reakcji pomiędzy grupami aminowymi chitozanu i grupami hydroksylowymi aldehydu podczas sieciowania polimeru aldehydem glutarowym. Obecność grup iminowych wpływała również pozytywnie na kinetykę adsorpcji As(V) w środowisku kwasowym, jednak ze względu na mikroporowatą strukturę sorbentu [H6], dyfuzja w głąb ziarna była nadal głównym czynnikiem limitującym szybkość adsorpcji w środowisku obojętnym. W przeciwieństwie jednak do sorbentu alginianowego [H4-H5], wpływ ten był znacznie mniejszy i nie uniemożliwiał uzyskania efektu „głębokiej” adsorpcji.



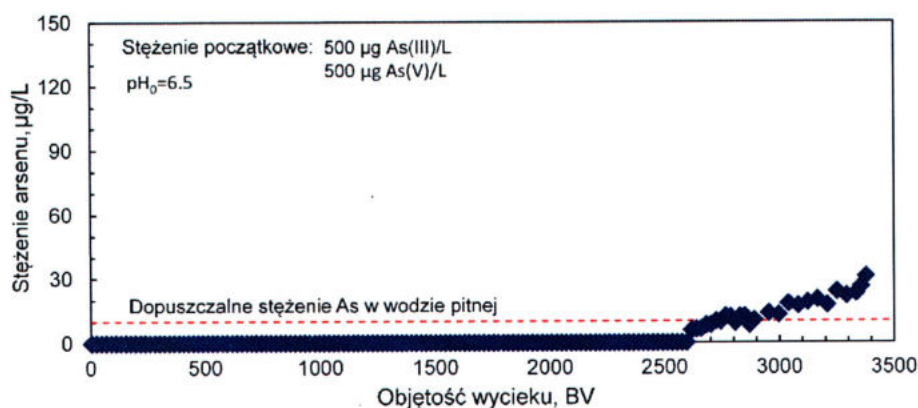
Rys. 15. Izotermi adsorpcji As(III) (a) i As(V) (b) na polimerze hybrydowym CWTR-3

Potwierdzona została również możliwość skutecznej desorpcji arsenu, związanego na powierzchni sorbentu, poprzez jego przemycie  $0,5 \text{ M}$  roztworem NaOH. Co istotne, nawet po sześciu cyklach sorpcji/desorpcji nie zaobserwowano spadku skuteczności w kolejnych cyklach. Co ciekawe, mimo iż procesowi sorpcji As(III) towarzyszy redukcja Mn(IV) (reakcja 1), proces regeneracji nie obejmował ponownego utleniania manganu. W procesie regeneracji zaadsorbowane wcześniej jony  $\text{Mn}^{2+}$  (tworzące się w wyniku redukcyjnego rozpuszczania ditlenku manganu) ulegały desorpcji odsłaniając nowe miejsca aktywne na powierzchni  $\text{MnO}_2$  [27]. Po sześciu cyklach zawartość manganu w polimerze hybrydowym zmniejszyła się o 3% podczas gdy zawartość żelaza zmniejszyła się jedynie o 0,4%. Stwierdzono również, że część arsenianów(III) ulegała bezpośrednio kompleksowaniu na powierzchni tlenków żelaza, nie ulegając wcześniejszemu utlenianiu. Potwierdziły to zarówno badania spektroskopowe powierzchni sorbentu kontaktowanego z As(III), jak również analiza specyjacyjna arsenu zdesorbowanego z powierzchni sorbentu po każdym cyklu sorpcja/regeneracja. Arseniany(V), poza tworzeniem połączeń kompleksowych, wiązane były również – w środowisku kwasowym – przez grupy iminowe obecne w strukturze usieciowanego chitozanu. Dokładne omówienie mechanizmów adsorpcji arsenianów(III) i (V) na powierzchni badanego polimeru hybrydowego przedstawione zostało w pracy [H7].

Przeprowadzone badania kolumnowe, podczas których kontaktowano roztwór zawierający  $500 \mu\text{g As(III)}/\text{dm}^3$  i  $500 \mu\text{g As(V)}/\text{dm}^3$  przez złożę sorbentu umieszczone w kolumnie,



jednoznacznie potwierdziły zdolność otrzymanego polimeru hybrydowego do „głębokiego” usuwania arsenu z roztworów wodnych.



Rys. 16. Krzywa przebiecia złoża polimeru hybrydowego CWTR-3 dla adsorpcji As(III) i As(V)

Do momentu przebiecia złoża, które nastąpiło po 32 dniach ciągłej pracy, stężenie arsenu w wycieku z kolumny było poniżej oznaczalności zastosowanej metody analitycznej (5 µg/dm<sup>3</sup>) (rys. 16). Co równie istotne, badania te potwierdziły bardzo dobre właściwości hydrauliczne złoża sorbentu - przez 45 dni pracy nie nastąpiło kruszenie i destrukcja ziaren, a opory przepływu nie zwiększyły się przez cały okres pracy kolumny.

### 2.2.2.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie dwóch grup polimerów hybrydowych zawierających tlenki Fe-Mn, charakteryzujących się wysoką skutecznością adsorpcyjną w stosunku do As(III) i As(V), umożliwiającą obniżenie stężenia arsenu w oczyszczanych roztworach poniżej poziomu dopuszczalnego dla wody pitnej (10 µg As/dm<sup>3</sup>). Wprowadzenie nieorganicznego depozytu do struktury usieciowanego polimeru styrenowodiwinyllobenzenowego przeprowadzone zostało z wykorzystaniem nowatorskiej metody in-situ, odmiennej od dotychczas stosowanych w procesach otrzymywania polimerów hybrydowych. Szczególnie ciekawa, zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia, wydaje się również możliwość zastosowania odpadowych tlenków Fe-Mn z procesu odżelaziania i odmanganiania wody do otrzymywania sorbentu na drodze ich enkapsulacji w strukturze usieciowanego chitozanu. Jak wykazano w badaniach, uzyskany produkt charakteryzował się doskonałymi właściwościami adsorpcyjnymi, hydraulicznymi i wysoką trwałością w środowisku obojętnym i kwasowym. Opracowana metoda umożliwiła więc zagospodarowanie powstającego odpadu przemysłowego prowadząc jednocześnie do uzyskania produktu o cennych właściwościach użytkowych. Warto wspomnieć, że mimo iż w ostatnich kilku latach pojawiły się publikacje dotyczące enkapsulacji tlenków Fe-Mn w strukturze polimerów naturalnych i syntetycznych, żadna z nich nie dotyczyła modyfikacji i wykorzystania materiałów odpadowych [35,47–49]. Co więcej, otrzymany produkt pod względem właściwości adsorpcyjnych nie ustępuje materiałom otrzymanym na bazie syntetycznych tlenków żelaza i manganu.

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań dotyczących otrzymywania polimerów hybrydowych zawierających tlenki Fe-Mn można zaliczyć:

- szczegółowe określenie właściwości adsorpcyjnych i utleniających polimeru hybrydowego zawierającego ditlenek manganu w strukturze syntetycznego polimeru styrenowodiwinyllobenzenowego (St/DWB) w stosunku do As(III) i As(V) [H1],



- opracowanie nowatorskiej metody otrzymywania polimeru hybrydowego R/S/FeMn zawierającego syntetyczne tlenki Fe-Mn w strukturze usieciowanego, syntetycznego polimeru styrenowo-diwinylbenzenowego, z wykorzystaniem jako nośnika wielkocząsteczkowego polimeru redoksoowego zawierającego grupy *N*-bromosulfonamidowe [H2],
- wyznaczenie pełnej charakterystyki strukturalnej uzyskanego polimeru hybrydowego (R/S/FeMn) oraz jego właściwości adsorpcyjnych w stosunku do As(III) i As(V) [H2],
- wyznaczenie pełnej charakterystyki fizykochemicznej i adsorpcyjnej odpadu przemysłowego powstającego w procesie odżelaziania i odmanganiania wody infiltracyjnej, a także zbadanie możliwości poprawy jego właściwości na drodze obróbki termicznej i chemicznej [H3, H4],
- zoptymalizowanie procesu enkapsulacji odpadowych tlenków Fe-Mn w strukturze polimerów naturalnych: alginianu wapnia [H4,H5] i chitozanu [H6] pod kątem właściwości użytkowych otrzymanych sorbentów,
- określenie wpływu dehydratacji alginianowego polimeru hybrydowego na drodze suszenia termicznego i liofilizacji na jego strukturę i parametry kinetyczne procesu adsorpcji As(III) i As(V) [H5],
- potwierdzenie doskonałych właściwości adsorpcyjnych polimeru hybrydowego, zawierającego odpadowe tlenki Fe-Mn w strukturze usieciowanego chitozanu (CWTR-3), w stosunku do As(III) i As(V), pozwalających na tzw. „głębokie” usuwanie nieorganicznych związków As(III) i As(V) z roztworów wodnych, a także możliwości wielokrotnej jego regeneracji [H7],
- określenie mechanizmów wiązania arsenianów(III) i (V) na powierzchni otrzymanego polimeru hybrydowego (CWTR-3) z wykorzystaniem technik spektroskopowych: spektroskopii fotoelektronów (XPS) i spektroskopii w podczerwieni (FTIR) [H7].



### 3. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

W ramach pracy doktorskiej zajmowałem się badaniami nad wykorzystaniem polimerów redoksowych jako heterogenicznych utleniaczy wspomagających usuwanie związków As(III) z roztworów wodnych. Metoda otrzymywania polimerów redoksowych, poprzez chemiczną modyfikację grup funkcyjnych handlowych wymiennicy jonowych, została opracowana wcześniej w Katedrze Technologii Chemicznej [25]. Polimery te zawierają kowalencyjnie związane z matrycą polimerową grupy *N*-halogenosulfonamidowe ( $-\text{SO}_2\text{NCINa}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NClH}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NBrNa}$ ) lub *N,N*-dichlorosulfonamidowe ( $-\text{SO}_2\text{NCl}_2$ ) o silnych właściwościach utleniających pozwalających na ilościowe przekształcenie As(III) obecnego w roztworze w As(V).

Po obronie pracy doktorskiej, w latach 2009-2012, kierowałem projektem badawczym, w ramach którego prace te były kontynuowane. Badania obejmowały również utlenianie i adsorpcję arsenu za pomocą polimerów hybrydowych, otrzymanych poprzez wytrącenie  $\text{MnO}_2$  lub tlenków żelaza w strukturze polimerów redoksowych. Istotną częścią badań, prowadzonych w ramach wspomnianego projektu, były próby otrzymania polimerów hybrydowych zawierających jednocześnie tlenki żelaza i ditlenek manganu odpowiednio rozmieszczone w matrycy polimerowej, zapewniających zarówno bardzo dobre właściwości utleniające jak i adsorpcyjne w stosunku do arsenu. Jako nośniki polimerowe zastosowane zostały makroporowate wymiennicze anionowe, kationowe, a także wspomniane polimery redoksowe z grupami *N*-chloro i *N*-bromosulfonamidowymi. W trakcie realizacji projektu nawiązałem współpracę z dr Jerzym Raczykiem z Laboratorium Gruntoznawczego i Hydrochemicznego Uniwersytetu Wrocławskiego, kontynuowaną również po zakończeniu grantu. Część przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników przedstawiona została szczegółowo w paragrafie 2.2.2.1 autoreferatu. Kontynuacją prac, już po zakończeniu wspomnianego projektu, były badania nad wykorzystaniem przemysłowego osadu z procesu odżelaziania i odmanganiania wody jako surowca do otrzymywania polimerów hybrydowych, co zostało szczegółowo omówione w części 2.2.2.2 autoreferatu. Wyniki prowadzonych prac przedstawiłem dwukrotnie, na zaproszenie organizatorów, na cyklicznej, międzynarodowej konferencji „*International Conference on Toxic Ions and Molecules (PTIM'15 i PTIM'17)*”, organizowanej w Portugalii. Prowadząc badania nad adsorpcją arsenu na odpadowych tlenkach żelaza i manganu, nawiązałem współpracę naukową z dr Piotrem Mazurem z Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego, która rozszerzyła się również na inne obszary badawcze [50].

W roku 2015 rozpocząłem współpracę z Uniwersytetem Rolniczym im Hugona Kołłątaja w Krakowie, dotyczącą procesów biosorpcji arsenu z wykorzystaniem biomasy uzyskanej z rośliny wodnej *Callitriche cophocarpa*. Roślina ta występuje powszechnie na całym świecie w rzekach o wysokiej zawartości arsenu, wykazując bardzo dużą zdolność do akumulacji tego pierwiastka. Nie przeprowadzono jednak dotychczas szczegółowych badań poznawczych dotyczących mechanizmów fitoremediacji arsenu przez *C. cophocarpa*. Adsorpcja na powierzchni ścian komórkowych (biosorpcja) jest jednym z mechanizmów zabezpieczających organizmy przed wnikaniem toksycznych substancji do wnętrza komórek. Ponieważ biosorpcja jest istotnym elementem procesu fitoremediacji, przeprowadzone przez nas wstępne badania dotyczyły określenia właściwości adsorpcyjnych wysuszonej biomasy *C. cophocarpa* w stosunku do arsenianów(III) i (V). Uzyskane wyniki, potwierdzające dużą zdolność badanej biomasy do adsorpcji obu form arsenu, zostały przedstawione w 2016 roku na międzynarodowej konferencji „*BIO 2016 - Expanding beyond the limits*”, organizowanej we Wrocławiu. Następnie, w celu kontynuacji rozpoczętych badań, zawiązane zostało przez nas konsorcjum naukowe (pomiędzy Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie (lider), Uniwersytetem Jagiellońskim w Krakowie i



Uniwersytetem Ekonomicznym we Wrocławiu) w ramach którego przygotowany i złożony został do Narodowego Centrum Nauki wniosek o finansowanie projektu badawczego (OPUS 13, ID: 372540 (NCN OPUS 2017/25/B/NZ9/00807)): "Poznanie mechanizmów bioremediacji arsenu w badaniach fizjologicznych, molekularnych i sorpcyjnych z wykorzystaniem wysoce opornych mikroorganizmów i rzęśli długoszyjkowej (*Callitriche cophocarpa*)". Projekt ten nie uzyskał jednak finansowania. W tym samym czasie współuczestniczyłem w badaniach nad wykorzystaniem biomasy *C. cophocarpa* jako taniego biosorbentu do usuwania związków chromu z roztworów wodnych. Wyniki pierwszego etapu prac (prowadzonych we współpracy m.in. z Instytutem Podstaw Inżynierii Środowiska PAN), skoncentrowanych na badaniu skuteczności i trwałości wiązania kationów  $Cr^{3+}$  na powierzchni biomasy, zostały opublikowane w roku 2018 w czasopiśmie z listy JCR [51]. Obecnie prowadzimy dalsze prace dotyczące skuteczności i mechanizmów wiązania  $Cr(VI)$  na powierzchni biomasy uzyskanej z *C. cophocarpa*. W roku 2017, w ramach współpracy z UR w Krakowie, wygłosiłem na zaproszenie dr hab. Joanny Augustynowicz, prof. UR, w Instytucie Biologii Roślin i Biotechnologii, referat zatytułowany „Arsen w wodach naturalnych – istota i źródła problemu, metody usuwania”.

Od roku 2016 współuczestniczę również w badaniach, prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu (w której pracuję), dotyczących otrzymywania polimerów hybrydowych zawierających tlenki miedzi w strukturze handlowych anionitów. Otrzymywane polimery hybrydowe, różniące się rodzajem uzyskiwanych tlenków miedzi i ich rozmieszczeniem w strukturze polimeru, wykazują bardzo zróżnicowane właściwości zapewniające szerokie możliwości aplikacyjne. Mój udział w badaniach polega głównie na wyznaczeniu charakterystyk adsorpcyjnych otrzymywanych polimerów w stosunku do nieorganicznych związków arsenu (badania w układzie wsadowym), a także określanie przydatności badanych sorbentów do długotrwałej pracy w kolumnowych układach adsorpcyjnych. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach z listy JCR [50,52,53]. Przeprowadzone badania wykazały, że polimery hybrydowe zawierające tlenki miedzi charakteryzują się mniejszą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do arsenu, w porównaniu do polimerów zawierających tlenki Fe lub Fe-Mn, ale jednocześnie zapewniają znacznie lepszą kinetykę procesu. Obecnie prowadzone są prace nad jednoczesnym wprowadzaniem do anionitów tlenków Cu i Fe, mające na celu połączenie większej szybkości procesu usuwania arsenu z pożądaną pojemnością sorpcyjną. Możliwość ta została potwierdzona w badaniach wstępnych, których wyniki przygotowywane są obecnie do opublikowania.



#### 4. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.

4.1. W ramach obowiązków dydaktycznych prowadziłem bądź prowadzę obecnie następujące rodzaje zajęć:

a) wykłady:

- Fizykochemiczne metody w ochronie środowiska,
- Podstawy technologii chemicznej,
- Technologia chemiczna nieorganiczna,

b) zajęcia projektowe:

- Podstawy projektowania inżynierskiego,

c) zajęcia laboratoryjne:

- Fizykochemiczne metody w ochronie środowiska,
- Technologia chemiczna nieorganiczna,
- Technologia chemiczna organiczna,
- Wybrane zagadnienia z technologii przemysłu chemicznego,
- Chemia nieorganiczna i fizyczna,

d) seminaria dyplomowe, w ramach których pełnię funkcję promotora prac inżynierskich na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji) Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu,

Ilość prac teoretycznych: 12

Ilość prac doświadczalnych: 6

4.2. Jestem autorem dwóch rozdziałów skryptów przeznaczonych dla studentów:

- a) „Chemiczny przerób węgla kamiennego” w skrypcie „Technologia chemiczna organiczna - wybrane zagadnienia”, red. Elżbieta Kociołek-Balawejder, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wrocław 2013
- b) „Szkło” w skrypcie „Technologia chemiczna nieorganiczna - wybrane zagadnienia”, red. Elżbieta Kociołek-Balawejder, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wrocław 2013

4.3. W ramach obowiązków organizacyjnych związanych z funkcjonowaniem Uczelni, w latach 2013-2015 uczestniczyłem w pracach rektorskiej *Komisji ds. opracowania strategii rozwoju i funkcjonowania UE we Wrocławiu*. Opracowana strategia została zatwierdzona Uchwałą Senatu UE z dnia 26.03.2015 r.

Obecnie jestem członkiem Senackiej Komisji Wydawniczej UE we Wrocławiu (kadencja 2016-2020). Od listopada 2019 uczestniczę również w pracach Rektorskiego Forum Strategicznego, którego celem jest wypracowanie dalszych kierunków rozwoju Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu.

#### 5. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej

W trakcie pracy na UE we Wrocławiu uzyskałem trzykrotnie nagrodę Rektora:

- a) 01.10.2019 - indywidualna nagroda stopnia drugiego za osiągnięcia w kształceniu kadr naukowych,
- b) 01.10.2014 - indywidualna nagroda stopnia drugiego za osiągnięcia w dziedzinie pracy naukowo-badawczej,
- c) 01.10.2012 - indywidualna nagroda stopnia pierwszego za osiągnięcia w dziedzinie pracy naukowo-badawczej.

Daniel Ociński



**Literatura**

- [1] B. Samiey, C.H. Cheng, J. Wu, Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 673–726. doi:10.3390/ma7020673.
- [2] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. SenGupta, Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 715–738. doi:10.1007/s11051-011-0715-2.
- [3] L. Cumbal, J. Greenleaf, D. Leun, A.K. SenGupta, Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *React. Funct. Polym.* 54 (2003) 167–180. doi:10.1016/S1381-5148(02)00192-X.
- [4] B. Pan, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, S. Zheng, Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 19–29. doi:10.1016/j.cej.2009.02.036.
- [5] R.C. Smith, J. Li, S. Padungthon, A.K. Sengupta, Nexus between polymer support and metal oxide nanoparticles in hybrid nanosorbent materials (HNMs) for sorption/desorption of target ligands, *Front. Environ. Sci. Eng.* 9 (2015) 929–938. doi:10.1007/s11783-015-0795-9.
- [6] N.Y. Acelas, B.D. Martin, D. López, B. Jefferson, Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media, *Chemosphere*. 119 (2015) 1353–1360. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.024.
- [7] Z. Feng, T. Sun, A novel selective hybrid cation exchanger for low-concentration ammonia nitrogen removal from natural water and secondary wastewater, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 295–302. doi:10.1016/j.cej.2015.06.052.
- [8] L. Cumbal, A.K. Sengupta, Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6508–6515. doi:10.1021/es050175e.
- [9] K. Taleb, J. Markovski, M. Milosavljević, M. Marinović-Cincović, J. Rusmirović, M. Ristić, A. Marinković, Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 66–78. doi:10.1016/j.cej.2015.04.147.
- [10] E. Kociołek-Balawejder, E. Stanisławska, I. Jacukowicz-Sobala, Synthesis and characterization of CuO-loaded macroreticular anion exchange hybrid polymer, *React. Funct. Polym.* 100 (2016) 107–115. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.010.
- [11] J. Wang, C. Chen, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 129–141. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.110.
- [12] S. Chowdhury, I.R. Chowdhury, F. Kabir, M.A.J. Mazumder, M.H. Zahir, K. Alhooshani, Alginate-based biotechnology: A review on the arsenic removal technologies and future possibilities, *J. Water Supply Res. Technol.* 68 (2019) 369–389. doi:10.2166/aqua.2019.005.
- [13] L. Huang, H. Wu, T.J. Van Der Kuip, The health effects of exposure to arsenic-contaminated drinking water: A review by global geographical distribution, *Int. J. Environ. Health Res.* 25 (2015) 432–452. doi:10.1080/09603123.2014.958139.
- [14] M.F. Naujokas, B. Anderson, H. Ahsan, H. Vasken Aposhian, J.H. Graziano, C. Thompson, W.A. Suk, The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: Update on a worldwide public health problem, *Environ. Health Perspect.* 121 (2013) 295–302. doi:10.1289/ehp.1205875.
- [15] A. Basu, D. Saha, R. Saha, A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 447–485. doi:10.1007/s11164-012-1000-4.
- [16] D.E. Giles, M. Mohapatra, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 3011–3022. doi:10.1016/j.jenvman.2011.07.018.
- [17] L. Hao, M. Liu, N. Wang, G. Li, A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents, *RSC Adv.* 8 (2018) 39545–39560. doi:10.1039/c8ra08512a.



- [18] O.M. Vatutsina, V.S. Soldatov, V.I. Sokolova, J. Johann, M. Bissen, A. Weissenbacher, A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 184–201. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.10.009.
- [19] M.J. DeMarco, A.K. SenGupta, J.E. Greenleaf, Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 37 (2003) 164–176. doi:10.1016/S0043-1354(02)00238-5.
- [20] X. Guo, Y. Du, F. Chen, H.S. Park, Y. Xie, Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide ( $\beta$ -FeOOH): EXAFS study, *J. Colloid Interf. Sci.* 314 (2007) 427–433. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.071.
- [21] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd Editio, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [22] D. Ociński, A. Ciechanowska, E. Kociołek-Balawejder, Polimery hybrydowe zawierające tlenki żelaza w usuwaniu arsenu z wód, *Przem. Chem.* 90 (2011) 526–532.
- [23] S. Sorlini, F. Gialdini, Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, *Water Res.* 44 (2010) 5653–5659. doi:10.1016/j.watres.2010.06.032.
- [24] D. Ociński, Badania nad usuwaniem arsenu z wód z wykorzystaniem *N*-halogenosulfonamidowych pochodnych kopolimerów styren/diwinylobenzen, praca doktorska, 2008.
- [25] R. Bogoczek, E. Kociołek-Balawejder, *N*-monohalogeno- and *N,N*-dihalogeno- poly/styrene-co-divinylbenzene/sulphonamides, *Polym. Commun.* 27 (1986) 286–288.
- [26] E. Kociołek-Balawejder, D. Ociński, E. Stanisławska, Oxidation of As(III) in aqueous solutions by means of macroporous redox copolymers with *N*-chlorosulfonamide pendant groups, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 794–800. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.050.
- [27] J. Hou, J. Luo, S. Song, Y. Li, Q. Li, The remarkable effect of the coexisting arsenite and arsenate species ratios on arsenic removal by manganese oxide, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 159–166. doi:10.1016/j.cej.2016.12.115.
- [28] B.A. Manning, S.E. Fendorf, B. Bostick, D.L. Suarez, Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 976–981. doi:10.1021/es0110170.
- [29] S.C. Ying, B.D. Kocar, S. Fendorf, Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 96 (2012) 294–303. doi:10.1016/j.gca.2012.07.013.
- [30] J.S. Yamani, S.M. Miller, M.L. Spaulding, J.B. Zimmerman, Enhanced arsenic removal using mixed metal oxide impregnated chitosan beads, *Water Res.* 46 (2012). doi:10.1016/j.watres.2012.06.004.
- [31] W. Zhang, C. Liu, T. Zheng, J. Ma, G. Zhang, G. Ren, L. Wang, Y. Liu, Efficient oxidation and sorption of arsenite using a novel titanium(IV)-manganese(IV) binary oxide sorbent, *J. Hazard. Mater.* 353 (2018) 410–420. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.04.034.
- [32] P. Pillewan, S. Mukherjee, T. Roychowdhury, S. Das, Removal of As ( III ) and As ( V ) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 367–375. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.008.
- [33] G. Zhang, Z. Ren, X. Zhang, J. Chen, Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions, *Water Res.* 47 (2013) 4022–4031. doi:10.1016/j.watres.2012.11.059.
- [34] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, R. Wu, Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal, *Water Res.* 41 (2007) 1921–1928. doi:10.1016/j.watres.2007.02.009.
- [35] X. Li, K. He, B. Pan, S. Zhang, L. Lu, W. Zhang, Efficient As(III) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe–Mn binary oxide: Behavior and mechanism, *Chem. Eng. J.* 193 (2012) 131–138. doi:10.1016/j.cej.2012.04.036.
- [36] H. Ma, Z. Zhu, L. Dong, Y. Qiu, J. Zhao, Removal of arsenate from aqueous solution by manganese and iron (hydr)oxides coated resin, *Separat. Sci. Technol.* 46 (2011) 130–136.
- [37] A.K. Sengupta, H. Cumbal, Luis, Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for



- selective removal of contaminating ligands from fluids, WO/2005/069825, 2005.
- [38] Q.J. Zhang, B.C. Pan, X.Q. Chen, W.M. Zhang, B.J. Pan, Q.X. Zhang, L. Lv, X.S. Zhao, Preparation of polymer-supported hydrated ferric oxide based on Donnan membrane effect and its application for arsenic removal, *Sci. China, Ser. B Chem.* 51 (2008) 379–385. doi:10.1007/s11426-007-0117-6.
- [39] E. Kociołek-Balawejder, A. Ciechanowska, D. Ociński, E. Stanisławska, Sposób otrzymywania kopolimeru hybrydowego zawierającego tlenki manganu czterowartościowego, PL 213766, 2009.
- [40] A. Ciechanowska, Badania reakcji *N*-halogenosulfonamidowych pochodnych kopolimerów styren/diwinylbenzen z kationami Fe(II) i Mn(II), Praca doktorska, 2008.
- [41] I. Jacukowicz-Sobala, D. Ociński, E. Kociołek-Balawejder, Iron and aluminium oxides containing industrial wastes as adsorbents of heavy metals: Application possibilities and limitations, *Waste Manag. Res.* 33 (2015) 612–629. doi:10.1177/0734242X15584841.
- [42] M.K. Gibbons, G.A. Gagnon, Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solids, *Water Res.* 44 (2010) 5740–5749. doi:10.1016/j.watres.2010.06.050.
- [43] O.K. Borggaard, Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties., *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 230–232. doi:10.1346/CCMN.1983.0310309.
- [44] A. Manceau, The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)<sub>6</sub> edges, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59 (1995) 3647–3653. doi:10.1016/0016-7037(95)00275-5.
- [45] A. Sigdel, J. Park, H. Kwak, P.K. Park, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 277–286. doi:10.1016/j.jiec.2016.01.005.
- [46] A.A. Qaiser, M.M. Hyland, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of polyaniline-cellulose ester composite membranes, *Mater. Sci. Forum.* 657 (2010) 35–45. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.657.35.
- [47] J. Nikić, M. Watson, A. Tubić, M.K. Isakovski, S. Maletić, E. Mohora, J. Agbaba, Arsenic removal from water using a one-pot synthesized low-cost mesoporous Fe–Mn-modified biosorbent, *J. Serbian Chem. Soc.* 84 (2019) 327–342. doi:10.2298/JSC180809099N.
- [48] J. Qi, G. Zhang, H. Li, Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead, *Bioresour. Technol.* 193 (2015) 243–249. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.102.
- [49] G. Zhang, L. Jinglin, L. Wang, X. Zhang, Polyvinyl alcohol-stabilized granular Fe–Mn binary oxide as an effective adsorbent for simultaneous removal of arsenate and arsenite, *Environ. Technol.* (2019). doi:10.1080/09593330.2019.1575479.
- [50] I. Jacukowicz-Sobala, D. Ociński, P. Mazur, E. Stanisławska, E. Kociołek-Balawejder, Evaluation of hybrid anion exchanger containing cupric oxide for As(III) removal from water, *J. Hazard. Mater.* 370 (2019) 117–125. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.07.094.
- [51] J. Kyzioł-Komosińska, J. Augustynowicz, W. Lasek, J. Czupioł, D. Ociński, *Callitriche cophocarpa* biomass as a potential low-cost biosorbent for trivalent chromium, *J. Environ. Manage.* 214 (2018) 295–304. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.010.
- [52] E. Kociołek-Balawejder, E. Stanisławska, D. Ociński, K. Winiarska, CuO and Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl loaded gel-type anion exchange hybrid polymers obtained via tetrachlorocuprate ionic form, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5668–5676. doi:10.1016/j.jece.2017.10.055.
- [53] E. Kociołek-Balawejder, E. Stanisławska, I. Jacukowicz-Sobala, D. Ociński, CuO-loaded macroreticular anion exchange hybrid polymers obtained via tetrachlorocuprate(II) ionic form, *Int. J. Polym. Sci.* (2017) Article ID 4574397. doi:10.1155/2017/4574397.