

AUTOREFERAT

dr Joanna Gościańska

*„Mezoporowate materiały węglowe o zdefiniowanych
właściwościach fizykochemicznych dedykowane procesom adsorpcji
wybranych związków organicznych z fazy ciekłej”*

Załącznik 3A

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań 2019

Spis treści

1. Dane osobowe.....	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.).....	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe.....	4
4.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.....	8
4.3.1. Wprowadzenie i cel naukowy badań.....	8
4.3.2. Uporządkowane mezoporowate węgle - synteza, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji aminokwasów.....	13
4.3.3. Mezoporowate materiały węglowe modyfikowane związkami lantanowców - otrzymywanie, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji barwników.....	17
4.3.4. Mezoporowate materiały węglowe funkcjonalizowane grupami organicznymi - otrzymywanie, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej.....	26
4.3.5. Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia.....	37
4.3.6. Cytowana literatura.....	39
5. Przebieg pracy naukowo-badawczej.....	42
6. Plan dalszych badań.....	45

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Joanna Gościańska**
Data i miejsce urodzenia: 13.03.1981, Gostyń
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Wydział Chemii, Pracownia Chemii Stosowanej,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
Stanowisko: Adiunkt
Telefon: +48 61-829-1747
e-mail: asiagosc@amu.edu.pl

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

19.06.2009 Doktor nauk chemicznych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
Tytuł pracy doktorskiej:
„Mezoporowate materiały zawierające cyrkon i niob jako nośniki dla platyny - właściwości fizykochemiczne i katalityczne”
Promotor: prof. dr hab. Maria Ziólek
Praca doktorska została wyróżniona przez recenzentów. Otrzymała również wyróżnienie do Nagrody im. Aleksandra Zamojskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

24.06.2005 Magister chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
kierunek: Chemia Ogólna
Tytuł pracy magisterskiej:
„Katalizatory platynowe na nośnikach mikro- i mezoporowatych - charakterystyka, właściwości katalityczne”
Promotor: prof. dr hab. Maria Ziólek
Praca magisterska została wyróżniona na Wydziale Chemii UAM.
Studia magisterskie ukończone z wyróżnieniem *Maxima Cum Laude*.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.10.2009 - obecnie Adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Stosowanej

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

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl dwunastu, powiązanych tematycznie, publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (*Journal Citation Reports*). Kopie prac [H1]-[H12] stanowią załącznik 5.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

„Mezoporowate materiały węglowe o zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych dedykowane procesom adsorpcji wybranych związków organicznych z fazy ciekłej”

4.2. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

[H1] **J. Goscianska**, A. Olejnik, R. Pietrzak

„Comparison of ordered mesoporous materials sorption properties towards amino acids”

Adsorption – Journal of the International Adsorption Society 19 (2013) 581-588

Liczba punktów wg listy MNiSW: 30

IF = 1,735, IF_{5-letni} = 2,398

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu jej koncepcji, zaplanowaniu i wykonaniu większości prac eksperymentalnych obejmujących: syntezę uporządkowanych mezoporowatych węgli, charakterystykę ich właściwości fizykochemicznych, przeprowadzenie testów adsorpcji L-histydyny, udziale w interpretacji i dyskusji wyników badań oraz przygotowaniu manuskryptu. Szacowany udział własny: 70%

[H2] **J. Goscianska**, A. Olejnik, R. Pietrzak

„Adsorption of L-phenylalanine on ordered mesoporous carbons prepared by hard template method”

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 347-353

Liczba punktów wg listy MNiSW: 30

IF = 3,000, IF_{5-letni} = 3,728

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie uporządkowanych mezoporowatych węgli, analizie ich właściwości fizykochemicznych, przeprowadzeniu testów adsorpcji L-fenylalaniny, udziale w dyskusji wyników badań oraz przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny: 70%

- [H3] **J. Goscińska**, M. Marciniak, R. Pietrzak
„Mesoporous carbons modified with lanthanum(III) chloride for methyl orange adsorption”
Chemical Engineering Journal 247 (2014) 258-264
Liczba punktów wg listy MNiSW: 40
IF = 4,321, IF_{5-letni} = 6,496
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu jej koncepcji, modyfikacji mezoporowatych węgla chlorkiem lantanu(III), charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych, przeprowadzeniu większości testów adsorpcji oranżu metylowego, interpretacji wyników badań oraz przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.
Szacowany udział własny: 80%
-
- [H4] **J. Goscińska**, M. Ptaszkowska, R. Pietrzak
„Equilibrium and kinetic studies of chromotrope 2R adsorption onto ordered mesoporous carbons modified with lanthanum”
Chemical Engineering Journal 270 (2015) 140-149
Liczba punktów wg listy MNiSW: 45
IF = 5,310, IF_{5-letni} = 6,496
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, modyfikacji mezoporowatych węgla o strukturze regularnej i heksagonalnej chlorkiem lantanu(III), analizie ich właściwości fizykochemicznych, przeprowadzeniu większości testów adsorpcji chromotropu 2R, wyznaczeniu parametrów izoterm Langmuira i Freundlicha, interpretacji wyników badań, przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.
Szacowany udział własny: 75%
-
- [H5] **J. Goscińska***, F. Ciesielczyk
„Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye”
Microporous and Mesoporous Materials 280 (2019) 7-19
Liczba punktów wg listy MNiSW: 35
IF = 3,649, IF_{5-letni} = 3,538
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu i wykonaniu większości prac eksperymentalnych obejmujących: syntezę mezoporowatego węgla, jego modyfikację 3-aminopropylotrietoksylanem i chlorkiem lantanu(III), przeprowadzenie testów adsorpcji/desorpcji tartrazyny, analizie wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny: 90%
-
- [H6] **J. Goscińska***, M. Marciniak, R. Pietrzak
„Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal”
Separation and Purification Technology 154 (2015) 236-245
Liczba punktów wg listy MNiSW: 40

IF = 3,299, IF_{5-letni} = 4,202

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, modyfikacji mezoporowatych węgla chlorkiem ceru(III), charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych, przeprowadzeniu większości testów adsorpcji tartrazyny oraz żółcieni pomarańczowej FCF, analizie wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny: 80%

[H7] **J. Goscińska***, A. Olejnik, I. Nowak, M. Marciniak, R. Pietrzak

„Stability analysis of functionalized mesoporous carbon materials in aqueous solution”

Chemical Engineering Journal 290 (2016) 209-219

Liczba punktów wg listy MNiSW: 45

IF = 6,216, IF_{5-letni} = 6,496

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu eksperymentów, syntezie mezoporowatych węgla metodami twardego i miękkiego odwzorowania, charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych, wykonaniu części testów stabilności dyspersji materiałów w roztworach wodnych, udziale w interpretacji i dyskusji wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.

Szacowany udział własny: 55%

[H8] **J. Goscińska***, M. Marciniak, R. Pietrzak

„The effect of surface modification of mesoporous carbons on Auramine-O dye removal from water”

Adsorption – Journal of the International Adsorption Society 22 (2016) 531-540

Liczba punktów wg listy MNiSW: 25

IF = 2,074, IF_{5-letni} = 2,398

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie mezoporowatych węgla, przeprowadzeniu części testów adsorpcji auraminy-O, interpretacji wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny: 60%

[H9] **J. Goscińska***, N.A. Fathy, R.M.M. Aboelenin

„Adsorption of solophenyl red 3BL polyazo dye onto amine-functionalized mesoporous carbons”

Journal of Colloid and Interface Science 505 (2017) 593-604

Liczba punktów wg listy MNiSW: 30

IF = 5,091, IF_{5-letni} = 4,281

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie mezoporowatych węgla modyfikowanych aminami, przeprowadzeniu części testów adsorpcyjnych, interpretacji wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny: 70%

- [H10] **J. Goscińska***, A. Olejnik, W. Franus
„Multiple light scattering as a method to determine the dispersion stability of amino-functionalized mesoporous carbon”
Journal of Molecular Liquids 278 (2019) 1-4
Liczba punktów wg listy MNiSW: 30
IF = 4,513, IF_{5-letni} = 3,929
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu jej koncepcji oraz zaplanowaniu przebiegu eksperymentów, otrzymaniu i modyfikacji mezoporowatych węgli, analizie ich właściwości fizykochemicznych, udziale w interpretacji wyników badań, a także przygotowaniu części manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny: 75%
-
- [H11] **J. Goscińska***, A. Olejnik
„Dispersion stability of the aminosilane-grafted mesoporous carbons in different solvents”
Microporous and Mesoporous Materials 265 (2018) 149-161
Liczba punktów wg listy MNiSW: 35
IF = 3,649, IF_{5-letni} = 3,538
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz planu eksperymentów, syntezie i modyfikacji mezoporowatych węgli, szczegółowej charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych, wykonaniu testów stabilności dyspersji materiałów w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych, udziale w interpretacji wyników badań, a także przygotowaniu części manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny: 80%
-
- [H12] **J. Goscińska***, A. Olejnik
„Removal of 2,4-D herbicide from aqueous solution by aminosilane-grafted mesoporous carbons”
Adsorption – Journal of the International Adsorption Society (2019), publikacja przyjęta do druku: DOI: 10.1007/s10450-019-00015-7
Liczba punktów wg listy MNiSW: 30
IF = 1,829, IF_{5-letni} = 2,398
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i modyfikacji mezoporowatych węgli, charakterystyce ich właściwości fizykochemicznych, wykonaniu testów adsorpcyjnych i desorpcyjnych, wyznaczeniu parametrów izoterm Langmuira i Freundlicha, analizie wyników badań, a także przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny: 90%
-

* Autor korespondencyjny

Punkty ministerialne oraz Impact Factor (IF) podano z roku opublikowania prac, z kolei 5-letni Impact Factor (IF_{5-letni}) przedstawiono z roku 2017.

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie wymienionych prac stanowią załącznik 6.

Podsumowanie dorobku naukowego:

Łączna liczba publikacji: **95**

Liczba publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (*Journal Citation Reports*): **54** (w tym **47** po doktoracie)

Całkowita liczba cytowań wszystkich publikacji według bazy Web of Science (z dnia 19.03.2019): **528**

Liczba cytowań wszystkich publikacji z wyłączeniem autocytowań według bazy Web of Science (z dnia 19.03.2019): **431**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: **14**

Sumaryczny IF/IF_{5-letni} dla publikacji **[H1]-[H12]** wchodzących w skład cyklu: **44,686/49,898**

Średni IF/IF_{5-letni} dla publikacji **[H1]-[H12]** wchodzących w skład cyklu: **3,724/4,158**

Sumaryczna liczba punktów MNiSW dla publikacji **[H1]-[H12]** wchodzących w skład cyklu: **415**

Średnia liczba punktów MNiSW dla publikacji **[H1]-[H12]** wchodzących w skład cyklu: **34,583**

Średni udział autora: **74,58%**

Łączna liczba cytowań publikacji wchodzących w skład cyklu według bazy Web of Science: **194**

4.3. Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna zatytułowana: „Mezoporowate materiały węglowe o zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych dedykowane procesom adsorpcji wybranych związków organicznych z fazy ciekłej” obejmuje cykl dwunastu publikacji naukowych oznaczonych symbolami **[H1]-[H12]**. Prace **[H1]** i **[H2]** dotyczą uporządkowanych mezoporowatych węgla otrzymanych metodą twardego odwzorowania przy użyciu różniących się strukturami krzemionek jako matryc stałych oraz dwóch prekursorów węglowych: alkoholu furfurylowego i sacharozy. Zostały one szczegółowo scharakteryzowane oraz zastosowane w adsorpcji aminokwasów - L-feniloalaniny i L-histydyny. Kolejne artykuły **[H3]-[H6]** związane są z modyfikacją materiałów węglowych chlorkami lantanu(III) i ceru(III) oraz ich wykorzystaniu w procesach usuwania barwników syntetycznych z roztworów wodnych. Tego typu adsorbenty zostały zsyntetyzowane po raz pierwszy. W publikacjach **[H7]-[H12]** zaprezentowano otrzymywanie mezoporowatych węgla funkcjonalizowanych grupami organicznymi zawierającymi tlen i/lub azot. Określono wpływ modyfikacji materiałów na ich właściwości kwasowo-zasadowe oraz zdolności sorpcyjne wobec zanieczyszczeń ciekłych. Dodatkowo scharakteryzowano stabilność ich dyspersji w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych.

Poniższe opracowanie stanowi tylko zwięzły opis przeprowadzonych badań naukowych z uwzględnieniem najważniejszych osiągnięć. Wszystkie szczegóły dotyczące procedur otrzymywania i modyfikacji mezoporowatych węgla, ich właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych wraz z danymi liczbowymi, rysunkami i tabelami zawarte są w załączonych publikacjach.

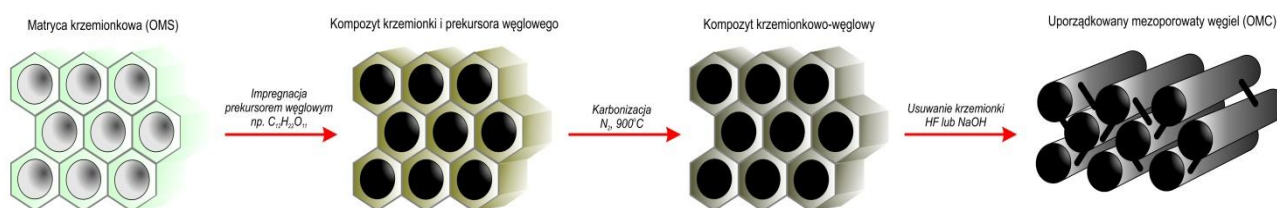
4.3.1. Wprowadzenie i cel naukowy badań

W dzisiejszych czasach wiele prac badawczych poświęca się syntezie nowych adsorbentów węglowych o szerokim potencjale aplikacyjnym, które charakteryzują się ściśle określonymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym przede wszystkim rozwiniętą strukturą porowatą, wysoką stabilnością termiczną, aktywnością powierzchniową oraz wytrzymałością mechaniczną. Mogą być one stosowane w procesach oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych, magazynowaniu

energii czy farmacji. Opracowanie nowych materiałów, które będą konkurować z obecnie wykorzystywanymi, wymaga bardzo często niekonwencjonalnego podejścia oraz użycia innowacyjnych metod syntezy, modyfikacji i analizy. Warto zaznaczyć, że zastosowanie nowoczesnych technologii w różnych gałęziach gospodarki stwarza również potrzebę udoskonalenia właściwości znanych powszechnie adsorbentów, co stanowi ogromne wyzwanie dla współczesnej chemii materiałowej.

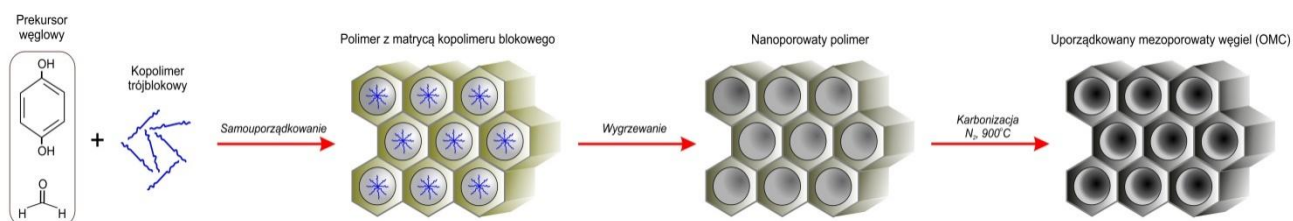
Do szerokiej gamy porowatych materiałów węglowych należą: węgle aktywne, nanorurki węglowe, kserożele węglowe, aktywowane włókna węglowe oraz uporządkowane mezoporowate węgle. Od lat w kręgu zainteresowań wielu naukowców z całego świata są węgle aktywne otrzymywane z różnorodnych prekursorów pochodzenia organicznego np. drewna, torfu, ligniny, celulozy, pestek owoców, łupin orzechów, a także węgla kopalnych (poczynając od węgla brunatnych, a na antracytach kończąc) [1-5]. Jest to spowodowane niskim kosztem ich produkcji, bogatą bazą surowcową oraz szeregiem zalet takich jak: dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, wysoka wytrzymałość mechaniczna, duża odporność chemiczna, łatwość degradacji zużytego materiału oraz dobre właściwości jonowymienne. Jednakże ze względu na przewagę mikroporów (< 2 nm) w strukturze węgla aktywnych, ich zastosowanie w procesach adsorpcji cząsteczek związków organicznych o dużych rozmiarach, jest ograniczone.

W związku z tym alternatywą dla tego typu adsorbentów mogą być uporządkowane mezoporowate węgle, zawierające pory o wielkości mieszczącej się w przedziale od 2 do 50 nm, tworzące dwu- lub trójwymiarową sieć. Ich otrzymywanie, modyfikacja, charakterystyka fizykochemiczna i zastosowanie w adsorpcji aminokwasów (L-fenylalaniny, L-histydyny) oraz wybranych zanieczyszczeń (barwników syntetycznych, herbicydów) z fazy ciekłej były celem naukowym badań przedstawionych w ramach rozprawy habilitacyjnej. W procesie syntezy mezoporowatych węgli istnieje możliwość kontrolowania zarówno rozmiaru powstających porów i ich objętości, jak również powierzchni właściwej. Można je otrzymywać metodami twardego i miękkiego odwzorowania, dzięki którym uzyskuje się materiały o wysoce uporządkowanej strukturze [6-11]. W pierwszej z metod syntezy mezoporowatych węgli początkowo jako matryce stałe stosowano różnorodne nieorganiczne materiały porowate takie jak: membrany z tlenku glinu, zeolity lub koloidalne kryształy krzemionkowe [10]. Jednakże w ostatnich latach najczęściej wykorzystuje się w tym celu uporządkowane mezoporowate krzemionki (OMS - z ang. *ordered mesoporous silica*). Synteza z ich udziałem przebiega wieloetapowo (rys. 1). W pierwszej kolejności przeprowadza się dwukrotną impregnację matryc stałych prekursorem węglowym, który polimeryzuje na ich powierzchni. Następnie otrzymane kompozyty krzemionkowo-węglowe poddaje się karbonizacji w atmosferze beztlenowej i wysokiej temperaturze, po której usuwa się matryce poprzez wymywanie wodno-etanolowym roztworem wodorotlenku sodu lub roztworem kwasu fluorowodorowego [7,8]. Zsyntetyzowane w ten sposób węgle (OMC - z ang. *ordered mesoporous carbon*) są odwrotną repliką wyjściowych sił molekularnych OMS.



Rys. 1. Schemat syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla metodą twardego odwzorowania [10].

W przypadku bezpośredniej syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli zwanej miękkim odwzorowaniem nie stosuje się nieorganicznych matryc stałych [9-11]. Metoda ta polega na tworzeniu uporządkowanego nanokompozytu w wyniku organiczno-organicznym oddziaływań cząsteczek kopolimeru blokowego (miękkiej matrycy) i polimerowych prekursorów węglowych (najczęściej żywic fenolowych), który następnie poddaje się wygrzewaniu. Proces ten prowadzi do termicznego rozkładu niestabilnych cząsteczek kopolimeru i sieciowania żywic fenolowych na drodze polikondensacji [9]. Dalsze wygrzewanie w wysokiej temperaturze i atmosferze beztlenowej powoduje karbonizację żywic, w wyniku czego otrzymuje się węgiel o uporządkowanej strukturze mezoporowatej (rys. 2). Dobór zarówno prekursora węglowego, jak i kopolimeru blokowego, ich stosunek, temperatura karbonizacji są zmiennymi, które mają bezpośredni wpływ na właściwości otrzymywanego materiału. W związku ze zmniejszeniem liczby etapów syntezy OMC metodą miękkiego odwzorowania, termodegradacją matrycy polimerowej oraz stosowaniem odczynników bardziej przyjaznych środowisku jej koszt jest stosunkowo niski, a możliwości realizacji, również w warunkach przemysłowych, wzrastają [9,10].



Rys. 2. Schemat syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla metodą miękkiego odwzorowania [10].

Uporządkowane mezoporowate węgle są interesującymi materiałami, ponieważ charakteryzują się rozwiniętą strukturą porowatą, dużą powierzchnią właściwą, stabilnością termiczną, przewodnictwem elektrycznym, biokompatybilnością oraz biernością chemiczną. Ich właściwości zależą przede wszystkim od zastosowanej metody syntezy, prekursorów węglowych, matrycy, warunków prowadzenia procesu karbonizacji, a także od rodzaju struktury, objętości i wielkości porów [10,11].

Ze względu na dość ubogą chemię powierzchni mezoporowate węgle wymagają często wstępnej modyfikacji. Z punktu widzenia ich zastosowania w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych bardzo ważna jest obecność w ich strukturze organicznych grup funkcyjnych, jonów metali, nanocząstek metali, tlenków metali lub soli, które wpływają zarówno na aktywność, jak również charakter kwasowo-zasadowy i hydrofobowo-hydrofilowy materiałów [10,11]. W związku z tym w ostatnich latach poświęcono wiele uwagi na znalezienie skutecznych metod modyfikacji mezoporowatych węgli. Wprowadzanie nanocząstek metali, tlenków metali lub soli może odbywać się na etapie syntezy materiałów metodami twardego i miękkiego odwzorowania lub też w procesie obróbki posyntezy. Warto zaznaczyć, że przed rozpoczęciem badań będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej w literaturze opisano szczegółowo otrzymywanie OMC zawierających m.in. nanocząstki niklu [12], srebra [13], złota [14], platyny [15], tlenek żelaza(III) [16], tlenek glinu [17], krzemionkę [17] czy tlenek tytanu(IV) [18]. **Stąd też w celu wprowadzenia elementów nowości do podjętej tematyki, w ramach prac eksperymentalnych zaplanowano modyfikację uporządkowanych mezoporowatych węgli związkami lantanu i ceru. Podstawą wyboru takich modyfikatorów były ich unikalne właściwości fizykochemiczne, a w szczególności nietoksyczność i duże powinowactwo do różnego typu zanieczyszczeń.** Materiały zawierające jony lantanu mogą być szeroko stosowane w procesach

adsorpcyjnych związanych z oczyszczaniem wody i powietrza. Dotychczas mezoporowate krzemionki, aktywowane włókna węglowe i popioły lotne modyfikowane solami lantanu wykorzystano do usuwania jonów fosforanowych(V), arsenianowych(V) i barwników z roztworów wodnych [19-22]. Badania wykazały, że wprowadzenie jonów La^{3+} do struktury mezoporowatych materiałów zwiększa ich trwałość oraz stabilność termiczną [23]. Ponadto dzięki obecności orbitali f jony lantanu wykazują zdolność do tworzenia kompleksów z zasadami Lewisa (np. alkoholami, aminami, tiolami). Biorąc pod uwagę powyższe doniesienia naukowe stwierdzono, że uporządkowane mezoporowate węgle o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej modyfikowane jonami lantanu będą mogły być szeroko stosowane jako skuteczne adsorbenty związków organicznych o dużych rozmiarach, które zanieczyszczają środowisko wodne. Ważnym i interesującym punktem podjętych badań było otrzymanie materiałów węglowych impregnowanych chlorkiem ceru(III). Wcześniejszy przegląd literatury wykazał, że adsorbenty zawierające jony ceru w swojej strukturze lub bazujące na tlenku ceru są stosunkowo tanie, przyjazne środowisku oraz stabilne [24,25]. Ponadto posiadają duże powinowactwo do zanieczyszczeń występujących w formie anionowej. Wpływają na ich dezaktywację i ograniczają transport przez wody gruntowe. Materiały zawierające cer były dotychczas stosowane w procesach adsorpcji antybiotyków, fluorków, chlorowanych związków organicznych, fosforanów(V) oraz arsenianów(V) [26-29].

Uporządkowane mezoporowate węgle mogą być również z powodzeniem funkcjonalizowane różnymi grupami organicznymi, które znacząco zmieniają ich hydrofobowy charakter na bardziej hydrofilowy oraz wpływają na ich właściwości kwasowo-zasadowe i aktywność powierzchniową. Jest to niezwykle ważne w kontekście zastosowania tego typu materiałów w procesach adsorpcyjnych. **Do tego nurtu badań nawiązuje kolejna część rozprawy habilitacyjnej mająca na celu modyfikacje węgla prowadzące do generowania na ich powierzchni organicznych grup funkcyjnych zawierających tlen i azot.** Utlenianie jest najskuteczniejszą i najczęściej stosowaną metodą funkcjonalizacji materiałów węglowych, która prowadzi do uzyskania przede wszystkim powierzchniowych grup karboksylowych, hydroksylowych, laktonowych, karbonylowych czy eterowych. Ilość oraz rodzaj ugrupowań tlenowych zależy w znacznym stopniu od użytego utleniacza i warunków modyfikacji (czasu, temperatury). Stosowane do funkcjonalizacji czynniki utleniające można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej zalicza się utleniacze gazowe takie jak: tlen, ozon, dwutlenek węgla, para wodna. Proces modyfikacji przy ich zastosowaniu prowadzi się w temperaturach powyżej $700^{\circ}C$, a powstające na powierzchni kompleksy tlenowe są niestabilne i rozkładają się w wysokiej temperaturze [30]. Do drugiej grupy utleniaczy należą roztwory zawierające substancje utleniające np. kwas azotowy(V), kwas chlorowy(VII), nadsiarczan amonu, nadtlenuk wodoru. Utlenianie w fazie ciekłej jest prowadzone zazwyczaj w temperaturach $20-150^{\circ}C$ [30-33]. Kwas azotowy(V) jest bardzo często stosowanym utleniaczem, jednakże może prowadzić do znacznego obniżenia powierzchni właściwej węgla, zmniejszenia uporządkowania ich mezoporowatej struktury już w temperaturze około $80^{\circ}C$, a także generowania toksycznych tlenków azotu w trakcie procesu funkcjonalizacji. Nadtlenuk wodoru jest rzadko stosowany w celu generowania ugrupowań tlenowych. Powodem tego jest jego toksyczność oraz zbyt wysoka ingerencja w węglową strukturę, powodująca degradację materiału [30]. Najbardziej łagodnym utleniaczem jest nadsiarczan amonu, który nie zaburza uporządkowania struktury mezoporowatej węgla i to właśnie jego kwasowy roztwór został zastosowany do modyfikacji materiałów w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej. Materiały węglowe, charakteryzujące się stosunkowo dużą hydrofobowością, poddane procesowi utleniania, znacznie poprawiają swoje właściwości adsorpcyjne względem estrów, amin, barwników oraz jonów metali ciężkich [30-32]. Warto zaznaczyć, że utlenianie

jest najczęściej pierwszym etapem dalszej modyfikacji węgla mającej na celu wprowadzenie innych, finalnych grup funkcyjnych (m.in. aminowych). Zarówno rodzaj i natura zastosowanych do funkcjonalizacji grup organicznych, jak również ich rozmieszczenie mają wpływ na aktywność powierzchniową węgla, stabilność ich dyspersji w różnych rozpuszczalnikach oraz na dostępność ich struktury porowatej dla określonych molekuł. **W ramach podjętych badań mezoporowate węgle modyfikowano również etyloaminą, etylenodiaminą, dietylenotriaminą, trietylenotetraminą, tetraetylenopentaminą oraz 3-aminopropylotrietoksylanem. Ich celem było wygenerowanie na powierzchni materiałów centrów zasadowych, które charakteryzują się wysokim powinowactwem do związków organicznych o charakterze kwasowym.**

Mezoporowate węgle będące przedmiotem postępowania habilitacyjnego dedykowane były procesom adsorpcji wybranych zanieczyszczeń z fazy ciekłej (barwników kwasowych i zasadowych, herbicydów) oraz związków biologicznie czynnych (aminokwasów: L-histydyny, L-feniloalaniny). Ciągły wzrost liczby ludności na świecie, urbanizacja oraz intensywny rozwój przemysłu powodują zwiększenie masy ścieków, które odprowadzane są do jezior oraz rzek i przyczyniają się do znacznego zanieczyszczenia wód. W związku z tym regulacje prawne dotyczące dopuszczalnego poziomu szkodliwych substancji zawartych w ściekach ulegają nieustannym zmianom, a sankcje dotyczące ich przekroczenia - zaostrzeniu. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu (zapobiegającym wytwarzaniu substancji niebezpiecznych dla środowiska) jest zmiana parametrów procesów przemysłowych poprzez wprowadzanie tzw. „czystych technologii”. Drugie z proponowanych rozwiązań obejmuje oczyszczanie ścieków metodami adsorpcyjnymi, absorpcyjnymi, czy też katalitycznymi. Usuwanie zanieczyszczeń metodami adsorpcyjnymi jest tematem ogromnej ilości badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie. Istotny postęp w tej dziedzinie związany jest z otrzymywaniem nowoczesnych materiałów porowatych charakteryzujących się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą porowatością, mechaniczną wytrzymałością oraz termiczną stabilnością. Zastosowanie mezoporowatych węgli jako adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej doskonale wpisuje się w ten nurt badań. Z drugiej strony materiały te mogą stanowić stabilne, biokompatybilne i selektywne nośniki dla związków biologicznie czynnych. Ich różnorodność strukturalna, stosunkowo łatwa synteza oraz duża zdolność inkorporacji to niewątpliwe zalety wyróżniające je spośród dotąd poznanych nanonośników (krzemionek, nanocząstek MOF). Poza tym mogą one zapewnić dobrą dyspersję związków biologicznie czynnych.

Zebrane w monotematycznym cyklu publikacji zagadnienia z zakresu otrzymywania, modyfikacji, charakterystyki fizykochemicznej oraz zastosowania mezoporowatych adsorbentów węglowych są niezwykle istotne dla rozwoju uprawianej dziedziny naukowej i w końcowym efekcie mogą przyczynić się do poznania mechanizmów adsorpcji wielu toksycznych substancji zanieczyszczających zbiorniki wodne oraz związków biologicznie czynnych. Optymalizacja parametrów procesów adsorpcyjnych takich jak: temperatura, czas kontaktu reagentów, pH i stężenie roztworów adsorbentu, wiąże się z możliwością ich przeniesienia ze skali laboratoryjnej na skalę przemysłową. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że badania przedstawione w cyklu habilitacyjnym mają interdyscyplinarny charakter i stanowią bardzo ważne uzupełnienie doniesień literaturowych dotyczących mezoporowatych materiałów węglowych o szerokim potencjale aplikacyjnym.

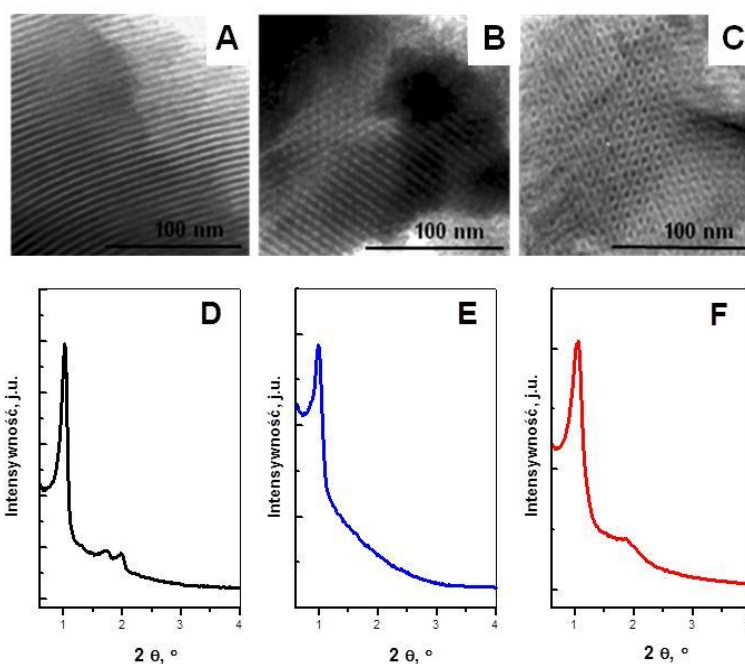
4.3.2. Uporządkowane mezoporowate węgle - synteza, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji aminokwasów

Początkowe badania prowadzone w ramach rozprawy habilitacyjnej koncentrowały się na syntezie tradycyjnej czystych uporządkowanych mezoporowatych węgli przy użyciu różnych prekursorów węglowych i matryc stałych oraz ocenie ich zdolności sorpcyjnych względem dwóch aminokwasów – L-fenylalaniny i L-histydyny. Zostały one przedstawione w pracach [H1] i [H2]. Jak już wcześniej wspomniano właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne materiałów węglowych w dużej mierze zależą od zastosowanej metody otrzymywania, prekursorów węglowych, matryc, a także warunków prowadzenia procesu karbonizacji. W związku z tym optymalizacja parametrów preparatyki jest niezwykle ważna i powinna być poprzedzona szczegółową ich analizą.

W publikacji [H1] opisano mezoporowate węgle zsyntetyzowane z wykorzystaniem trzech różniących się parametrami strukturalnymi i teksturalnymi uporządkowanych krzemionek typu SBA-15 (z ang. *Santa Barbara Amorphous No. 15*), SBA-16 (z ang. *Santa Barbara Amorphous No. 16*) i KIT-6 (z ang. *Korea Advanced Institute of Science and Technology No. 6*) jako matryc nieorganicznych oraz alkoholu furfurylowego jako prekursora węglowego. Materiał SBA-15 posiada heksagonalnie uporządkowane cylindryczne mezopory (symetria $p6mm$), które są połączone nieregularnymi mikroporami [34]. Krzemionka typu SBA-16 charakteryzuje się trójwymiarową strukturą regularną ($Im3m$), złożoną z porów o budowie klatek (4-8 nm), zespolonych ze sobą za pomocą szczelin o średnicach < 3 nm [35]. Z kolei KIT-6 również o strukturze regularnej ($Ia3d$) wyróżnia się układem rozgałęzionych i dodatkowo wzajemnie przepiętanych nanoprętów lub nanorurek [36]. Wymienione matryce stałe otrzymano metodą hydrotermalną, przy czym w przypadku materiałów typu SBA-15 i KIT-6 funkcję templaty pełnił kopolimer trójblokowy Pluronic P123 (PEO_{20} - PPO_{70} - PEO_{20}), natomiast dla krzemionki SBA-16 zastosowano mieszaninę kopolimerów – Pluronic P123 i Pluronic F127 (PEO_{106} PPO_{70} PEO_{106}). Źródło krzemu stanowił ortokrzemian tetraetylu. Synteza polegała na kontrolowanej hydrolizie i kondensacji prekursora krzemu w obecności trójblokowych kopolimerów zdolnych do utworzenia uporządkowanych faz. Po zakończeniu procesu zol-żel cząsteczki kopolimerów trójblokowych usuwane były w procesie kalcynacji.

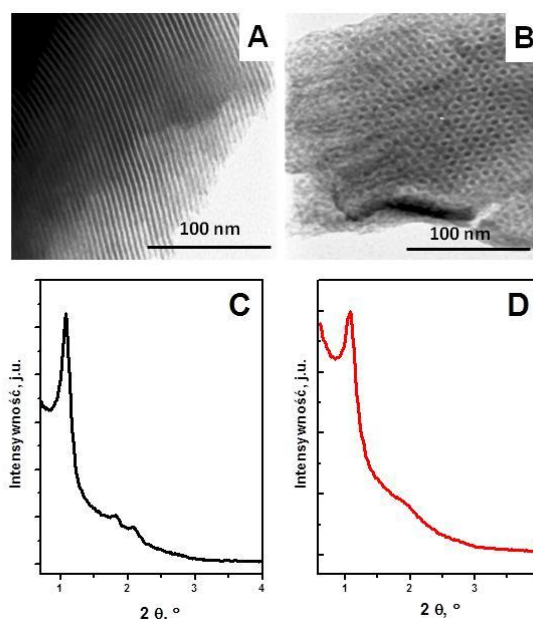
W celu otrzymania mezoporowatych węgli pory krzemionek wypełniono dwukrotnie alkoholem furfurylowym. Po każdej z impregnacji materiały wygrzewano przez 1 h w temperaturze $100^{\circ}C$ i 2 h w $350^{\circ}C$. Następnie przeprowadzono proces karbonizacji w temperaturze $900^{\circ}C$ i atmosferze argonu trwający 8 godzin. W ostatnim etapie matryce stałe wymywano roztworem kwasu fluorowodorowego.

Zastosowane w pracy [H1] warunki syntezy pozwoliły uzyskać uporządkowane mezoporowate węgle będące odwrotnymi replikami matryc krzemionkowych. Wykazano, że użycie materiału KIT-6 jako matrycy nieorganicznej prowadzi do otrzymania węgla o najbardziej rozwiniętej strukturze porowatej. Charakteryzuje się on największą powierzchnią właściwą oraz objętością porów spośród wszystkich otrzymanych materiałów. Próbkę zsyntetyzowaną z wykorzystaniem matryc typu SBA-16 i SBA-15 posiadają porównywalne wartości tych dwóch parametrów teksturalnych, mimo że różnią się rodzajem struktury mezoporowatej. Średnica porów otrzymanych węgli zmienia się w szeregu C_{KIT-6} (4,13 nm) $>$ C_{SBA-16} (3,62 nm) $>$ C_{SBA-15} (3,29 nm). Profile XRD w zakresie niskokątowym oraz obrazy uzyskane przy zastosowaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdziły występowanie mezoporowatej struktury heksagonalnej w przypadku węgla C_{SBA-15} (grupa przestrzenna $p6mm$) oraz regularnej dla materiałów C_{SBA-16} (grupa przestrzenna $Im3m$) i C_{KIT-6} (grupa przestrzenna $Ia3d$) - rys. 3.



Rys. 3. Obrazy uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz dyfraktogramy w zakresie niskokątowym materiałów węglowych o strukturze heksagonalnej C_{SBA-15} (A, D) i regularnej C_{SBA-16} (B, E), C_{KIT-6} (C, F), otrzymanych przy użyciu alkoholu furfurylowego jako prekursora węglowego - na podstawie pracy [H1].

W pracy [H2] przedstawiono właściwości fizykochemiczne mezoporowatych węgli otrzymanych metodą twardego odwzorowania przy użyciu sacharozy jako prekursora węglowego oraz uporządkowanych krzemionek typu SBA-15 oraz KIT-6 jako matryc stałych. W pierwszym etapie syntezy węgli, krzemionki poddano dwukrotnej impregnacji roztworem disacharydu zawierającym kwas siarkowy(VI), który pełnił rolę katalizatora karbonizacji. Wstępną obróbkę termiczną uzyskanych kompozytów prowadzono kolejno w temperaturze 100 i 160°C przez 6 h. Następnie wykonano karbonizację w 900°C (6 h) w atmosferze argonu, po której fazę nieorganiczną usuwano za pomocą roztworu kwasu fluorowodorowego. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgli mezoporowatych zostały porównane z krzemionkami, które stanowiły matryce nieorganiczne. Odnotowano, że węgle cechują się bardziej rozwiniętymi powierzchniami właściwymi i większymi objętościami porów niż matryce SBA-15 i KIT-6. Zastosowanie jako prekursora węglowego sacharozy prowadzi do otrzymania materiałów węglowych, które oprócz mezoporów zawierają w swojej strukturze również mikropory zlokalizowane w ścianach. Posiadają one również mniejsze średnie średnice porów w stosunku do krzemionek. Zsyntetyzowane adsorbenty węglowe charakteryzują się wysoce uporządkowaną strukturą mezoporowatą, co potwierdziły obrazy uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz profile XRD w zakresie niskokątowym (rys. 4). Porównując je z węglami zsyntetyzowanymi przy użyciu alkoholu furfurylowego [H1] stwierdzono, że posiadają one większe powierzchnie właściwe, co jest szczególnie widoczne w przypadku materiałów o trójwymiarowej strukturze regularnej. W związku z tym w badaniach przedstawionych w kolejnych pracach [H3]-[H12] skoncentrowano się na modyfikacjach węgli otrzymanych z wykorzystaniem sacharozy jako prekursora węglowego.



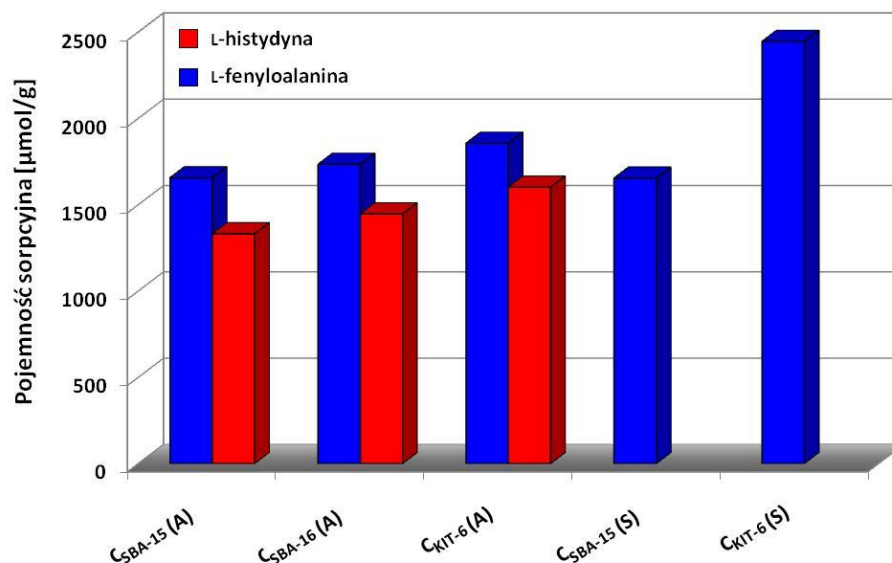
Rys. 4. Obrazy uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz dyfraktogramy w zakresie niskokątowym materiałów węglowych o strukturze heksagonalnej (A, C) i regularnej (B, D), otrzymanych przy użyciu sacharozę jako prekursora węglowego - na podstawie pracy [H2].

W ramach badań przedstawionych w publikacjach [H1] i [H2], uporządkowane mezoporowate materiały węglowe, zsyntetyzowane przy użyciu różnych prekursorów węglowych, zastosowano w procesach adsorpcji L-fenylalaniny oraz L-histydyny. Aminokwasy stanowią bardzo ważną grupę związków organicznych, które znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, paszowym, w produkcji farmaceutycznych preparatów dermatologicznych i kosmetyków oraz jako surowce do syntez chemicznych. Ich adsorpcja na powierzchni różnych materiałów porowatych może przyczynić się do zrozumienia mechanizmów adsorpcji większych molekuł np. peptydów czy enzymów. Ponadto proces ten ma kluczowe znaczenie w biotechnologii, ponieważ dobrze uporządkowane warstwy aminokwasów mogą stanowić nowej generacji złoża reaktorów wykorzystywanych w katalizie oraz być zastosowane w diagnostyce różnych chorób [37]. Dotychczas aminokwasy adsorbowano na powierzchni hydroksyapatytu [38], zeolitów [39], żelu krzemionkowym [40], krzemionce modyfikowanej fosforanem(V) cyrkonu [41] czy aerożelach węglowych [42]. Jednakże ze względu na małą objętość i dostępność porów wymienionych materiałów, ich zastosowanie w adsorpcji tych związków jest ograniczone. Alternatywą dla tych adsorbentów mogą być materiały węglowe. Vinu i wsp. [37] przedstawili możliwości wykorzystania mezoporowatego węgla o strukturze heksagonalnej w procesie adsorpcji L-histydyny z fazy ciekłej. Charakteryzował się on znacznie wyższą pojemnością sorpcyjną względem aminokwasu w porównaniu z pojemnościami sorpcyjnymi komercyjnego węgla aktywnego i matrycy krzemionkowej. Praca Vinu i wsp. [37] stała się punktem wyjścia do przeprowadzenia bardziej szczegółowych eksperymentów koncentrujących się na wykorzystaniu czystych materiałów węglowych w adsorpcji aminokwasów.

Całkowitą nowością badań podjętych w ramach rozprawy habilitacyjnej było zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych węgli, zsyntetyzowanych przy użyciu alkoholu furfurylowego jako prekursora węglowego, w procesie adsorpcji L-fenylalaniny i L-histydyny oraz określenie wpływu rodzaju struktury porowatej adsorbentów na ich pojemności sorpcyjne [H1]. Ponadto oceniono również

wydajność procesów adsorpcji L-feniloalaniny na powierzchni materiałów węglowych o strukturze regularnej i heksagonalnej, otrzymanych z wykorzystaniem sacharozy jako źródła węgla [H2].

W wyniku analizy zależności ilości zaadsorbowanych aminokwasów na powierzchni mezoporowatych węgli od czasu ich kontaktu ustalono, że stan równowagi między adsorbentem i adsorbentem zostaje osiągnięty w ciągu 24 godzin. Wykazano, że pojemności sorpcyjne materiałów otrzymanych metodą twardego odwzorowania przy zastosowaniu alkoholu furfurylowego lub sacharozy jako prekursorów węglowych rosną wraz ze wzrostem początkowych stężeń roztworów aminokwasów. Jest to spowodowane faktem, że dla niskich stężeń adsorbatów, adsorpcja na powierzchni badanych materiałów zachodzi zupełnie przypadkowo. Gdy ich stężenie wzrasta, niepolarne grupy funkcyjne aminokwasów zbliżają się do siebie na odległość, na jaką pozwalają promienie van der Waalsa, powodując ciasne ich upakowanie na powierzchni adsorbentów. Podczas tego procesu, porównywanego z reakcją dimeryzacji, między cząsteczkami aminokwasów tworzą się wiązania hydrofobowe [H1,H2]. Stwierdzono, że ilość L-histydyny oraz L-feniloalaniny zaadsorbowanych na powierzchni uporządkowanych mezoporowatych węgli zależy w dużej mierze od pH roztworów buforowych aminokwasów. Maksymalne pojemności sorpcyjne materiałów można zaobserwować dla roztworów o pH 7,5 w przypadku pierwszego aminokwasu i pH 5,6 dla drugiego, które są zbliżone do ich punktów izoelektrycznych ($pI = 7,59$ dla L-histydyny, $pI = 5,48$ dla L-feniloalaniny). Wówczas aminokwasy występują w formie jonu obojnego, w którym liczba ładunków dodatnich jest równa liczbie ładunków ujemnych, czyli sumaryczny ładunek jest równy zero. W związku z tym siła kulombowskich oddziaływań odpychających pomiędzy cząsteczkami L-histydyny lub L-feniloalaniny jest minimalna. Ponadto silne hydrofobowe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami aminokwasów i powierzchnią adsorbentów sprzyjają ich ciasnemu upakowaniu w mezoporach uporządkowanych węgli. Pomiary parametrów teksturalnych wykazały, że zarówno powierzchnia właściwa, jak również objętość porów materiałów węglowych znacząco obniżają się po procesie adsorpcji aminokwasów, co jest następstwem lokowania się cząsteczek L-histydyny i L-feniloalaniny na powierzchni oraz w porach adsorbentów. Spośród wszystkich mezoporowatych węgli zsyntetyzowanych przy użyciu alkoholu furfurylowego jako prekursora węglowego, największą pojemnością sorpcyjną względem L-histydyny charakteryzuje się materiał C_{KIT-6} o trójwymiarowej strukturze regularnej, posiadający największą powierzchnię właściwą, objętość oraz rozmiar porów [H1]. Najmniej tego aminokwasu adsorbuje się na węglu C_{SBA-15} o dwuwymiarowej strukturze heksagonalnej (rys. 5). Podobne zależności odnotowano w przypadku adsorpcji L-feniloalaniny, przy czym materiał o strukturze regularnej otrzymany z wykorzystaniem sacharozy jako źródła węgla wykazuje lepsze zdolności sorpcyjne względem tego aminokwasu niż węgiel zsyntetyzowany przy udziale alkoholu furfurylowego [H1,H2]. Wynika to przede wszystkim z jego najbardziej rozwiniętej struktury porowatej. Jednocześnie udowodniono, że węgle są zdecydowanie lepszymi adsorbentami L-feniloalaniny w porównaniu z matrycami krzemionkowymi [H2]. Spowodowane jest to faktem, że grupy hydroksylowe obecne na powierzchni krzemionek preferują bardziej tworzenie wiązań wodorowych z wodą niż z L-feniloalaniną, co powoduje obniżenie pojemności sorpcyjnej względem aminokwasu. Trwałość połączeń adsorbent-adsorbat została zweryfikowana testami desorpcji w przypadku mezoporowatych węgli otrzymanych przy zastosowaniu sacharozy. Wykazano, że w ciągu 5 godzin 100% L-feniloalaniny desorbuje z powierzchni węgla o strukturze heksagonalnej, natomiast 70% z materiału o strukturze regularnej [H2].



Rys. 5. Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych względem L-histydyny i L-feniloalaniny (C_{SBA-15} - węgiel o strukturze heksagonalnej, C_{SBA-16} , C_{KIT-6} - węgle o strukturze regularnej; (A) - alkohol furfurylowy, (S) - sacharoza) - na podstawie prac [H1,H2].

Podsumowując, w pracach [H1] i [H2] wykazano, że czyste uporządkowane mezoporowate materiały węglowe, otrzymywane zarówno przy użyciu sacharozy, jak i alkoholu furfurylowego jako prekursorów węglowych, są skutecznymi adsorbentami egzogennych aminokwasów. Udowodniono, że zarówno rodzaj mezoporowatej struktury, jak również parametry teksturalne mają zasadniczy wpływ na pojemności sorpcyjne węgla względem L-feniloalaniny i L-histydyny. Trójwymiarowa mezoporowata struktura regularna materiałów wiąże się z większą dostępnością porów dla cząsteczek adsorbatów, niż dwuwymiarowa struktura heksagonalna.

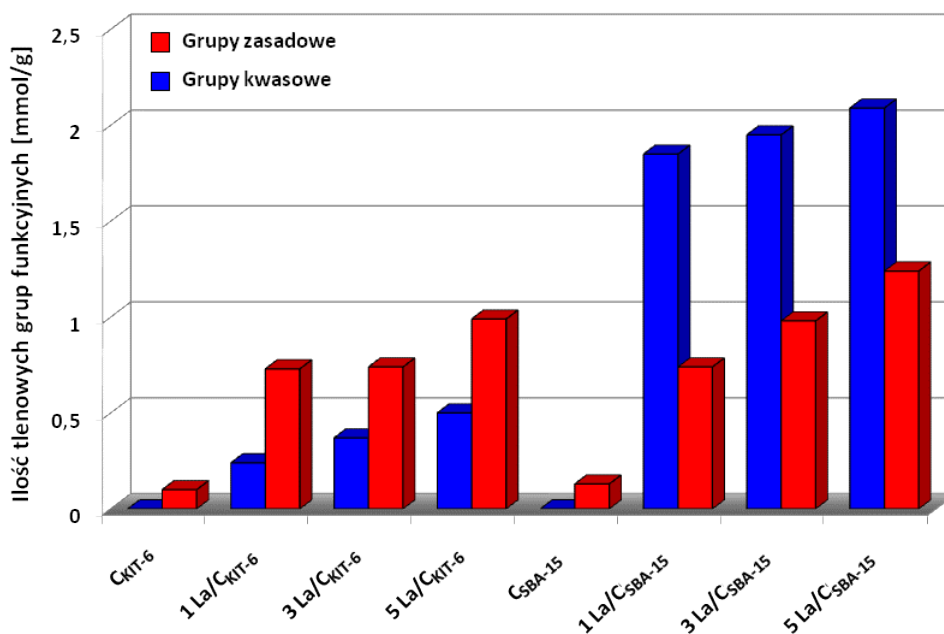
4.3.3. Mezoporowate materiały węglowe modyfikowane związkami lantanowców - otrzymywanie, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji barwników

Obserwowany w ostatnich latach intensywny postęp technologii chemicznej przyczynił się do wzmożonego zainteresowania środowiska naukowego adsorbentami węglowymi charakteryzującymi się nie tylko dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, ale również zdefiniowaną aktywnością powierzchniową, którą można zmieniać w zależności od potrzeb poprzez zastosowanie odpowiednich modyfikacji materiałów. W celu poszerzenia możliwości aplikacyjnych uporządkowanych mezoporowatych węgla, będących przedmiotem podjętych w ramach rozprawy habilitacyjnej badań, bardzo ważne jest wprowadzenie do ich struktury lub na powierzchnię jonów metali, nanocząstek metali, tlenków metali, soli, jak również organicznych grup funkcyjnych. Mają one zasadniczy wpływ na ich właściwości kwasowo-zasadowe, hydrofilowo-hydrofobowe oraz sorpcyjne.

W pracach [H3]-[H5] opisano otrzymywanie, właściwości fizykochemiczne i adsorpcyjne mezoporowatych węgla zawierających jony lantanu. Były one syntetyzowane metodą twardego odwzorowania przy użyciu sacharozy jako prekursora węglowego oraz krzemionek KIT-6 i SBA-15 jako matryc nieorganicznych. Modyfikację materiałów węglowych przeprowadzono metodą impregnacji zwilżeniowej wykorzystując roztwór chlorku lantanu(III). Wszystkie nośniki, a także sól metalu odważano

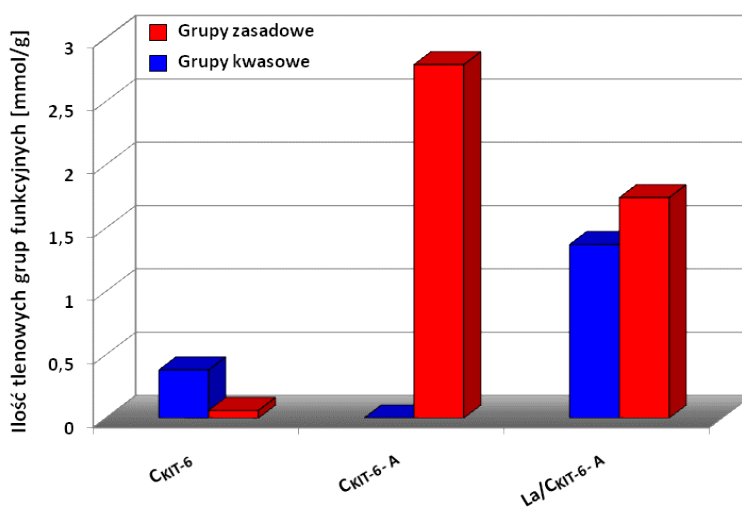
w takich ilościach, aby uzyskać różny procent wagowy pokrycia lantanem (0,5-5% wag. w pracy [H3], 1-5% wag. w publikacji [H4] i 3% wag. w [H5]). W przypadku gdy mezoporowate węgle modyfikowano wyłącznie chlorkiem lantanu(III), w kolejnym etapie były one poddane obróbce termicznej przez 5 h w temperaturze 100°C, a następnie przez 3 h w temperaturze 400°C [H3,H4]. Z kolei dla materiałów funkcjonalizowanych najpierw 3-aminopropylotrietoksylanem, a później impregnowanych solą metalu, zastosowano tylko suszenie przez 12 h w temperaturze 100°C [H5].

Dyfraktogramy XRD w zakresie niskokątowym wykonane dla próbek zsyntetyzowanych w ramach prac [H3] i [H4] wykazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego nośnika węglowego, wraz ze wzrostem procentowej zawartości jonów lantanu maleje uporządkowanie ich mezoporowatej struktury. Stwierdzono, że impregnacja materiałów solą metalu prowadzi do obniżenia ich powierzchni właściwej oraz objętości porów. W przypadku węgla o strukturze heksagonalnej po modyfikacji średnia średnica porów maleje, co świadczy o tym, że formy lantanu lokalizują się na wewnętrznej powierzchni ich ścian. Dla materiału o strukturze regularnej zanotowano odwrotną tendencję. Najprawdopodobniej następuje tutaj sytuacja osadzenia związków metalu głęboko w strukturze węgla prowadząca do blokowania mikroporów i/lub małych mezoporów, co w konsekwencji powoduje wzrost średniej średnicy porów. Na podstawie obrazów uzyskanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem procentowej zawartości lantanu w próbkach, cząstki jego związków wykazują tendencję do łączenia się w duże aglomeraty, które są nierównomiernie rozmieszczone na powierzchni materiałów. W pracach [H3] i [H4] wykazano jednocześnie, że modyfikacja węgla chlorkiem lantanu(III) zmienia ich właściwości kwasowo-zasadowe. Czyste adsorbenty węglowe posiadają tylko niewielkie ilości powierzchniowych grup tlenowych o charakterze zasadowym. Ich impregnacja prowadzi do generowania na powierzchni grup o charakterze kwasowym i wzrostu zawartości grup zasadowych, przy czym efekt ten jest bardziej zauważalny w przypadku węgla o strukturze heksagonalnej, niż regularnej (rys. 6).



Rys. 6. Zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym dla mezoporowatych materiałów węglowych (CKIT-6 - węgiel o strukturze regularnej, CSBA-15 - węgiel o strukturze heksagonalnej; 1, 3, 5 La - zawartość procentowa lantanu) - na podstawie prac [H3,H4].

W kolejnej pracy [H5], wchodzącej w cykl habilitacyjny, zaproponowano syntezę mezoporowatych adsorbentów węglowych modyfikowanych zarówno 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES), jak również chlorkiem lantanu(III). W związku z tym, że wcześniejsze badania wykazały, że węgiel o trójwymiarowej strukturze regularnej (C_{KIT-6}) jest lepszym adsorbentem różnych związków organicznych niż węgiel o strukturze heksagonalnej, to właśnie jego poddano dalszym funkcjonalizacjom. W pierwszej kolejności czysty węgiel utleniono za pomocą kwasowego roztworu nadsiarczaniu amonu w temperaturze 60°C przez 6 h, po czym przeprowadzono jego modyfikację aminosilanem przez 8 h w temperaturze 40°C. Otrzymany w ten sposób materiał impregnowano następnie chlorkiem lantanu(III). Warto zaznaczyć, że tego typu układy zostały zsyntetyzowane po raz pierwszy. W publikacji [H5] wykazano, że czysty mezoporowaty węgiel charakteryzuje się najlepiej rozwiniętą strukturą porowatą. Oprócz mezoporów, zawiera on również mikropory zlokalizowane w ścianach, co potwierdziła analiza t-plot. Jego parametry teksturalne ulegają pogorszeniu już w wyniku utlenienia kwasowym roztworem nadsiarczanu amonu. Poza obniżeniem powierzchni właściwej, powierzchni mikroporów oraz całkowitej objętości porów, zanotowano wzrost średniej średnicy porów, co może świadczyć o tym, że tlenowe grupy funkcyjne lokalizują się u wejść do mikroporów lub/i małych mezoporów. Dalsza funkcjonalizacja węgla 3-aminopropylotrietoksylanem oraz impregnacja chlorkiem lantanu(III) prowadziła do całkowitego zablokowania mikroporów. Wykazano, że cząsteczki APTES mogą ulegać kondensacji na powierzchni węgla. Ponadto stwierdzono, że modyfikowane materiały charakteryzują się mniej uporządkowaną strukturą mezoporowatą, na co wskazuje spadek intensywności wszystkich refleksów na dyfraktogramach w zakresie niskokątowym. Te obserwacje pozostają w zgodzie z obrazami uzyskanymi za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, na których widoczne jest częściowe zaburzenie regularnego ułożenia porów węgla po jego funkcjonalizacji 3-aminopropylotrietoksylanem i chlorkiem lantanu(III). Wykazano, że chemia powierzchni zsyntetyzowanych adsorbentów węglowych zależy w dużym stopniu od przeprowadzonych modyfikacji. Funkcjonalizacja węgla za pomocą APTES prowadzi do znacznego wzrostu tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym i całkowitego zaniku grup kwasowych. Z kolei impregnacja solą metalu powoduje ponowne generowanie grup tlenowych o charakterze kwasowym i spadek zawartości grup zasadowych (rys. 7).



Rys. 7. Zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym dla czystego mezoporowatego materiału węglowego o strukturze regularnej C_{KIT-6} oraz próbek modyfikowanych 3-aminopropylotrietoksylanem (C_{KIT-6-A}) oraz chlorkiem lantanu(III) (La/C_{KIT-6-A}) - na podstawie pracy [H5].

Wyznaczając krzywe elektrokinetyczne (zależność potencjału dzeta od pH) dla wyjściowego materiału węglowego oraz próbek modyfikowanych aminosilanem i chlorkiem lantanu(III) potwierdzono istotne różnice w charakterze ich grup funkcyjnych [H5]. Zakres potencjału dzeta czystego węgla (C_{KIT-6}) 15-(-27) mV oraz punkt izoelektryczny (IEP) przy pH równym 2,2 związane są z naturą powierzchniowych grup funkcyjnych, zidentyfikowanych na widmach spektroskopii w podczerwieni jako -OH i -COOH, które w środowisku kwasowym ulegają protonacji, czego następstwem jest dodatni ładunek powierzchniowy. Modyfikacja materiału za pomocą 3-aminopropylotrietoksylanu generuje dodatni ładunek powierzchniowy (29-42 mV) w całym analizowanym zakresie pH, przy czym nie odnotowano IEP. Fakt ten sugeruje skuteczne zastąpienie powierzchniowych grup hydroksylowych i karboksylowych cząsteczkami aminosilanu, które przy różnych wartościach pH wykazują znacznie wyższą stabilność i nie ulegają deprotonacji. Dodatkowo cząsteczki modyfikatora blokują grupy powierzchniowe, a tym samym zapobiegają ich przemianom w formy o ujemnym ładunku. Próbka funkcjonalizowana zarówno APTES, jak również chlorkiem lantanu(III) wykazuje wartości potencjału dzeta w zakresie 13-25 mV bez określonego punktu izoelektrycznego, co jest związane bezpośrednio z wprowadzeniem na powierzchnię jonów lantanu.

Uporządkowane mezoporowate węgle modyfikowane chlorkiem lantanu(III) zostały zastosowane w procesach adsorpcji oranżu metylowego, chromotropu 2R oraz tartrazyny [H3-H5]. Barwniki syntetyczne uznaje się współcześnie za jedną z głównych grup substancji zanieczyszczających środowisko przyrodnicze, zwłaszcza wody powierzchniowe. Emisja zanieczyszczeń barwnych ma miejsce zarówno na etapie wytwarzania barwników, ich aplikacji, jak również użytkowania zabarwionych już produktów [43-46]. Barwniki syntetyczne są powszechnie stosowane w przemyśle włókienniczym, spożywczym, farmaceutycznym, skórzanym, kosmetycznym oraz papierniczym. Ich złożona struktura molekularna i aromatyczna czyni je bardzo stabilnymi oraz trudno ulegającymi biodegradacji. Nawet niewielkie ilości barwników są niepożądane, ponieważ zabarwiają wodę, nadając jej nieestetyczny wygląd, a ponadto zakłócają procesy życiowe organizmów żyjących w zbiornikach wodnych. Dodatkowo wiele związków barwnych oraz produktów ich transformacji wykazuje właściwości kancerogenne i mutagenne. W związku z tym powinny być one bardzo dokładnie usuwane [43-46]. Stosowane do usuwania barwników z fazy ciekłej metody chemiczne i biologiczne nie zawsze pozwalają osiągnąć oczekiwany sukces. Spośród działań podejmowanych w kierunku rozwoju skuteczniejszych i wydajniejszych sposobów oczyszczania ścieków z barwników należy wymienić pogłębione technologie utleniania, flokulację, współstrącenie, elektrolizę, flotację, filtrację przez membrany oraz adsorpcję [44,46]. Z badań prowadzonych w skali laboratoryjnej i technicznej wynika, że metody adsorpcyjne w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z barwników mają szczególne znaczenie ze względu na wysoką efektywność, łagodne warunki realizacji, dostępność adsorbentów oraz możliwość pracy we względnie szerokim zakresie stężeń [H3-H5].

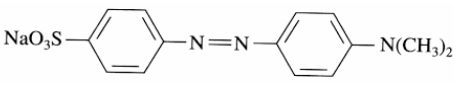
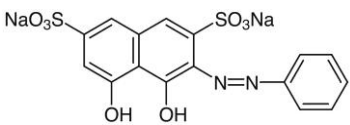
Procesy adsorpcji oranżu metylowego na powierzchni modyfikowanego chlorkiem lantanu(III) mezoporowatego węgla o strukturze regularnej realizowano określając przede wszystkim wpływ czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem oraz pH i początkowego stężenia roztworów barwnika na ich efektywność [H3]. Wykazano, że przez pierwsze 30 minut proces adsorpcji zachodzi gwałtownie, ponieważ na powierzchni węgla występuje duża liczba wolnych miejsc adsorpcyjnych dostępnych dla cząsteczek oranżu metylowego. Wraz z upływem czasu obserwuje się stopniowy wzrost ilości zaadsorbowanego barwnika azowego, aż do momentu ustalenia stanu równowagi po około 120 minutach procesu. Adsorpcja oranżu metylowego zachodzi bardziej efektywnie na powierzchni

mezoporowatych węgli w środowisku kwasowym niż zasadowym. Stwierdzono jednocześnie, że pojemności sorpcyjne zsyntetyzowanych próbek względem oranżu metylowego wzrastają wraz ze wzrostem procentowej zawartości jonów lantanu, mimo że charakteryzują się one niższą powierzchnią właściwą i objętością porów w stosunku do czystego węgla [H3]. Może to świadczyć o tym, że oprócz adsorpcji fizycznej zachodzi również chemiczna reakcja między jonami lantanu i cząsteczkami barwnika azowego prowadząca do powstania związków kompleksowych. Korzystając z liniowej formy równania izotermy Langmuira oszacowano parametry sorpcji. Według modelu Langmuira wiązanie cząsteczek adsorbentu może mieć charakter chemiczny lub fizyczny [47]. Między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie występuje żadne oddziaływanie i tworzą one warstwę monomolekularną na powierzchni adsorbentu. Ilość zaadsorbowanej substancji zależy głównie od pojemności adsorpcyjnej monowarstwy oraz powinowactwa adsorbentu do adsorbentu. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika korelacji R^2 ($\sim 0,999$) stwierdzono, że izoterma Langmuira dobrze opisuje wyniki uzyskane dla adsorpcji oranżu metylowego na powierzchni mezoporowatych węgli impregnowanych chlorkiem lantanu(III). Jednocześnie zaobserwowano, że maksymalne teoretyczne wartości pojemności sorpcyjnych względem barwnika są bardzo zbliżone do tych wyznaczonych eksperymentalnie. Wykazano, że ilość zaadsorbowanego oranżu metylowego nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu od 25 do 60°C. Ujemne wartości zmian entalpii dowodzą egzotermicznej natury procesu, a ujemne wartości zmian energii swobodnej w całym analizowanym zakresie temperatur świadczą o jego samorzutności. Ponadto ujemne wartości zmian entropii układu mogą decydować o przypadkowym przebiegu adsorpcji i złożoności oddziaływań adsorbentu z adsorbentem. Warto zaznaczyć, że przy doborze odpowiedniego adsorbentu należy wziąć pod uwagę możliwości jego regeneracji, która jest niezwykle istotna z punktu widzenia jego powtórnego użycia oraz odzysku cennych związków. Z tego względu w pracy [H3] przeprowadzono również procesy desorpcji oranżu metylowego z powierzchni mezoporowatych węgli modyfikowanych chlorkiem lantanu(III) [H3]. W tym celu zastosowano roztwory wodorotlenku sodu, azotanu(V) potasu oraz bromku heksadecylotrimetyloamoniowego. W przypadku użycia jako eluentu roztworu NaOH, po 4 h stopień desorpcji wynosił około 90% dla materiałów modyfikowanych solą metalu, natomiast 70% dla czystego mezoporowatego węgla. Proces desorpcji zachodził szybciej dla próbek impregnowanych chlorkiem lantanu(III). Zastosowanie roztworów azotanu(V) potasu oraz bromku heksadecylotrimetyloamoniowego jako eluentów okazało się mniej skuteczne. Desorpcja oranżu metylowego przebiegała wolniej i była mniej efektywna. Porównując pojemności sorpcyjne wszystkich zsyntetyzowanych węgli względem oranżu metylowego z innymi adsorbentami zaprezentowanymi w literaturze wykazano, że lepiej adsorbują one barwnik kwasowy niż mezoporowate węgle o strukturze heksagonalnej zawierające azot [48], nanorurki węglowe [49], zeolity [50] czy skórki bananów i pomarańczy [51], co świadczy o tym, że mogą być z powodzeniem stosowane jako adsorbenty zanieczyszczeń z fazy ciekłej.

Cykl badań podejmujących temat wykorzystania mezoporowatych węgli modyfikowanych chlorkiem lantanu(III) w roli efektywnych adsorbentów barwników kontynuowano w publikacji oznaczonej jako [H4]. W niniejszej pracy przeprowadzono adsorpcję chromotropu 2R na materiałach węglowych różniących się rodzajem struktury porowatej. Wykazano, że niezależnie od zastosowanego adsorbentu, czas niezbędny do ustalenia równowagi adsorpcyjnej wynosił 300 minut. Praktycznie 100-procentowa wydajność procesu adsorpcji została osiągnięta dla roztworów barwnika o stężeniach poniżej 100 mg/l. Powyżej tego stężenia skuteczność usuwania chromotropu 2R z roztworów wodnych na powierzchni modyfikowanych mezoporowatych węgli zmniejsza się. Zaobserwowano, że materiały

o trójwymiarowej strukturze regularnej, impregnowane chlorkiem lantanu(III), są bardziej efektywnymi adsorbentami barwnika niż węgle o dwuwymiarowej strukturze heksagonalnej. Wynika to z ich lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej, większej objętości porów, jak również właściwości kwasowo-zasadowych. Ponadto analogicznie do adsorpcji oranżu metylowego, wykazano że pojemności sorpcyjne materiałów wzrastają wraz ze wzrostem procentowej zawartości jonów lantanu na ich powierzchni. W pracy [H4] celem zdefiniowania mechanizmu oddziaływań na granicy adsorbent-adsorbat przeprowadzono teoretyczny opis procesu adsorpcji wykorzystując modele kinetyki pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu, a także model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera i Morrisa [52-54]. Otrzymane wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu może być z powodzeniem zastosowane do opisu kinetyki adsorpcji chromotropu 2R na powierzchni mezoporowatych węgli, gdyż spełnione są następujące warunki: współczynniki korelacji osiągają wysokie wartości (rzędu 0,999), a obliczone wartości pojemności sorpcyjnych są w znacznym stopniu zgodne z pojemnościami sorpcyjnymi wyznaczonymi eksperymentalnie. W pracy [H4] wykazano również, że adsorpcję barwnika na powierzchni mezoporowatych węgli lepiej opisuje równanie izotermy Langmuira, gdyż dla tego modelu zanotowano wyższe współczynniki korelacji (0,999) w porównaniu z modelem izotermy Freundlicha. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie pojemności sorpcyjnych mezoporowatych materiałów impregnowanych chlorkiem lantanu(III) względem oranżu metylowego i chromotropu 2R [H3,H4].

Tabela 1. Pojemności sorpcyjne mezoporowatych węgli względem oranżu metylowego oraz chromotropu 2R [H3,H4].

Barwnik	Struktura barwnika	Adsorbent	Pojemność sorpcyjna [mg/g]
Oranż metylowy		C _{KIT-6}	259
		0,5 La/C _{KIT-6}	332
		1 La/C _{KIT-6}	375
		3 La/C _{KIT-6}	409
		5 La/C _{KIT-6}	455
Chromotrop 2R		C _{KIT-6}	119
		1 La/C _{KIT-6}	145
		3 La/C _{KIT-6}	151
		5 La/C _{KIT-6}	161
		C _{SBA-15}	81
		1 La/C _{SBA-15}	108
		3 La/C _{SBA-15}	127
		5 La/C _{SBA-15}	139

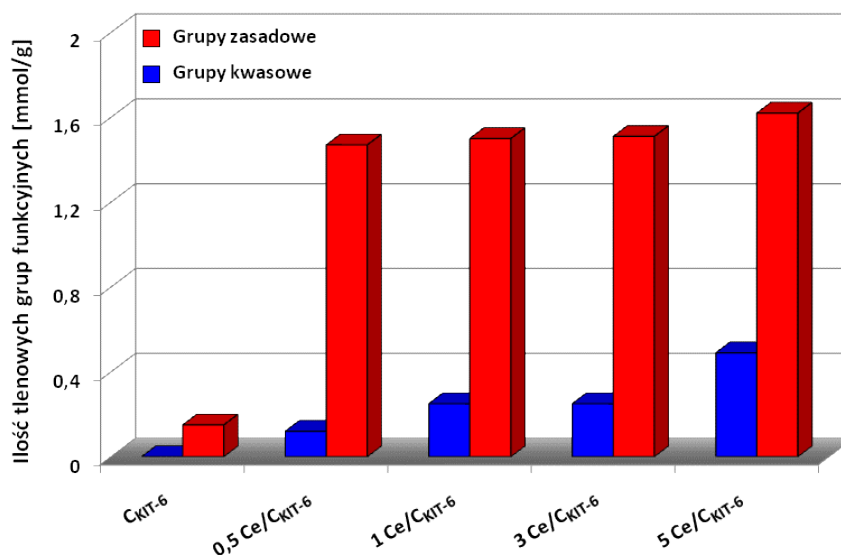
Mezoporowaty węgiel o strukturze regularnej modyfikowany zarówno 3-aminopropylotrietoksyloksysilanem (APTES), jak również chlorkiem lantanu(III) zastosowano w procesie usuwania tartrazyny z roztworów wodnych [H5]. Kluczowym zagadnieniem było dobranie optymalnych warunków realizacji procesu adsorpcji, celem uzyskania jak najlepszej jego wydajności. Wykazano, że czas kontaktu adsorbentu z adsorbentem ma zasadniczy wpływ na pojemności sorpcyjne zsyntetyzowanych węgli. W pierwszym etapie (0-20 min.) proces adsorpcji zachodzi gwałtownie, następnie obserwuje się stopniowy wzrost ilości adsorbowanej tartrazyny, aż do ustalenia stanu równowagi po około 60 minutach dla materiału wyjściowego i 90 minutach dla próbek modyfikowanych aminosilanem oraz chlorkiem lantanu(III). Zaobserwowano, że ilość zaadsorbowanego barwnika azowego maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu, co wskazuje na jego egzotermiczny charakter.

Ponadto wykazano, że usuwanie tartrazyny zachodzi bardziej efektywnie w środowisku kwasowym niż zasadowym, co jest związane zarówno z właściwościami zastosowanych adsorbentów, jak również anionowego barwnika azowego. Największy spadek ilości zaadsorbowanej tartrazyny zanotowano w zakresie pH od 6 do 10. Wyniki badań adsorpcyjnych pozwoliły stwierdzić, że pojemność sorpcyjna materiału wyjściowego względem barwnika (87 mg/g) wzrasta po jego modyfikacji zarówno 3-aminopropylotrietoksylanem (143 mg/g), jak również chlorkiem lantanu(III) (210 mg/g), co wskazuje na zasadność działań podjętych w celu zwiększenia aktywności powierzchniowej węgla. W pracy [H5] wykazano również, że adsorpcja tartrazyny na wyjściowym materiale węglowym spowodowała istotne zmiany w wartościach jego potencjału dzeta oraz punkcie izoelektrycznym (IEP= 2,7). Wynikają one z częściowego podstawienia grup powierzchniowych materiału cząsteczkami barwnika i charakteru oddziaływań. Sugerują one słabą adsorpcję tartrazyny. Dla próbki modyfikowanej aminosilanem, duża różnica w wartościach potencjału dzeta przed i po adsorpcji barwnika azowego wskazuje na wysokie powinowactwo tartrazyny do grup aminowych obecnych na powierzchni węgla oraz ich efektywną substitucję. W przypadku materiału funkcjonalizowanego zarówno 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES), jak również chlorkiem lantanu(III), adsorpcja tartrazyny spowodowała również zmiany w ładunku powierzchniowym. Potencjał dzeta próbki z zaadsorbowanym barwnikiem mieści się w przedziale 8-(-1) mV z punktem izoelektrycznym przy pH równym 10,4. Fakt ten może świadczyć, że jony lantanu są odpowiedzialne za oddziaływanie z barwnikiem, a część wolnych grup aminowych pochodzących od aminosilanu stabilizuje dodatni ładunek powierzchniowy.

Wyznaczone parametry kinetyczne dowodzą, że dane eksperymentalne bezpośrednio korespondują z modelem kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Potwierdzeniem tego faktu jest wysoki współczynnik korelacji (0,999) otrzymany dla tego modelu w przypadku adsorpcji tartrazyny na powierzchni adsorbentów węglowych. W związku z tym można wnioskować, że w procesie usuwania barwnika z roztworów wodnych oprócz adsorpcji fizycznej istotną rolę może odgrywać również chemisorpcja. Zdecydowanie gorsze dopasowanie danych eksperymentalnych odnotowano w przypadku modelu kinetyki pseudo-pierwszego rzędu. Dodatkowo potwierdzono, że proces adsorpcji tartrazyny na powierzchni modyfikowanych węgla lepiej opisuje model izotermi Langmuira niż model izotermi Freundlicha. W celu zbadania możliwości regeneracji adsorbentów węglowych, przeprowadzono testy desorpcji barwnika azowego. W przypadku zastosowania jako eluentu wody destylowanej, po 24 h uwalnia się z powierzchni materiałów tylko około 30% tartrazyny. Wydajność desorpcji znacznie wzrasta po użyciu jako eluentów roztworów wodorotlenku sodu oraz bromku heksadecylotrimetyloamoniowego. Dobór odpowiednich warunków desorpcji pozwolił na regenerację otrzymanych materiałów węglowych i ponowne ich zastosowanie jako efektywnych adsorbentów tartrazyny. Wykazano ponadto, że ich pojemności sorpcyjne względem barwnika są zdecydowanie wyższe niż komercyjnego węgla aktywnego Norit® SX2, mezoporowatych węgla impregnowanych chlorkiem ceru(III) [H6], nanorurek węglowych modyfikowanych srebrem [55], chityny [56] czy popiołów [57].

Rozwinięciem podjętej w ramach rozprawy habilitacyjnej tematyki badawczej, związanej z opracowaniem efektywnych adsorbentów barwników, było otrzymanie mezoporowatych materiałów węglowych modyfikowanych chlorkiem ceru(III) [H6]. Analogicznie jak we wcześniej omówionych publikacjach węgiel o strukturze regularnej zsyntetyzowany przy użyciu sacharozy jako prekursora węglowego i krzemionki KIT-6 jako matrycy stałej, poddano impregnacji zwilżeniowej roztworem soli metalu, w taki sposób aby uzyskać procent wagowy pokrycia jonami ceru równy 0,5, 1, 3, 5. Próbkę były następnie suszone przez 5 h w temperaturze 100°C i dalej wygrzewane w piecu rurowym przez 3 h

w 400°C. W pracy [H6] przedstawiono pełną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych adsorbentów. Wykazano, że modyfikacja węgla prowadzi do obniżenia intensywności wszystkich refleksów na dyfraktogramach w zakresie niskokątowym, świadczących o regularnym ułożeniu porów. Na tej podstawie stwierdzono, że w wyniku impregnacji solą metalu maleje uporządkowanie mezoporowatej struktury materiału węglowego. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości jonów ceru na powierzchni węgla dochodzi do obniżenia wartości parametrów teksturalnych: powierzchni właściwej i objętości porów. Jednocześnie zanotowano niewielki wzrost średniej średnicy porów próbek modyfikowanych w stosunku do czystego węgla. W celu oceny morfologii otrzymanych materiałów przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Zaobserwowano, że zarówno czysty węgiel, jak również próbki modyfikowane cerem mają cząstki o nieregularnych kształtach. Największe aglomeraty występują w przypadku wyjściowego materiału C_{KIT-6}, co pozostaje w zgodzie z wynikami pomiarów rozkładu rozmiaru cząstek metodą dyfrakcji laserowej. Materiał ten charakteryzuje się szerokim rozkładem wielkości cząstek z medianą (d(0,5)) wynoszącą 114,57 μm. Wprowadzenie 1, 3, 5 % wag. ceru powoduje jego przesunięcie w stronę mniejszych rozmiarów cząstek. Mediany dla tych próbek wynoszą kolejno 81,05 μm, 36,32 μm, 35,43 μm. Tylko w przypadku materiału zawierającego 0,5 % wag. ceru nie zaobserwowano znaczących zmian w rozkładzie wielkości cząstek w porównaniu do czystego węgla. W pracy [H6] wykazano, że niska początkowa zasadowość czystego adsorbentu węglowego wzrasta po impregnacji solą metalu, przy niewielkim udziale grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Zawartość kwasowych grup funkcyjnych dla tych próbek mieści się w przedziale 0,12-0,49 mmol/g, natomiast grup o charakterze zasadowym w zakresie 1.47-1.62 mmol/g (rys. 8).

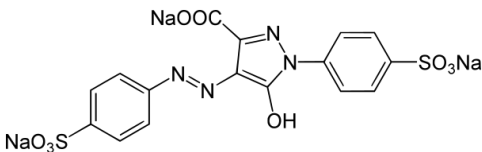
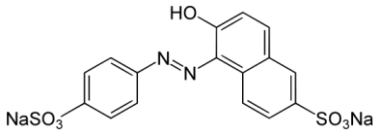


Rys. 8. Zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym dla mezoporowatych materiałów węglowych o strukturze regularnej C_{KIT-6} (0,5, 1, 3, 5 Ce - zawartość procentowa ceru) - na podstawie pracy [H6].

W pracy [H6] podjęto próbę weryfikacji powinowactwa mezoporowatych węgli modyfikowanych jonami ceru do dwóch wybranych barwników azowych - tartrazyny oraz żółcieni pomarańczowej FCF, które ze względu na obecność w strukturze pierścieni aromatycznych, są związkami trudno biodegradowalnymi. Wykazano, że stan równowagi adsorpcyjnej został osiągnięty w ciągu 50 minut

w przypadku adsorpcji tartrazyny i 70 minut dla żółcieni pomarańczowej FCF, co wskazuje na silne oddziaływanie pomiędzy barwnikami i adsorbentami węglowymi. Na podstawie analizy procesu usuwania barwników azowych z modelowych roztworów wodnych udowodniono, że jego skuteczność wzrasta wraz z rosnącym początkowym stężeniem adsorbatów i zawartością procentową jonów ceru. Najprawdopodobniej wynika to z fizykochemicznych właściwości modyfikowanych próbek. Cechują się one większą średnią średnicą porów w stosunku do czystego węgla oraz dużą zawartością zasadowych grup funkcyjnych, co ma kluczowe znaczenie w adsorpcji barwników kwasowych. Wykazano w literaturze, że obecność grup funkcyjnych o charakterze zasadowym na powierzchni adsorbentów węglowych wzmacnia ich oddziaływanie z anionowymi barwnikami azowymi [58]. Poza tym w trakcie procesu adsorpcji tartrazyny oraz żółcieni pomarańczowej FCF przebiegających z udziałem mezoporowatych węgla modyfikowanych jonami ceru mogą tworzyć się związki kompleksowe. Zaobserwowano, że wszystkie próbki wykazują znacznie większe pojemności sorpcyjne względem żółcieni pomarańczowej FCF (wielkość: 1,42 nm × 0,765 nm) niż tartrazyny (wielkość: 1,68 nm × 0,848 nm), co jest związane z mniejszym rozmiarem tego pierwszego barwnika (tabela 2). Dla wysokich stężeń równowagowych adsorbatów, mezopory materiałów węglowych zostają praktycznie całkowicie wypełnione cząsteczkami barwników. W przypadku mniejszych cząsteczek żółcieni pomarańczowej FCF, gęstość upakowania w kanałach adsorbentów węglowych jest większa, co tłumaczy fakt ich wyższych pojemności sorpcyjnych względem tego barwnika.

Tabela 2. Pojemności sorpcyjne mezoporowatych węgla względem tartrazyny oraz żółcieni pomarańczowej FCF [H6].

Barwnik	Struktura barwnika	Adsorbent	Pojemność sorpcyjna [mg/g]
Tartrazyna		C _{KIT-6}	87
		0,5 Ce/C _{KIT-6}	128
		1 Ce/C _{KIT-6}	142
		3 Ce/C _{KIT-6}	152
		5 Ce/C _{KIT-6}	171
Żółcień pomarańczowa FCF		C _{KIT-6}	198
		0,5 Ce/C _{KIT-6}	224
		1 Ce/C _{KIT-6}	252
		3 Ce/C _{KIT-6}	289
		5 Ce/C _{KIT-6}	324

Szczegółowo przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że model pseudo-drugiego rzędu precyzyjnie opisuje kinetykę adsorpcji anionowych barwników azowych na powierzchni materiałów węglowych. Potwierdzają to wysokie wartości współczynników korelacji oraz zbliżone wartości pojemności sorpcyjnych wyznaczonych eksperymentalnie i teoretycznie. Wyniki opublikowane w pracy [H6] sugerują lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu adsorpcji Langmuira niż Freundlicha. Porównując pojemności sorpcyjne węgla mezoporowatych modyfikowanych jonami ceru względem tartrazyny oraz żółcieni pomarańczowej FCF z innymi materiałami przedstawionymi w literaturze wykazano, że są one bardziej efektywnymi adsorbentami tych barwników niż trociny [46], chityna [56], popioły [57], węgle aktywne [59] czy anionit Amberlite FPA51 [60]. W związku z tym można stwierdzić, że przeprowadzona modyfikacja prowadzi do otrzymania adsorbentów charakteryzujących się znacznym powinowactwem do barwników, które są szkodliwe dla środowiska.

Podsumowując, analiza materiałów węglowych przed i po modyfikacji związkami lantanowców pozwoliła na ich bardzo dokładną charakterystykę fizykochemiczną. Przyczyniło się to do wyznaczenia optymalnych warunków ich syntezy. W pracach [H3]-[H6] wykazano, że modyfikowane węgle są efektywnymi adsorbentami barwników z fazy ciekłej. O wydajności procesów adsorpcji decyduje wiele parametrów, do których należy zaliczyć: stężenie roztworów adsorbatów, pH układu reakcyjnego, czas kontaktu adsorbentów z adsorbatami, temperaturę. Określenie wpływu wymienionych czynników na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej daje możliwość opracowania założeń technologicznych tych procesów w odniesieniu do układów modelowych, jak również ścieków rzeczywistych.

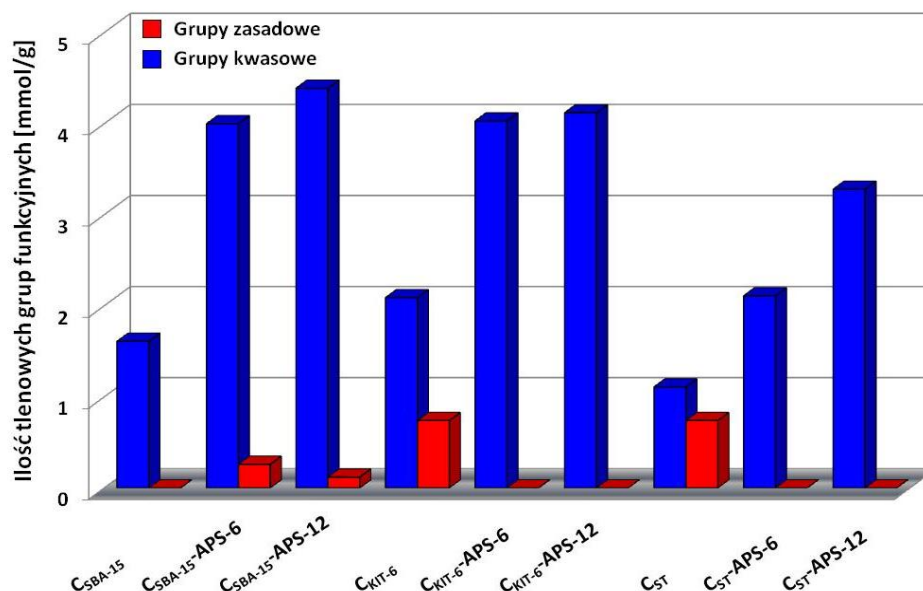
4.3.4. Mezoporowate materiały węglowe funkcjonalizowane grupami organicznymi - otrzymanie, charakterystyka fizykochemiczna oraz zastosowanie w procesach adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej

Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgla, które zawierają dużą ilość organicznych grup funkcyjnych równomiernie rozmieszczonych na ściankach porów jest przedmiotem intensywnych badań na całym świecie [30-33,61-63]. Materiały te cieszą się dużym zainteresowaniem z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań w adsorpcji, katalizie, nano- i biotechnologii. Zawartość grup funkcyjnych na powierzchni węglowej jest głównym czynnikiem decydującym o właściwościach kwasowo-zasadowych materiałów, ich pojemnościach sorpcyjnych względem barwników, toksycznych jonów metali (np. rtęci, kadmu, arsenu, ołowiu, miedzi), czy substancji biologicznie czynnych, pojemnościach jonowymiennych, powierzchniowej hydrofobowości oraz stabilności termicznej [30-33,61-63].

W związku z powyższym, kolejnym nurtem badawczym realizowanym w ramach rozprawy habilitacyjnej było otrzymanie mezoporowatych materiałów węglowych modyfikowanych różnymi organicznymi grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen i/lub azot, które następnie szczegółowo scharakteryzowano i zaproponowano potencjalne możliwości ich zastosowania [H7-H12].

W pracach [H7] i [H8] skoncentrowano się na określeniu wpływu warunków utleniania mezoporowatych węgla na ich właściwości fizykochemiczne oraz adsorpcyjne. W pierwszej z nich materiały zsyntetyzowane metodami twardego (C_{SBA-15} , C_{KIT-6}) i miękkiego odwzorowania (C_{ST}) poddano modyfikacji kwasowym roztworem nadsiarczanu amonu (APS) w temperaturze 60°C przez 6 lub 12 h. Wykazano, że proces utleniania prowadzi do wzrostu ilości i zróżnicowania udziału poszczególnych rodzajów powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen. W celu ich identyfikacji przeprowadzono szczegółowe analizy widm spektroskopii w podczerwieni. Na widmach FTIR, zarejestrowanych dla wszystkich próbek po funkcjonalizacji, pojawiają się nowe pasma przy liczbie falowej w zakresie 3200-3700 cm^{-1} oraz ~1735 cm^{-1} , które w literaturze przypisywane są odpowiednio drganiom rozciągającym O-H i C=O w grupach karboksylowych. Jednocześnie wzrasta intensywność pasm przy liczbie falowej ~1208 cm^{-1} i ~1118 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających C-O w grupach karboksylowych, estrowych oraz fenolowych. Interesujący jest fakt, że niezależnie od rodzaju utlenianego węgla oraz warunków procesu modyfikacji, widma FTIR zawierają podobne pasma absorpcyjne. Ich intensywność wzrasta wraz ze wzrostem czasu utleniania, co dowodzi efektywności funkcjonalizacji materiałów. Ilość kwasowych i zasadowych grup tlenowych oznaczono metodą Boehma [64]. Stwierdzono, że proces modyfikacji węgla powoduje zwiększenie zawartości powierzchniowych grup o charakterze kwasowym. Najwięcej tych ugrupowań posiadają materiały o strukturze regularnej

(4,12 mmol/g) i heksagonalnej (4,39 mmol/g) otrzymywane metodą twardego odwzorowania i utleniane przez 12 godzin w temperaturze 60°C. W przypadku węgla zsyntetyzowanego metodą miękkiego odwzorowania po funkcjonalizacji zanotowano mniejszą ilość grup o charakterze kwasowym (3,28 mmol/g) w porównaniu z pozostałymi utlenionymi próbkami (rys. 9).

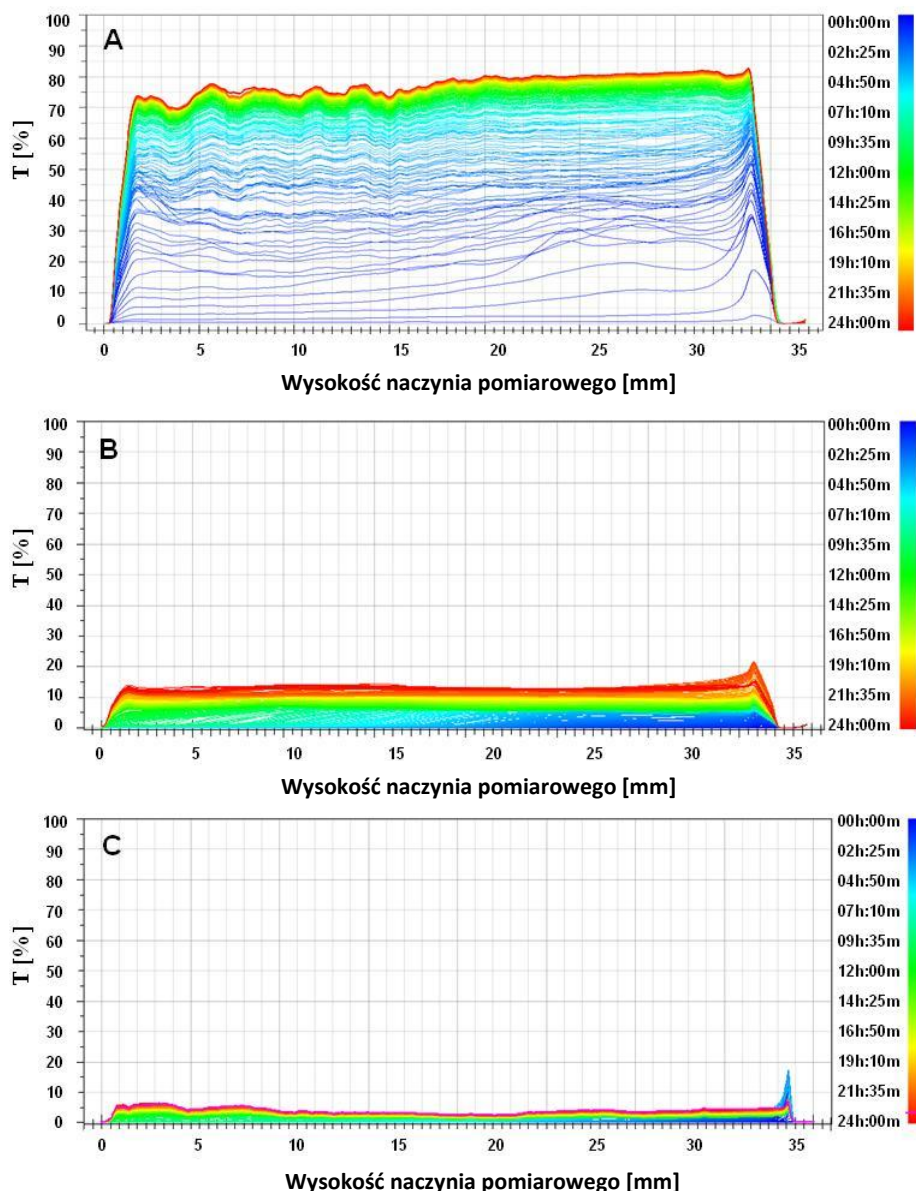


Rys. 9. Zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym dla mezoporowatych materiałów węglowych otrzymanych metodami twardego (C_{SBA-15}, C_{KIT-6}) i miękkiego odwzorowania (C_{ST}) utlenionych za pomocą APS w temperaturze 60°C przez 6 i 12 h - na podstawie pracy [H7].

Nadrzędnym aspektem badań podjętych w ramach pracy [H7] było określenie stabilności dyspersji modyfikowanych mezoporowatych węgli w roztworach wodnych. Stabilność dyspersji koloidalnych zależy od wielu czynników takich jak: wielkość cząstek, powierzchnia właściwa czy ładunek powierzchniowy i zgodnie z teorią DLVO odpowiedzialne są za nią siły van der Waalsa oraz siły elektrostatyczne [65]. Można ją wyznaczyć w sposób pośredni przez pomiary ruchliwości elektroforetycznej, umożliwiające wyznaczenie potencjału elektrokinetycznego, na którego wartość w stałych warunkach pomiarowych wpływa rodzaj ciała stałego, skład ośrodka otaczającego zdyspergowaną cząstkę oraz chemiczna budowa powierzchni. Przeprowadzone badania wykazały, że wartości potencjału dzeta węgli otrzymanych metodą twardego odwzorowania znacząco wzrastają po procesie utleniania, co świadczy o większej stabilności ich dyspersji w porównaniu z wyjściowymi materiałami. Jest to związane z dużą zawartością tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym na ich powierzchni. Im większa wartość potencjału dzeta tym zawiesina jest bardziej stabilna, ponieważ naładowane cząstki odpychają się od siebie, co przeciwdziała tendencji do tworzenia agregatów, a w dalszej konsekwencji także aglomeratów. W przypadku węgla zsyntetyzowanego metodą miękkiego odwzorowania, po funkcjonalizacji, zaobserwowano tylko niewielkie zmiany w wartościach potencjału elektrokinetycznego, w stosunku do czystego materiału, które mogą wynikać z mniejszych różnic w ilości kwasowych grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni. Warto zaznaczyć, że utlenianie węgla roztworem nadsiarczanu amonu nie zmienia ich ładunku powierzchniowego. Rozkłady wielkości cząstek wyjściowych materiałów o strukturze heksagonalnej i regularnej otrzymane metodą dyfrakcji

laserowej są bimodalne. Zawierają dwa szerokie piki w zakresie od 3 do 300 μm w przypadku próbki C_{SBA-15} i w przedziale 3-1000 μm dla C_{KIT-6}. Utlenienie tych węgli prowadzi do zmniejszenia wielkości cząstek, co ma bezpośredni wpływ na zwiększenie stabilności dyspersji modyfikowanych materiałów w roztworach wodnych. Zupełnie odwrotną tendencję zanotowano dla węgla zsyntetyzowanego metodą miękkiego odwzorowania. Jego funkcjonalizacja powoduje wzrost wielkości cząstek i ich łączenie w aglomeraty, co tłumaczy ich mniejszą stabilność w roztworach wodnych w stosunku do innych próbek modyfikowanych za pomocą nadsiarczanu amonu. Całkowitą nowością badań przedstawionych w publikacji [H7] było zastosowanie metody wielokrotnego rozproszenia światła do określenia szybkości sedymentacji i stabilności dyspersji materiałów węglowych w roztworach wodnych. Pomiarów wykonano za pomocą optycznego analizatora Turbiscan Lab Expert [66]. Urządzenie to jest najczęściej stosowane do identyfikowania niestabilności występujących w emulsjach kosmetycznych takich jak: śmietankowanie, sedymentacja, flokulacja, koalescencja. Jednakże daje również możliwość zbadania ciał stałych zdyspergowanych zarówno w rozpuszczalnikach polarnych, jak i niepolarnych [67]. Głównym elementem analizatora optycznego Turbiscan Lab Expert jest głowica, która porusza się od dołu do góry wzdłuż cylindrycznej, szklanej fiolki o płaskim dnie wypełnionej próbką. Aparat wyposażony jest również w diodę elektroluminescencyjną emitującą światło bliskie podczerwieni ($\lambda = 880 \text{ nm}$) oraz dwa zsynchronizowane detektory. Światło przechodzące przez badaną próbkę zbierane jest przez detektor światła transmisyjnego, natomiast światło odbite wstecznie przez próbkę zbierane jest przez detektor światła wstecznie rozproszonego. Na podstawie danych zarejestrowanych podczas pomiaru otrzymuje się krzywe przedstawiające zmiany transmisji (%) lub wstecznego rozproszenia światła (%) w funkcji wysokości naczynia pomiarowego (mm) [66]. Stabilność dyspersji mezoporowatych węgli w roztworach wodnych była oceniana w oparciu o analizę transmisji światła.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że intensywność światła przechodzącego (T) przez zawiesiny zawierające czyste materiały węglowe gwałtownie wzrasta przez pierwsze 6 h pomiaru. Następnie obserwuje się stopniowy jej wzrost, aż do osiągnięcia stałej wartości na poziomie około 70% po 24 godzinach trwania eksperymentu. Wyniki wskazują, że zawiesiny te nie są trwałe, a cząstki węgla stosunkowo szybko opadają na dno naczynia pomiarowego. W przypadku wodnych dyspersji materiałów zsyntetyzowanych metodą twardego odwzorowania i poddanych procesowi utleniania za pomocą nadsiarczanu amonu zanotowano zdecydowanie niższe wartości transmisji światła. Oznacza to, że wprowadzenie modyfikowanych węgli do roztworów wodnych pozwala na otrzymanie stabilnych zawiesin, przez które światło nie może swobodnie przechodzić. Mają na to wpływ duże ilości tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym obecne na powierzchni materiałów, które prowadzą do wzrostu ich polarności i hydrofilności. Efekt ten jest najbardziej widoczny w przypadku zawiesin węgla C_{SBA-15} utlenionego w różnych warunkach, dla których przedstawiono profile zmian transmisji w funkcji wysokości naczynia pomiarowego (rys. 10). Udowodniono, że szybkość sedymentacji próbek utlenionych w temperaturze 60°C przez 6 i 12 godzin jest zdecydowanie mniejsza niż materiałów wyjściowych. Warto zaznaczyć, że nie zaobserwowano znaczących różnic w stabilności zawiesin węgla otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania przed i po funkcjonalizacji w ciągu 24 godzin pomiaru.

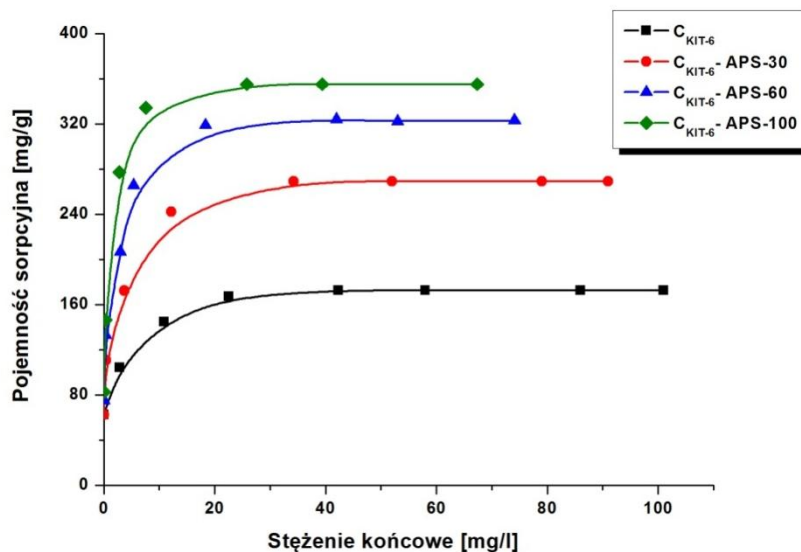


Rys. 10. Zmiany transmisji światła w funkcji wysokości naczynia pomiarowego zarejestrowane dla dyspersji czystego węgla C_{SBA-15} o strukturze heksagonalnej (A) oraz próbek utlenionych w temperaturze $60^{\circ}C$ odpowiednio przez 6 h - $C_{SBA-15-APS-6}$ (B) i 12 h - $C_{SBA-15-APS-12}$ (C) w roztworach wodnych - na podstawie pracy [H7].

W kolejnej pracy wchodzącej w cykl habilitacyjny, oznaczonej jako [H8], uporządkowany mezoporowaty węgiel o strukturze regularnej, otrzymany metodą twardego odwzorowania, poddano utlenieniu kwasowym roztworem nadsiarczanu amonu podobnie jak w publikacji [H7], jednakże zastosowano różne warianty temperaturowe tego procesu. Funkcjonalizację prowadzono w temperaturze 30, 60 i $100^{\circ}C$ przez 6 godzin. Badania wykazały, że proces utleniania węgla znacząco wpływa na jego parametry teksturalne. Modyfikacja nadsiarczanem amonu powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej, powierzchni mikroporów oraz całkowitej objętości porów materiału. Jednocześnie zaobserwowano wzrost jego średniej średnicy porów. Tlenowe grupy funkcyjne najprawdopodobniej lokalizują się u wejść do mikroporów, prowadząc do ich częściowego blokowania, a w konsekwencji do pogorszenia parametrów teksturalnych próbek. Informacje dotyczące właściwości strukturalnych otrzymanych węgla uzyskano na podstawie badań wykonanych z wykorzystaniem

dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Stwierdzono, że zastosowanie łagodnego utleniacza jakim jest nadsiarczan amonu nie wpływa na uporządkowanie struktury regularnej materiałów modyfikowanych w niższych temperaturach (30, 60°C). Dopiero proces utleniania prowadzony w 100°C powoduje spadek intensywności wszystkich refleksów występujących na profilu XRD w zakresie niskokątowym węgla, co świadczy o zmniejszeniu stopnia uporządkowania jego struktury. Obrazy materiałów uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły powyższe obserwacje. Badania termogravimetryczne próbek utlenionych wykazały, że zmiany masy rejestrowane w zakresie temperatur 150–800°C związane są z rozkładem tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni tych materiałów. Pík występujący na krzywych DTG w temperaturze poniżej 280°C świadczy o rozkładzie grup karboksylowych. Z kolei piki w zakresie temperatur 280–400°C oraz 450–650°C przypisywane są odpowiednio rozkładowi fenoli i laktonów [30]. Warto zaznaczyć, że ubytek masy związany z rozkładem poszczególnych organicznych grup funkcyjnych (zwłaszcza karboksylowych) jest większy dla próbek modyfikowanych w wyższych temperaturach. Materiały utlenione w 30, 60 i 100°C zawierają na powierzchni odpowiednio 3,37, 4,10 oraz 4,21 mmol/g ugrupowań o charakterze kwasowym, których obecność została również potwierdzona analizą spektroskopową.

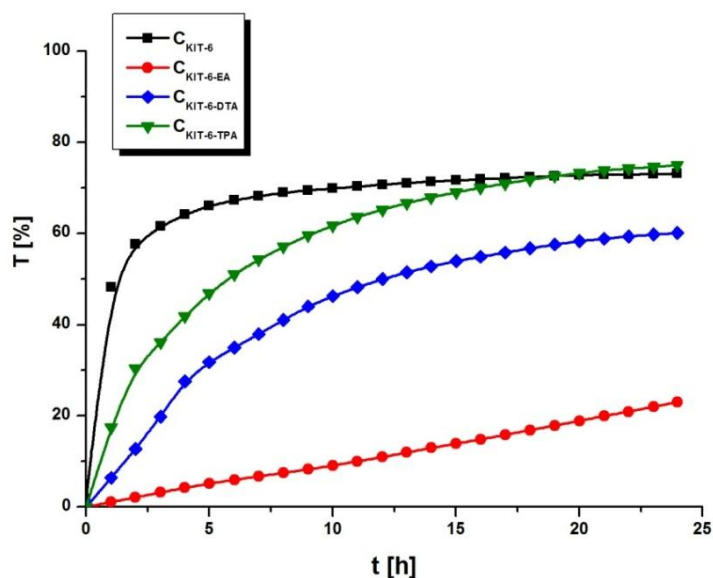
Ze względu na dużą aktywność powierzchniową i unikatowe właściwości fizykochemiczne węgla utlenionych mogą być one z powodzeniem stosowane w usuwaniu zanieczyszczeń z fazy ciekłej. W pracy [H8] zaproponowano ich wykorzystanie w procesach adsorpcji kationowego barwnika zasadowego – auraminy-O, która używana jest do barwienia drewna, skór, wełny, bawełny i papieru. Analogicznie jak we wcześniejszych pracach zbadano wpływ różnych parametrów takich jak: czas kontaktu adsorbentu z adsorbentem, pH i stężenie roztworów początkowych barwnika, a także temperatury na pojemności sorpcyjne węgla utlenionych. Dowiedziono, że czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w procesach usuwania auraminy-O z roztworów wodnych wynosi 100 minut. Z przeprowadzonych analiz wynika również, że środowisko zasadowe sprzyja adsorpcji barwnika na modyfikowanych materiałach węglowych. W roztworach o wysokim pH, tlenowe grupy funkcyjne (karboksylowe, fenolowe, hydroksylowe) obecne na powierzchni próbek ulegają deprotonacji, dzięki czemu mogą one efektywnie wiązać cząsteczki kationowej auraminy-O. Wykazano, że pojemności sorpcyjne węgla rosną wraz ze wzrostem początkowych stężeń roztworów barwnika. Przy niskich stężeniach adsorbentu stosunek ilości aktywnych centrów adsorpcyjnych na powierzchni materiałów do całkowitej liczby cząsteczek barwnika jest wysoki, co intensyfikuje ich wzajemne oddziaływanie. Powyżej pewnego stężenia, ograniczona liczba aktywnych miejsc adsorpcyjnych ulega wysyceniu i cząsteczki auraminy-O zostają gęsto upakowane na powierzchni adsorbentów. Stwierdzono, że ilość zaadsorbowanego barwnika maleje wraz ze wzrostem temperatury układu od 25 do 60°C. Wykazano, że jego adsorpcja na powierzchni mezoporowatych węgla jest procesem samorzutnym oraz egzotermicznym, o czym świadczą ujemne wartości zmiany entalpii swobodnej (ΔG°) i entalpii (ΔH°). Ponadto ujemne wartości zmian entropii układu dowodzą złożoności oddziaływań adsorbentu z adsorbentem. Omawiany proces adsorpcji lepiej opisuje model izotermi Langmuira, czego potwierdzeniem są wysokie wartości współczynników korelacji wynoszące 0,999. Stwierdzono, że utlenione węgle adsorbują znacznie większe ilości badanego barwnika w porównaniu do materiału wyjściowego (rys. 11). Wysokie pojemności sorpcyjne tych próbek są efektem zaproponowanej modyfikacji, która determinuje charakter oraz ilość reaktywnych grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni, wykazujących duże powinowactwo do barwnika zasadowego.



Rys. 11. Izotermę adsorpcji auraminy-O dla czystego węgla C_{KIT-6} o strukturze regularnej oraz próbek utlenionych w temperaturze 30°C (C_{KIT-6}-APS-30), 60°C (C_{KIT-6}-APS-60) i 100°C (C_{KIT-6}-APS-100) - na podstawie pracy [H7].

Cykl badań podejmujących temat funkcjonalizowanych grupami organicznymi mezoporowatych węgli i możliwości ich wykorzystania w roli adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej uzupełniają publikacje [H9] i [H10]. W pracach tych materiał węglowy o strukturze regularnej początkowo utleniono kwasowym roztworem nadsiarczuanu amonu przez 6 godzin w temperaturze 60°C. W kolejnym etapie celem wygenerowania na jego powierzchni grup o charakterze zasadowym, poddano go modyfikacji etyloaminą (EA), etylenodiaminą (EDA), dietylenotriaminą (DTA), trietylenotetraminą (TTA), tetraetylenopentaminą (TPA) przez 8 h w temperaturze 40°C. Przeprowadzone badania wykazały, że funkcjonalizacja węgla grupami aminowymi prowadzi do zmniejszenia uporządkowania jego mezoporowatej struktury regularnej, powierzchni właściwej oraz objętości porów. Największy spadek wartości parametrów teksturalnych zanotowano w przypadku próbek modyfikowanych aminami o najdłuższym łańcuchu węglowym. Stwierdzono, że organiczne grupy funkcyjne zawierające tlen i azot blokują mikropory i/lub małe mezopory [H9]. Analiza elementarna potwierdziła efektywność przeprowadzonej funkcjonalizacji. Zawartość azotu w próbkach po modyfikacji rośnie i mieści się w przedziale 2,1-7,8% wag. Po funkcjonalizacji materiału węglowego aminami na widmach spektroskopii w podczerwieni pojawiają się pasma przy liczbach falowych ~1114 cm⁻¹ oraz ~1632 cm⁻¹, które można przypisać odpowiednio drganiom w grupach C-N i N-H. Kolejne pasma charakterystyczne dla amin pojawiają się w zakresach 1450-1500 cm⁻¹ oraz 580-665 cm⁻¹. W ramach pracy [H10] zbadano stabilność dyspersji materiałów modyfikowanych aminami w wodzie. Wykazano, że najmniejszą stabilnością charakteryzuje się zawiesina zawierająca cząstki czystego węgla mezoporowatego o strukturze regularnej. Intensywność światła przechodzącego przez tę zawiesinę jest wysoka od początku pomiaru, co świadczy o tym, że materiał szybko sedymentuje na dno naczynia pomiarowego. Te obserwacje pozostają w zgodzie z wynikami badań przedstawionymi w pracy [H7]. Funkcjonalizacja węgla grupami aminowymi prowadzi do wzrostu stabilności jego dyspersji w roztworach wodnych. W przypadku zawiesin materiałów modyfikowanych etylenodiaminą, dietylenotriaminą oraz tetraetylenopentaminą wartości transmisji światła są mniejsze niż dla dyspersji wodnej czystego węgla. Stabilność dyspersji węgli funkcjonalizowanych aminami w roztworach wodnych rośnie w następującym

szeregu: $C_{KIT-6-TPA} < C_{KIT-6-DTA} < C_{KIT-6-EA}$, co ma bezpośredni związek z ich właściwościami fizykochemicznymi. Materiał $C_{KIT-6-EA}$ posiada większą ilość powierzchniowych grup o charakterze kwasowym (2,48 mmol/g) i mniejszą zawartość grup zasadowych (0,37 mmol/g) niż dwie pozostałe próbki. Stwierdzono, że im większy stosunek grup karboksylowych (wygenerowanych w trakcie procesu utleniania próbek) do grup aminowych na powierzchni materiałów, tym trwalsze są ich zawiesiny (rys. 12).

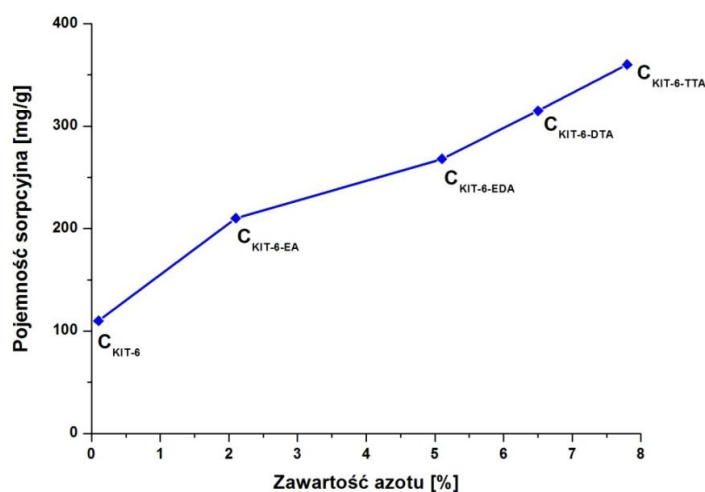


Rys. 12. Zmiany transmisji światła w funkcji czasu zarejestrowane dla dyspersji czystego węgla C_{KIT-6} o strukturze regularnej oraz próbek modyfikowanych etyloaminą ($C_{KIT-6-EA}$), dietylenotriaminą ($C_{KIT-6-DTA}$) i tetraetylenopentaminą ($C_{KIT-6-TPA}$) w roztworach wodnych - na podstawie pracy [H10].

W pracy [H10] zbadano również stabilność dyspersji węgla modyfikowanego tetraetylenopentaminą w wodnym roztworze surfaktantu Tween 80 oraz toluenie. Najniższą wartość transmisji światła w ciągu 24 godzin pomiaru zaobserwowano w przypadku zawiesiny próbki $C_{KIT-6-TPA}$ w roztworze surfaktantu, a najwyższą w toluenie. Na wysoką stabilność węgla w roztworze surfaktantu wpływają oddziaływania pomiędzy cząsteczkami Tween 80 i grupami aminowymi obecnymi na powierzchni węgla. Podjęta tematyka jest bardzo ważna z punktu widzenia zastosowania węgla jako adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej, ponieważ ścieki przemysłowe zawierają zwykle bardzo różnorodne związki chemiczne, które występują nie tylko w postaci roztworów wodnych, ale także trudno rozpuszczalnych w wodzie cieczo, emulsji, zawiesin i smół. W ich skład wchodzi bardzo często toluen, benzen, anilina, fenol, alkohole, estry, sole, barwniki, kwasy nieorganiczne oraz duże ilości surfaktantów. Zatem określenie stabilności dyspersji potencjalnego adsorbentu w różnych rozpuszczalnikach jest kluczowe, podobnie jak szybkość jego sedymentacji.

Mezoporowate węgle modyfikowane aminami zastosowano w procesie usuwania kwasowego barwnika poliazowego – czerwieni bezpośredniej 80 (z ang. *Direct Red 80, solophenyl red 3BL*, C.I. 35780) z roztworów wodnych [H9]. Adsorpcja barwnika zachodzi bardzo szybko w ciągu pierwszych 5 minut procesu, co można wytłumaczyć dużą ilością wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni mezoporowatych węgli, które są dostępne dla cząsteczek adsorbentu. W następnym etapie proces przebiega wolniej, ponieważ centra adsorpcyjne stopniowo ulegają wysyceniu cząsteczkami czerwieni bezpośredniej. Stan równowagi zostaje osiągnięty po około 30 minutach. Kinetykę adsorpcji

analizowanego barwnika na mezoporowatych materiałach węglowych lepiej opisuje model pseudo-drugiego rzędu niż pseudo-pierwszego rzędu. Ponadto stwierdzono, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa nie jest jedynym etapem kontrolującym szybkość adsorpcji czerwieni bezpośredniej 80. Wykazano, że skuteczność usuwania barwnika poliazowego z roztworów wodnych silnie zależy od pH roztworów adsorbentu i maleje wraz ze zwiększeniem jego wartości od 2,5 do 10. Jest to związane zarówno z właściwościami czerwieni bezpośredniej 80 (struktury, ładunku), jak i adsorbentów węglowych (ładunku powierzchniowego, zawartości grup aminowych). W środowisku kwasowym następuje protonacja grup aminowych obecnych na powierzchni mezoporowatych węgli, które mają duże powinowactwo do zdysocjowanych grup sulfonowych barwnika, w związku z czym proces adsorpcji zachodzi bardziej efektywnie niż w środowisku zasadowym. Mniejsza adsorpcja barwnika anionowego przy wyższych wartościach pH może być przypisana rosnącą konkurencją między jonami OH⁻ obecnymi w roztworze wodnym i anionami SO₃⁻ barwnika, które zajmują wolne miejsca adsorpcyjne na powierzchni węgli. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorbentu z 50 mg/l do 500 mg/l i temperatury procesu od 25 do 40°C, pojemności sorpcyjne mezoporowatych węgli modyfikowanych grupami aminowymi zwiększają się, co świadczy o endotermicznej naturze adsorpcji. Z kolei ujemne wartości entalpii swobodnej wskazują na samorzutność procesu. W pracy [H9] wykazano, że ilość zaadsorbowanego barwnika rośnie wraz ze wzrostem procentowej zawartości azotu występującego w grupach funkcyjnych obecnych na powierzchni mezoporowatych węgli (rys. 13). Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje podjęto próbę zdefiniowania mechanizmu oddziaływań na granicy faz adsorbent-adsorbat. W środowisku kwasowym bazuje on na elektrostatycznym przyciąganiu między ujemnie naładowanymi grupami sulfonowymi barwnika a dodatnio naładowanymi protonowanymi grupami aminowymi obecnymi na powierzchni materiałów węglowych.

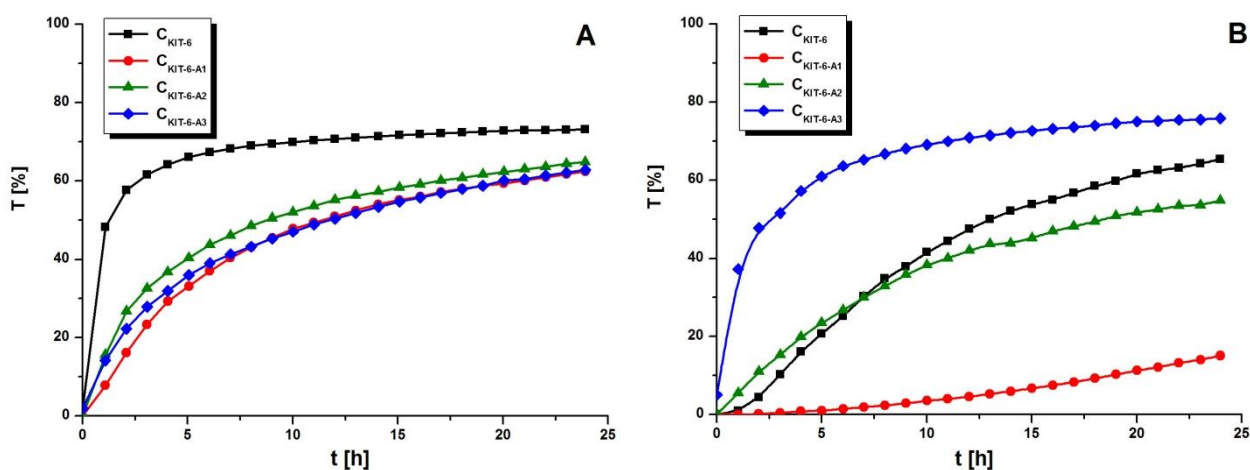


Rys. 13. Zależność pojemności sorpcyjnych czystego materiału węglowego C_{KIT-6} oraz próbek modyfikowanych aminami względem czerwieni bezpośredniej 80 od zawartości procentowej azotu - na podstawie pracy [H10].

Możliwość regeneracji otrzymanych adsorbentów węglowych została potwierdzona testami desorpcji barwnika zrealizowanymi z wykorzystaniem wody oraz roztworów bromku heksadecylotrimetyloamoniowego i wodorotlenku sodu. Najefektywniejszym eluentem barwnika był roztwór CTAB. Jego zastosowanie umożliwia regenerację mezoporowatych węgli i ponowne ich wykorzystanie w kolejnych procesach adsorpcyjnych.

Bardzo ważnym i ciekawym kierunkiem badań, podjętych w ramach rozprawy habilitacyjnej, było otrzymanie i scharakteryzowanie węgla modyfikowanych 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES), które dedykowano procesom adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) z roztworów wodnych. Zostały one przedstawione w pracach [H11] i [H12]. Analogicznie jak w publikacjach [H9] oraz [H10], w pierwszej kolejności węgiel o strukturze regularnej (C_{KIT-6}) poddano utlenianiu kwasowym roztworem nadsiarczanu amonu przez 6 godzin w temperaturze 60°C . Następnie przeprowadzono jego funkcjonalizację z wykorzystaniem mieszaniny zawierającej 30 ml metanolu i odpowiednio 1, 2, 3 lub 6 ml aminosilanu w temperaturze 40°C przez 8 godzin. W toku badań zdefiniowano wpływ zrealizowanego procesu modyfikacji na właściwości fizykochemiczne materiału węglowego. Wykazano, że próbki funkcjonalizowane za pomocą APTES charakteryzują się niższą powierzchnią właściwą oraz objętością porów w stosunku do czystego węgla. Spadek wartości tych dwóch parametrów teksturalnych jest najbardziej zauważalny w przypadku próbki modyfikowanej największą ilością aminosilanu. Jest to spowodowane blokowaniem mikroporów przez cząsteczki APTES, które mogą dodatkowo kondensować na powierzchni mezoporowatego węgla. Zaobserwowano również, że w wyniku funkcjonalizacji wzrasta średnia średnica porów. Przeprowadzone analizy wykazały, że modyfikacja powoduje wzrost procentowej zawartości azotu oraz generowanie powierzchniowych ugrupowań o charakterze zasadowym [H11]. Krzywe DTG materiałów modyfikowanych 3-aminopropylotrietoksylanem zawierają trzy piki w zakresie temperatur $60-650^{\circ}\text{C}$. Pochodzą one kolejno od rozkładu silanów luźno związanych z powierzchnią utlenionego mezoporowatego węgla przez wiązania wodorowe oraz rozerwania wiązań Si–O–C i Si–C. W przypadku próbki funkcjonalizowanej największą ilością aminosilanu piki te są wyraźnie przesunięte w stronę wyższych temperatur. Na widmach spektroskopii w podczerwieni materiałów modyfikowanych pojawia się nowe pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej w zakresie $960-1150\text{ cm}^{-1}$, które przypisywane jest drganiom Si–O–C. Dodatkowo, widoczne są pasma przy 1240 i 1322 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających Si–CH₂ i Si–CH₃. Odnotowano również obecność pasm przy liczbie falowej 696 i 1564 cm^{-1} przypisywanych drganiom deformacyjnym N–H w grupach aminowych. Pasma pochodzące od drgań rozciągających O–H grup silanolowych, a także N–H grup aminowych mogą się pokrywać, ponieważ występują w tym samym zakresie liczby falowej ($3200-3700\text{ cm}^{-1}$). Warto zaznaczyć, że widma spektroskopii w podczerwieni wszystkich próbek funkcjonalizowanych zawierają podobne pasma pochodzące od ugrupowań zawierających azot. Badania wykonane metodą dyfrakcji laserowej wykazały, że w wyniku modyfikacji węgla aminosilanem zmniejsza się wielkość jego cząstek, co obok właściwości powierzchniowych materiałów wpływa bezpośrednio na stabilność ich dyspersji w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Stwierdzono, że zawiesiny próbek funkcjonalizowanych za pomocą APTES w roztworach wodnych cechują się podobną trwałością i są bardziej stabilne od zawiesiny czystego węgla w ciągu 24 godzin pomiaru wykonanego za pomocą analizatora optycznego Turbiscan Lab Expert (rys. 14 A). Oznacza to, że szybkość sedymentacji ich cząstek jest mniejsza w porównaniu z materiałem C_{KIT-6} . W przypadku zastosowania jako rozpuszczalnika toluenu zaobserwowano, że intensywności światła przechodzącego przez zawiesiny czystego węgla i próbek modyfikowanych 3 i 6 ml aminosilanu gwałtownie wzrastają w ciągu pierwszych 5 h, po czym osiągają podobne wartości na poziomie około 50%. Wyjątek stanowi dyspersja materiału funkcjonalizowanego najmniejszą ilością APTES, dla której wartość transmisji rośnie do 30% w pierwszej godzinie pomiaru i później nie ulega zmianie. Charakteryzuje się ona największą stabilnością w rozpuszczalniku niepolarnym. Najbardziej zauważalne różnice w stabilności dyspersji materiałów zanotowano w wodnym

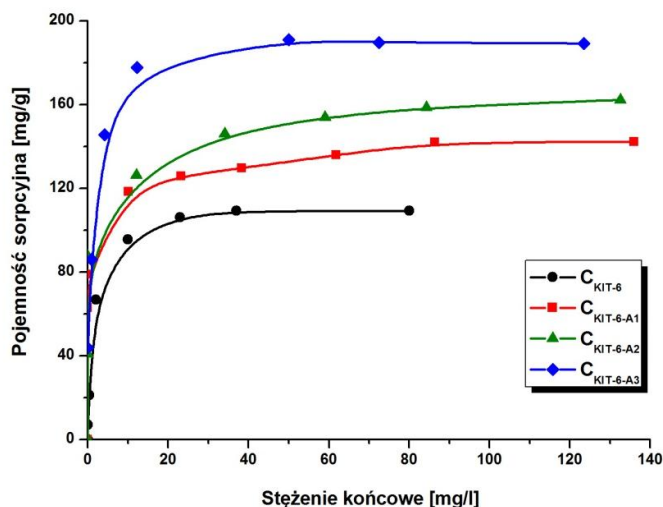
roztworze surfaktantu Tween 80 (rys. 14 B). Zawiesina węgla modyfikowanego przy użyciu 1,2 ml aminosilanu jest najtrwalsza i to dla niej zaobserwowano najniższe wartości transmisji światła, co świadczy o tym, że cząsteczki surfaktantu mogą oddziaływać z grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni badanego materiału. Dyspersje koloidalne pozostałych próbek w wodnym roztworze Tween 80 charakteryzują się mniejszą stabilnością, a ich cząstki szybciej opadają na dno naczynia pomiarowego. Stwierdzono, że im wyższa zawartość grup o charakterze kwasowym przy niewielkim udziale grup zasadowych na powierzchni mezoporowatych węgli, tym większa jest stabilność ich dyspersji w roztworze surfaktantu. Wówczas możliwe jest tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni materiałów i w cząsteczkach surfaktantu Tween 80.



Rys. 14. Zmiany transmisji światła w funkcji czasu zarejestrowane dla dyspersji czystego węgla C_{KIT-6} o strukturze regularnej oraz próbek modyfikowanych aminosilanem (A1, A2, A3 – materiały funkcjonalizowane odpowiednio 1,2, 3, 6 ml APTES) w wodzie (A) i roztworze surfaktantu Tween 80 - na podstawie pracy [H11].

Otrzymane materiały węglowe, modyfikowane 3-aminopropylotrietoksylsilanem, wykorzystano w procesach usuwania herbicydu 2,4-D z roztworów wodnych [H12]. Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy stosuje się jako środek do zwalczania chwastów dwuliściennych w rolnictwie, leśnictwie, sadownictwie. Ze względu na sposób działania w roślinach może być aplikowany w formie zabiegów nalistnych lub doglebowo. Przemiany, którym herbicyd 2,4-D ulega w glebie, związane są z jego przemieszczaniem się z wodą gruntową, glebą erodowaną przez wiatr i wodę oraz z ulatnianiem się go do atmosfery. Skutkiem tych procesów może być przeniesienie herbicydu na uprawy sąsiednie oraz skażenie wód i terenów położonych nawet w znacznej odległości od miejsca aplikacji. Zanieczyszczenie zbiorników wodnych kwasem 2,4-dichlorofenoksyoctowym stanowi poważny problem, ponieważ jest on związkiem, który może ulegać akumulacji w środowisku naturalnym i wykazywać toksyczne efekty wobec zwierząt i ludzi [68,69]. Adsorpcja herbicydu 2,4-D na powierzchni zsyntetyzowanych w ramach pracy habilitacyjnej mezoporowatych węgli okazała się bardzo skuteczną metodą jego usuwania z roztworów wodnych. W publikacji [H12] wykazano, że czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej wynosi 120 minut. Maksymalne pojemności sorpcyjne materiałów węglowych mieszczą się w przedziale 109-191 mg/g i są największe dla próbek modyfikowanych aminosilanem (rys. 15). Funkcjonalizacja węgla za pomocą APTES powoduje zmianę jego ładunku powierzchniowego na dodatni, co sprzyja adsorpcji anionowego herbicydu. Można zatem wnioskować, że zasadowe grupy

funkcyjne zawierające azot, generowane na powierzchni węgla w wyniku modyfikacji, zwiększają jego powinowactwo do kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego.



Rys. 15. Izoterm adsorpcji herbicydu 2,4-D dla czystego węgla C_{KIT-6} o strukturze regularnej oraz próbek modyfikowanych aminosilanem (A1, A2, A3 – materiały funkcjonalizowane odpowiednio 1, 2, 3, 6 ml APTES) - na podstawie pracy [H12].

Stwierdzono, że adsorpcja 2,4-D jest procesem endotermicznym i samorzutnym. Bardzo istotnym parametrem wpływającym na pojemności sorpcyjne węgla względem herbicydu było pH roztworów adsorbentu. Od pH środowiska adsorpcji zależy zarówno ładunek powierzchniowy węgla, jak również stopień jonizacji cząsteczki adsorbentu. Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest słabym kwasem, jego wartość pK_a wynosi 2,73. Oznacza to, że w środowisku o pH niższym od 2,73 występuje w postaci sprotonowanej, natomiast w roztworach o wyższym pH w postaci zdysocjowanej. Wykazano, że wydajność usuwania 2,4-D rośnie w zakresie pH roztworów od 2 do 3, później pozostaje niezmienna aż do pH 5, po czym maleje wraz ze wzrostem zasadowego odczynu środowiska adsorpcji. W związku z tym stwierdzono, że mechanizm adsorpcji w środowisku kwasowym ($pH \geq 3$) opiera się głównie na oddziaływaniu elektrostatycznym pomiędzy sprotonowanymi grupami aminowymi obecnymi na powierzchni węgla i ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi 2,4-D. Podobnie jak we wcześniejszych pracach dotyczących usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych przez materiały węglowe przeprowadzono matematyczny opis procesu adsorpcji. Wykorzystano do tego celu modele kinetyki pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modele izoterm Langmuira i Freundlicha. Otrzymane dane eksperymentalne jednoznacznie potwierdziły, że proces adsorpcji herbicydu 2,4-D zdecydowanie najlepiej opisuje model kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Wskazują na to wartości współczynnika korelacji R^2 bliskie jedności oraz oszacowanych pojemności sorpcyjnych korespondujących bezpośrednio z danymi uzyskanymi eksperymentalnie. Parametry kinetyczne wyznaczone z wykorzystaniem modelu pseudo-pierwszego rzędu znacznie odbiegały od danych uzyskanych w trakcie testów laboratoryjnych, co eliminuje je z zastosowania do opisu omawianego procesu adsorpcji. Dodatkowo stwierdzono, że przyjmując za wyznacznik dopasowania izotermi teoretycznej do izotermi doświadczalnej wartości współczynnika korelacji R^2 , najlepiej proces adsorpcji herbicydu 2,4-D na powierzchni mezoporowatych węgla opisuje model Langmuira. W końcowym etapie badań zweryfikowano stabilność połączeń adsorbent-adsorbent za pomocą testów desorpcji przeprowadzonych w wodzie destylowanej. Zaobserwowano, że znacznie więcej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego

wymywa się z powierzchni materiałów modyfikowanych aminosilanem w porównaniu z czystym węglem. Wykazano, że cząsteczki 2,4 D lokalizują się zarówno na zewnętrznej powierzchni adsorbentów, jak i w ich porach. W związku z tym szybkość ich uwalniania jest uzależniona od siły oddziaływań węgiel-herbicyd. Proces desorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z powierzchni zsyntetyzowanych materiałów najlepiej opisuje model kinetyczny Korsmeyera-Peppasa [68].

Reasumując, w pracach [H7]-[H12] wykazano, że modyfikacja węgla wybranymi grupami organicznymi prowadzi do zmiany ich właściwości kwasowo-zasadowych, powierzchniowej hydrofobowości, wartości potencjału dzeta, rozkładów wielkości cząstek oraz stabilności ich dyspersji w różnych rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Udowodniono, że chemia powierzchni materiałów węglowych ma bardzo istotny wpływ na adsorpcję różnego typu zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Dobór odpowiednich organicznych grup funkcyjnych do modyfikacji węgla pozwala na zwiększenie ich powinowactwa do szerokiej gamy toksycznych związków, co skutkuje wzrostem efektywności procesów ich usuwania ze zbiorników wodnych. Ważna jest również optymalizacja warunków adsorpcji oraz możliwości regeneracji adsorbentów węglowych.

4.3.5. Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia

Badania podjęte w ramach monotematycznego cyklu prac habilitacyjnych wpisują się w trendy współczesnej chemii materiałowej, technologii chemicznej oraz ochrony środowiska. Dotyczyły syntezy, modyfikacji oraz charakterystyki uporządkowanych mezoporowatych węgla, które mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w procesach adsorpcji zarówno związków biologicznie czynnych, jak również wybranych zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Różnorodne metody ich otrzymywania oraz funkcjonalizacji pozwoliły na zaprojektowanie nowych, efektywnych adsorbentów, cechujących się odmiennymi parametrami fizykochemicznymi oraz strukturalnymi. Wykazano, że poprzez odpowiedni dobór modyfikatorów można w dowolny sposób zmieniać ich aktywność powierzchniową, właściwości kwasowo-zasadowe i hydrofilowo-hydrofobowe, które mogą przyczynić się do poszerzenia ich możliwości aplikacyjnych. Ważnym elementem badań było poznanie mechanizmu wiązania aminokwasów, syntetycznych barwników oraz herbicydów na powierzchni materiałów węglowych w zależności od różnych czynników. Znajomość parametrów wpływających na adsorpcję związków organicznych umożliwiło takie dobranie warunków prowadzenia procesu, aby uzyskać jak największą jego wydajność. Optymalizacja warunków adsorpcji pozwoliła również na zaproponowanie pewnych rozwiązań technologicznych procesu, które w przyszłości mogą być wykorzystane na skalę przemysłową. Zrealizowane badania mają duże znaczenie poznawcze oraz aplikacyjne. Stanowią istotne uzupełnienie doniesień literaturowych w analizowanym zakresie tematycznym. Ponadto, ciągle rosnąca liczba publikacji dotyczących wykorzystania modyfikowanych mezoporowatych materiałów węglowych, otrzymywanych różnymi metodami, jako adsorbentów związków organicznych świadczy o aktualności podjętej tematyki.

Do najważniejszych osiągnięć badawczych zaprezentowanych w monotematycznym cyklu publikacji zaliczyć należy:

- Określenie wpływu zastosowanej matrycy krzemionkowej oraz użytego prekursora węglowego na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne uporządkowanych węgla mezoporowatych.

- Wykazanie, że zarówno rodzaj mezoporowatej struktury, jak również parametry teksturalne mają zasadniczy wpływ na pojemności sorpcyjne węgla względem L-feniloalaniny i L-histydyny.
- Stwierdzenie, że trójwymiarowa struktura regularna materiałów wiąże się z większą dostępnością porów dla cząsteczek adsorbatów, niż dwuwymiarowa struktura heksagonalna.
- Wykazanie, że adsorpcja L-feniloalaniny i L-histydyny na powierzchni mezoporowatych węgla zachodzi najbardziej efektywnie w roztworach buforowych o pH zbliżonym do ich punktów izoelektrycznych. Jest to związane z występowaniem silnych oddziaływań hydrofobowych między cząsteczkami aminokwasów, które sprzyjają ich ciasnemu upakowaniu w mezoporach materiałów.
- Przeprowadzenie po raz pierwszy skutecznych modyfikacji mezoporowatych materiałów węglowych związkami lantanowców oraz określenie ich wpływu na parametry teksturalne, uporządkowanie struktury, właściwości kwasowo-zasadowe i adsorpcyjne materiałów.
- Wykazanie, że obecność związków lantanu lub ceru na powierzchni węgla powoduje wzrost ich pojemności sorpcyjnych względem barwników syntetycznych. Sugeruje to, że w trakcie procesów usuwania wybranych zanieczyszczeń z roztworów wodnych, oprócz adsorpcji fizycznej zachodzi również reakcja chemiczna między jonami lantanu/ceru i cząsteczkami adsorbatów prowadząca do powstania związków kompleksowych.
- Stwierdzenie, że charakter powierzchni materiałów węglowych ma zasadniczy wpływ na adsorpcję różnego typu związków organicznych z roztworów wodnych.
- Określenie wpływu warunków utleniania (czasu, temperatury) mezoporowatych węgla za pomocą kwasowego roztworu nadsiarczanu amonu na ich właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne. Efektem tych badań było wyznaczenie optymalnych parametrów funkcjonalizacji, która powoduje wygenerowanie dużej ilości ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym na powierzchni węgla, cechujących się wysokim powinowactwem do barwników zasadowych.
- Opracowanie efektywnej metody funkcjonalizacji zsyntezowanych mezoporowatych materiałów węglowych etyloaminą, etylenodiaminą, dietylenotriaminą, trietylenotetraminą, tetraetylenopentaminą oraz 3-aminopropylotrietoksylanem celem zwiększenia ich aktywności powierzchniowej oraz powinowactwa do wybranych zanieczyszczeń organicznych o charakterze kwasowym.
- Zastosowanie po raz pierwszy metody wielokrotnego rozproszenia światła do określenia stabilności dyspersji mezoporowatych węgla modyfikowanych grupami organicznymi w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych oraz szybkości ich sedymentacji.
- Wykazanie, że obecność na powierzchni węgla ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym prowadzi do wzrostu ich polarności i hydrofilności, co skutkuje zwiększeniem stabilności ich dyspersji w roztworach wodnych, mającej bezpośredni wpływ na szybkość sedymentacji cząstek materiałów.
- Opracowanie optymalnych warunków adsorpcji (pH układu reakcyjnego, czasu kontaktu adsorbentów z adsorbatami, temperatury) wybranych związków organicznych na powierzchni modyfikowanych mezoporowatych węgla, uzupełnione opisem parametrów kinetycznych procesów, wyznaczonych w oparciu o równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, oraz parametrów izoterm adsorpcji obliczonych z wykorzystaniem modeli Langmuira i Freundlicha.

- Zdefiniowanie mechanizmów oddziaływań związków biologicznie czynnych i wybranych zanieczyszczeń z powierzchnią materiałów węglowych.
- Określenie optymalnych warunków regeneracji zużytych adsorbentów węglowych, dzięki której możliwe jest odtworzenie ich pierwotnej struktury porowatej i powtórne wykorzystanie w procesach adsorpcyjnych.

4.3.6. Cytowana literatura

- [1] P. Nowicki, J. Kazmierczak, R. Pietrzak, Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder Technol.* 269 (2015) 312-319.
- [2] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH, *Carbon* 39 (2001) 741-749.
- [3] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation, *Catal. Today* 150 (2010) 107-114.
- [4] O. Kazak, Y.R. Eker, H. Bingöl, A. Tor, Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 189-197.
- [5] M.J. Ahmed, Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review, *Process Saf. Environ. Prot.* 102 (2016) 168-182.
- [6] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743-7747.
- [7] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, Ordered Mesoporous Carbons, *Adv. Mat.* 13 (2001) 677-681.
- [8] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.
- [9] J. Choma, M. Kloske, A. Zawiślak, M. Jaroniec, Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych, *Ochrona Środowiska* 29 (2007) 3-9.
- [10] J. Goscianska, R. Pietrzak, „Ordered Mesoporous Carbons – Synthesis, Modification and Application in Adsorption Processes”, Chapter 5 (p.119-137), 2015, w “Comprehensive Guide for Mesoporous Materials”, Volume 1: “Synthesis and Characterization”, Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-63463-958-3.
- [11] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3696-3717.
- [12] L. Sterk, J. Górka, J. M. Jaroniec, Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Asp.* 362 (2010) 20-27.
- [13] M. Jaroniec, J. Choma, J. Górka, A. Zawiślak, Colloidal Silica Templating Synthesis of Carbonaceous Monoliths Assuring Formation of Uniform Spherical Mesopores and Incorporation of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1069-1075.
- [14] O.A. Simakova, A-R. Leino, B. Campo, P.M. Arvela, K. Kordas, J-P. Mikkola, D.Y. Murzin, Linoleic acid isomerization over mesoporous carbon supported gold catalysts, *Catal. Today* 150 (2010) 32-36.
- [15] J. Zhou, J. He, T. Wang, D. Sun, G. Zhao, X. Chen, D. Wang, Z. Di, NiCl₂ assisted synthesis of ordered mesoporous carbon and a new strategy for a binary catalyst, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5776-5781.
- [16] J. Li, J. Gu, H. Li, Y. Liang, Y. Hao, X. Sun, L. Wang, Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating routes, *Microp. Mesop. Mater.* 128 (2010) 144-149.
- [17] J. Górka, M. Jaroniec, Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Mesoporous Carbons Synthesised by Soft Templating, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11657-11660.
- [18] X. Qian, Y. Wan, Y. Wen, N. Jia, H. Li, D. Zhao, Synthesis of ordered mesoporous crystalline carbon-anatase composites with high titania content, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 367-373.
- [19] J. Zhang, Z. Shen, W. Shan, Z. Mei, W. Wang, Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 76-83.
- [20] J. Liu, Q. Zhou, J. Chen, L. Zhang, N. Chang, Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 859-867.
- [21] M. Jang, J. Park, E. Shin, Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal, *Micropor. Mesop. Mater.* 75 (2004) 159-168.

- [22] C. Wang, B. Li, J. Mi, Preparation of fly ash/rare earth adsorbent and its application for reactive dye from aqueous solutions, *Mater. Sci. Forum.* 743-744 (2013) 409-413.
- [23] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, Y. Wang, Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO₂, *J. Solid State Chem.* 177 (2014) 3490–3498.
- [24] W. Gu, Q. Xie, M. Xing, D. Wu, Enhanced adsorption of phosphate onto zinc ferrite by incorporating cerium, *Chem. Eng. Res. Des.* 117 (2017) 706-714.
- [25] C. Li, Y. Zhang, X. Wang, X. Yin, N. Luo, A. Khayambashi, Y. Wei, The synthesis and characterization of hydrous cerium oxide nanoparticles loaded on porous silica micro-sphere as novel and efficient adsorbents to remove phosphate radicals from water, *Micropor. Mesopor. Mat.* 279 (2019) 73–81.
- [26] M. Brigante, P. Schulz, Cerium(IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 563–570.
- [27] S. Ahmadi, H. Sepehrain, S. Waqif-husain, A. Rezazolfaghari-daryani, M. Azadmousavi, Modified Mesoporous Cerium(III) Silicate: Synthesis, Characterization and Adsorption Studies of Heavy Metal Ions, *Orient. J. Chem.* 28 (2012) 715-723.
- [28] H. Deng, X. Yu, Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 205-212.
- [29] K. R. Alhooshani, Adsorption of chlorinated organic compounds from water with cerium oxide-activated carbon composite, *Arab. J. Chem.*, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.013>
- [30] Z. Wu, P. Webley, D. Zhao, Comprehensive Study of Pore Evolution, Mesostructural Stability, and Simultaneous Surface Functionalization of Ordered Mesoporous Carbon (FDU-15) by Wet Oxidation as a Promising Adsorbent, *Langmuir* 26 (2010) 10277–10286.
- [31] R. Moreno-Tovar, E. Terres, J. Rangel-Mendez, Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal, *Appl. Surf. Sci.* 303 (2014) 373-380.
- [32] M. Barczak, K. Michalak-Zwierz, K. Gdula, K. Tyszczyk-Rotko, R. Dobrowolski, A. Dąbrowski, Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions, *Micropor. Mesopor. Mat.* 211 (2015) 162-173.
- [33] Y. Deng, Y. Cai, Z. Sun, D. Gu, J. Wei, W. Li, X. Guo, J. Yang, D. Zhao, Controlled Synthesis and Functionalization of Ordered Large-Pore Mesoporous Carbons, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3658-3665.
- [34] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrikson, B. Chmelka, G. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* 279 (1998) 548-52.
- [35] P. Fulvio, B. Grabicka, R. Grudzien, M. Jaroniec, Effects of Hydrothermal Treatment and Template Removal on the Adsorption and Structural Properties of SBA-16 Mesoporous Silica, *Ads. Sci. & Technol.* 25 (2007) 439-449.
- [36] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, C. Zhang, H. Ru, Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, *Micropor. Mesopor. Mater.* 194 (2014) 167-173.
- [37] A. Vinu, K. Hossain, G. Kumar, K. Ariga, Adsorption of L-histidine over mesoporous carbon molecular sieves, *Carbon* 44 (2006) 530-536.
- [38] G. El Shafei, N. Moussa, Adsorption of some essential amino acids on hydroxyapatite, *J. Colloid Interf. Sci.* 238 (2001) 160-166.
- [39] S. Munsch, M. Hartmann, S. Ernst, Adsorption and separation of amino acids from aqueous solutions on zeolites, *Chem. Commun.* 19 (2001) 1978-1979.
- [40] D. Palit, S. Moulik, Adsorption behaviors of L-histidine and DL-tryptophan on cholesterol, silica, alumina, and graphite, *J. Colloid Interf. Sci.* 239 (2001) 20-26.
- [41] G. El Shafei, Effect of pore structure on surface characteristics of zirconium phosphate-modified silica, *J. Colloid Interf. Sci.* 250 (2002) 394-399.
- [42] D. Long, R. Zhang, W. Qiao, L. Zhang, X. Liang, L. Ling, Biomolecular adsorption behavior on spherical carbon aerogels with various mesopore sizes, *J. Colloid Interf. Sci.* 331 (2009) 40-46.
- [43] Y. Dong, H. Lin, F. Qu, Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption, *Chem. Eng. J.* 193-194 (2012) 169-177.
- [44] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S. Agarwal, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies, *J. Colloid Interf. Sci.* 362 (2011) 457-462.
- [45] Y. Tian, P. Liu, X. Wang, H. Lin, Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto ordered mesoporous carbons, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1263-1269.

- [46] A. Mittal, L. Kurup, J. Mittal, Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers, *J. Hazard. Mat.* 146 (2007) 243-248.
- [47] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [48] H. Li, N. An, G. Liu, J. Li, N. Liu, M. Jia, W. Zhang, X. Yuan, Adsorption behaviors of methyl orange dye on nitrogen-doped mesoporous carbon materials, *J. Colloid Interf. Sci.* 466 (2016) 343-351.
- [49] D. Zhao, W. Zhang, C. Chen, X. Wang, Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes, *Procedia Environm. Sci.* 18 (2013) 890-895.
- [50] E. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D. Nibou, M. Trari, Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO, *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015) 336-344.
- [51] G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263-274.
- [52] S. Langergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [53] Y. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [54] W. Weber, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31-60.
- [55] J. Goscińska, R. Pietrzak, Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles, *Catal. Today* 249 (2014) 259-264.
- [56] G. Dotto, M. Vieira, L. Pinto, Kinetic and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6862-6868.
- [57] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials- Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents, *J. Hazard. Mat.* 136 (2006) 567-578.
- [58] R.S. Ribeiro, N.A. Fathy, A.A. Attia, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation, *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 112–121.
- [59] M. Ghaedi, N. Mosallanejad, Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbons, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1085-1096.
- [60] M. Wawrzekiewicz, Sorption of Sunset Yellow dye by weak base anion exchanger – kinetic and equilibrium studies, *Environ. Technol.* 32 (2011) 455-465.
- [61] M. Anbia, R. Dehghan, Functionalized CMK-3 mesoporous carbon with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole for Hg(II) removal from aqueous media, *J. Environ. Sci.* 26 (2014) 1541-1548.
- [62] D. Saha, K.E. Warren, A.K. Naskar, Soft-templated mesoporous carbons as potential materials for oral drug delivery, *Carbon* 71 (2014) 47-57.
- [63] Y. Gao, W. Zhu, J. Liu, D. Di, D. Chang, T. Jiang, S. Wang, A geometric pore adsorption model for predicting the drug loading capacity of insoluble drugs in mesoporous carbon, *Int. J. Pharm.* 485 (2015) 25-30.
- [64] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- [65] F. Ciesielczyk, M. Nowacka, A. Przybylska, T. Jesionowski, Dispersive and electrokinetic evaluation of alkoxy silane-modified MgO·SiO₂ oxide composite and pigment hybrids supported on it, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 376 (2011) 21-30.
- [66] User Guide Lab 2_2 Turbiscan Lab Edition 2, 02/2016
- [67] E. Lee, M. Lee, C. Rhee, Effect of solvents on the dispersion stability of Alloy 625 nanoparticles, *Solid State Phenom.* 119 (2007) 307-310.
- [68] A. Olejnik, I. Nowak, G. Schroeder, Functionalized polystyrene beads as carriers in release studies of two herbicides: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, *Int. J. Env. Sci. Tech.* doi.org/10.1007/s13762-018-2138-4 (2018)
- [69] V. Njoku, M. Asif, B. Hameed, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modelling, *Desalin. Water Treat.* 55 (2015) 132-141.

5. Przebieg pracy naukowo-badawczej

W roku 2000 rozpoczęłam studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Ze względu na zainteresowania zagadnieniami związanymi z ochroną środowiska, a w szczególności katalitycznymi procesami usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych, pracę magisterską realizowałam w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Marii Ziółek. Celem badań była synteza katalizatorów platynowych na nośnikach mikro- i mezoporowatych, a także charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych oraz katalitycznych. Zsyntetyzowane materiały testowałam w reakcji redukcji tlenków azotu propenem przy zastosowaniu unikalnej w skali światowej techniki Operando łączącej spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz spektrometrię masową (MS). Badania te wykonałam na stażu naukowym odbytym w ramach stypendium Socrates-Erasmus w Laboratoire Catalyse & Spectrochimie w Caen (Francja) pod opieką Pana prof. Marco Daturi. Studia magisterskie ukończyłam z wyróżnieniem *Maxima Cum Laude* w 2005 roku.

Ciekawa tematyka naukowa sprawiła, że postanowiłam kontynuować badania na studiach doktoranckich w latach 2005-2009. Głównym nurtem moich badań było wówczas opracowanie nowych katalizatorów metalicznych, które mogą być wykorzystywane zarówno w procesach DeNO_x (redukcji tlenków azotu propenem), jak również Water Gas Shift (konwersji CO z parą wodną). Jako faza aktywna katalizatorów stosowana była platyna, a elementem nowości było otrzymanie nowych matryc dla platyny. Interesującymi nośnikami okazały się metalokrzemianowe materiały typu MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) i MCF (*Mesocellulous Silica Foam*), a także mezoporowate tlenki pojedyncze i mieszane, zawierające cyrkon i niob. Liczne badania wykazały, że w procesie syntezy tego typu materiałów istnieje możliwość precyzyjnej kontroli wymiaru powstających porów, ich objętości i powierzchni właściwej. Dobór składników stosowanych matryc dla platyny podyktowany był unikalnymi właściwościami cyrkonu i niobu. Pierwszy z nich (Zr) wyraźnie podnosił stabilność termiczną katalizatora i modyfikował jego morfologię, a drugi (Nb) wykazywał właściwości kwasowe bądź utleniające w zależności od otoczenia. Badania te były częściowo finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu promotorskiego nr N N204 3735 33. W trakcie studiów doktoranckich odbyłam ponownie dwa kilkumiesięczne staże naukowe w Laboratoire Catalyse & Spectrochimie w Caen. Efektem badań wykonanych we Francji było określenie mechanizmów reakcji katalitycznych, czyli poznanie natury i struktury miejsc aktywnych, identyfikacja związków pośrednich reakcji, ich etapów, a także kinetyki. W tym czasie otrzymałam Stypendium Funduszu im. Rodziny Kulczyków oraz „Stypendium dla najlepszych doktorantów w Wielkopolsce z zakresu nauk przyczyniających się do rozwoju strategicznych obszarów regionu” Fundacji UAM. Dnia 15 czerwca 2009 roku odbyła się publiczna obrona mojej rozprawy doktorskiej pt.: „Mezoporowate materiały zawierające cyrkon i niob jako nośniki dla platyny - właściwości fizykochemiczne i katalityczne”. Decyzją Rady Wydziału z dnia 19 czerwca 2009 r. uzyskałam stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Rozprawa doktorska otrzymała wyróżnienie do Nagrody im. Aleksandra Zamojskiego, przyznawane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne.

W październiku 2009 roku zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM, której kierownikiem jest Pani prof. dr hab. Izabela Nowak. Początkowo moje badania koncentrowały się na syntezie nowych katalizatorów srebrnych, bazujących na mezoporowatych materiałach zawierających tytan i wanad oraz mikroporowatych węglach aktywnych otrzymywanych z różnych prekursorów pochodzenia organicznego (np. pestek owoców, łupin

orzechów). Dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa otrzymanych nośników pozwoliła na osiągnięcie dużej dyspersji srebra determinującej w głównej mierze wysoką aktywność katalityczną. Katalizatory srebrne były stosowane w dwóch procesach: reakcji utleniania cykloheksenu oraz utleniania styrenu przy użyciu nadtlenu wodoru. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że utlenianie cykloheksenu oraz styrenu są ważnymi przemysłowymi reakcjami prowadzącymi do uzyskania różnorodnych chemikaliów, które stanowią bardzo cenne prekursory w opracowywaniu leków, agrochemikaliów, środków owadobójczych, plastyfikatorów, perfum, środków słodzących. Reakcja utleniania styrenu była prowadzona przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, które jako energooszczędna, ekonomiczna i bezpieczna dla środowiska technologia, przeżywa w ostatnich latach burzliwy rozwój ze względu na poszukiwanie nowych metod aktywacji reakcji chemicznych.

Kolejnym nurtem badań naukowych podjętych przeze mnie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora było opracowanie nowych, bazujących na funkcjonalizowanych różnymi grupami organicznymi krzemionkach, nośników dla leków słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dzięki obecności licznych wolnych grup silanolowych na wewnętrznej powierzchni porów, uporządkowane mezoporowate krzemionki wykazują zdolność do adsorbowania dużych ilości różnorodnych związków aktywnych. Zastosowanie ich jako nośników leków wpływa na poprawę ich biodostępności, pozwala zredukować ilość efektów ubocznych, wydłuża czas ich obecności i działania w organizmie.

W ostatnich latach w kręgu moich zainteresowań naukowych jest będące przedmiotem postępowania habilitacyjnego otrzymywanie nowych, mezoporowatych adsorbentów węglowych, które ze względu na specyficzne właściwości mechaniczne i chemiczne, dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz dużą objętość porów mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń zawartych w ściekach (barwników, jonów metali ciężkich, fosforanów, surfaktantów, pestycydów), jak również jako nośniki aktywnych substancji farmaceutycznych (APIs - *Active Pharmaceutical Ingredients*). Zastosowanie materiałów węglowych jako innowacyjnych układów dostarczania APIs jest przedmiotem grantu SONATA 12 nr 2016/23/D/NZ7/01347 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego jestem kierownikiem. Jako modelowe substancje farmaceutyczne zostały wybrane takie, których mechanizm działania farmakologicznego wymaga algorytmów częstego dawkowania. Dodatkowo ich niska rozpuszczalność (paracetamol, benzokaina), znaczna nietrwałość chemiczna (tebipenem piwoksylu, ampicylina) oraz niska przenikalność (losartan potasu, amfoterycyna) mogą stanowić ograniczenia przy opracowaniu określonych postaci leków. W ramach projektu przeprowadzana jest szczegółowa charakterystyka oddziaływań pomiędzy nośnikami węglowymi a substancjami farmaceutycznymi za pomocą metod spektroskopowych i termicznych, jak również analizy rozpuszczalności APIs, ich trwałości chemicznej, uwalniania, przenikalności przez układy błon biologicznych. Grant realizowany jest we współpracy z Uniwersytetem Medycznym im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu.

W ramach współpracy z zespołem Pana prof. dr. hab. Wojciecha Franusa z Politechniki Lubelskiej zajmuję się również modyfikacją zeolitów otrzymywanych metodą hydrotermalną z popiołów lotnych, a także ich wykorzystaniem w procesach adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej (m.in. związków ropopochodnych, barwników, fosforanów, pestycydów, naturalnych nuklidów promieniotwórczych) oraz gazowej (CO₂). Część tych badań było realizowane w ramach grantów finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (m.in. „Wytwarzanie sorbentu zeolitowego na bazie popiołów lotnych i jego zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska”, „Wytwarzanie

i utylizacja zeolitowych sorbentów związków ropopochodnych”) oraz The Research Council of Norway („CO₂ post-combustion capture using amine impregnated synthetic zeolites”).

W trakcie mojej pracy naukowej na Wydziale Chemii UAM otrzymałam szereg prestiżowych nagród m.in. „Stypendium Naukowe Miasta Poznania dla młodych badaczy” za cykl prac poświęconych syntezie oraz badaniom fizykochemicznym katalizatorów platynowych osadzonych na mezoporowatych nośnikach zawierających cyrkon i niob, aktywnych w wybranych procesach katalitycznych (2010 r.), „Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców” przyznawane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2016-2019), Stypendium Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla nauczycieli akademickich za wybitne osiągnięcia naukowe (2017 r.), nagrody zespołowe Rektora UAM za osiągnięcia w pracy naukowej (2014-2016), dydaktycznej (2014 r.) i organizacyjnej (2014 r.). W 2018 roku zostałam laureatką stypendium habilitanckiego „L'ORÉAL POLSKA DLA KOBIET I NAUKI”.

Od momentu zatrudnienia na stanowisku adiunkta prowadzę zajęcia dydaktyczne ze studentami I i II stopnia studiów w Zespole Dydaktycznym Technologii Chemicznej i Badania Materiałów. Obejmują one m.in. ćwiczenia laboratoryjne z „Analityki Środków Kosmetycznych”, „Analysis of Cosmetics Products”, „Preparatyki Kosmetycznej”, „Preparatów do pielęgnacji skóry”, „Preparatyki i Analityki Kosmetyków”. W latach 2009-2014 uczestniczyłam w prowadzeniu promocyjnych zajęć laboratoryjnych z „Preparatyki Kosmetycznej” dla uczniów liceów ogólnokształcących w ramach projektu POKL 04.01.02-073/09 „Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w zakresie Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki. Pełniłam również funkcję opiekuna studentów specjalności Chemia Kosmetyczna w roku akademickim 2009/2010. Jestem współautorką skryptu dla przedmiotu „Analityka Środków Kosmetycznych” (Wydawnictwo Cursiva, ISBN: 978-83-62108-21-3). W roku 2010 uczestniczyłam w przygotowaniu aplikacji grantowej do programu *Lifelong Learning Programme Leonardo da Vinci* (tytuł projektu: „European apprenticeship training for chemical laboratory assistant”), który był realizowany w latach 2011-2013. Dotychczas byłam opiekunem naukowym 13 prac magisterskich, promotorem 16 prac licencjackich oraz 6 prac podyplomowych. Pełniłam funkcję promotora pomocniczego w przewodach doktorskich Pani mgr Joanny Igielskiej-Kalwat, Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz i Pana mgr Michała Marciniaka.

Od lat jestem zaangażowana w działania promocyjne na rzecz Wydziału Chemii UAM, w związku z czym współorganizowałam warsztaty dla dzieci i młodzieży „Labirynt piękności” podczas Nocy Naukowców oraz Festiwalu Nauki i Sztuki, odbywających się w Poznaniu. W roku 2018 prowadziłam również warsztaty „Mazidla i pachnidła – od sekretów urody Kореanek do kosmetyczki nastolatki” w Zespole Szkół Katolickich im. św. Jana Pawła II w Śremie. Dodatkowo wielokrotnie pomagałam w organizowaniu ogólnopolskich seminariów z przemysłem: „Chemia w służbie kosmetyki” oraz byłam członkiem komitetów organizacyjnych konferencji 6th Baltic Conference on Silicate Materials „BaltSilica 2014” oraz seminariów „European Apprenticeship Training for Chemical Laboratory Assistants. EU CHEMLAB” i WG3: “Reducible oxide chemistry, structure and functions”.

Mój dotychczasowy dorobek naukowy obejmuje **54** publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR) o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor, IF*) z roku opublikowania **164,825**, **12** publikacji w recenzowanych czasopismach spoza bazy JCR, **7** rozdziałów w książkach (**3** w języku angielskim, **4** w języku polskim), **22** prac pokonferencyjnych, **1** skrypt. Jestem również współautorką **148** prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych (**2** wykładów na

zaproszenie, 20 wystąpień ustnych, 126 prezentacji posterowych). Łączna liczba cytowań publikacji, których jestem współautorem wg. bazy Web of Science (bez autocytowań) to 431, a mój indeks Hirscha h wynosi 14.

6. Plan dalszych badań

W najbliższych latach moje prace badawcze będą koncentrowały się na syntezie i funkcjonalizacji pomarszczonych mezoporowatych krzemionek oraz węgla o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych. W zależności od potrzeb tego typu nanomateriały będą otrzymywane różnymi metodami, co będzie znacząco wpływać na ich morfologię, stabilność termiczną, parametry teksturalne czy charakter kwasowo-zasadowy. Zostaną podjęte próby optymalizacji warunków syntezy pomarszczonych krzemionek i węgla przy zastosowaniu różnych surfaktantów, prekursorów krzemu i węgla. Pomarszczone mezoporowate krzemionki będą stanowiły nośniki dla chemicznych filtrów UV (awobenzonu, oksybenzonu, metoksycynamonianu oktylu), dzięki czemu zwiększą ich fotostabilność, przedłużą ich działanie ochronne przed promieniowaniem ultrafioletowym oraz zmniejszą ich przenikanie przezskórne. W celu skontrolowania, czy filtr UV został z powodzeniem wprowadzony do wnętrza nanomateriału wykorzystane zostaną następujące metody badawcze: dyfrakcja rentgenowska, analiza termiczna, spektroskopowa i mikroskopowa. Otrzymany układ hybrydowy zostanie włączony w dalszej kolejności do emulsji typu O/W lub hydrożelu w celu uzyskania odpowiedniego preparatu do stosowania miejscowego. W ramach prowadzonych badań określona zostanie fotostabilność oraz współczynnik ochrony przeciwsłonecznej filtrów UV w formułacjach kosmetycznych. Materiał hybrydowy będzie mógł być wykorzystany jako nowy potencjalnie zdrowszy odpowiednik obecnie stosowanych składników preparatów przeciwsłonecznych. Badania te będą prowadzone we współpracy z Panią dr Anną Olejnik z Wydziału Chemii UAM. Z kolei pomarszczone węgle będą zastosowane jako nośniki aktywnych substancji farmaceutycznych (APIs), których działanie wymaga algorytmów częstego dawkowania. Badania te będą kontynuowane w ramach grantu SONATA 12 nr 2016/23/D/NZ7/01347 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Planuje się przeprowadzenie funkcjonalizacji materiałów różnymi grupami organicznymi, dzięki czemu będą się one charakteryzowały wysoką selektywnością względem wybranych APIs. Zostaną określone rodzaje oddziaływań w układach aktywna substancja farmaceutyczna – innowacyjny mezoporowaty nośnik węglowy (API-MC) oraz zmiany właściwości APIs w odniesieniu do ich rozpuszczalności, trwałości chemicznej, dostępności farmaceutycznej oraz przenikalności przez układy sztucznych błon biologicznych. W przyszłości może to przełożyć się na opracowanie innowacyjnych układów dostarczania aktywnych substancji farmaceutycznych, w przypadku których aktualnie obserwujemy ograniczenia w farmakoterapii, wyrażone też niskim komfortem leczenia pacjentów związanym z koniecznością stosowania częstego algorytmu ich dawkowania.

Bardzo ciekawym nurtem badawczym będzie ponadto otrzymywanie nowych, funkcjonalizowanych aminosilanami kompozytów zeolitowo-węglowych z popiołów lotnych, charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych oraz ocena zdolności sorpcyjnych wobec pestycydów. Wykorzystanie popiołów lotnych niesie ze sobą wiele korzyści. Przede wszystkim umożliwia zmniejszenie kosztów środowiskowych, które muszą ponieść elektrownie i elektrociepłownie za deponowane ubocznych produktów spalania. Dzięki zagospodarowaniu tego rodzaju odpadów, mniejszy obszar powierzchni gruntu przeznaczony jest na ich składowanie, co pozwala na użytkowanie terenu w inny sposób. Zaproponowane rozwiązanie związane z wykorzystaniem popiołów lotnych jako

prekursorów do syntezy kompozytów zeolitowo-węglowych stanowi nowy kierunek badań. Dotychczasowe prace skupione były na otrzymywaniu zeolitów lub węgla aktywnych z tego typu odpadów jako dwóch odrębnych grup materiałów, co w pełni nie wykorzystuje ich składu chemicznego i mineralnego. Synteza kompozytów zeolitowo-węglowych pozwoli na całkowite zagospodarowanie popiołów lotnych. Materiały te zostaną otrzymane na drodze dwustopniowego procesu. W pierwszym etapie nastąpi aktywacja niespalonego węgla w piecu mikrofalowym (wykorzystanie składnika węglowego popiołu lotnego). W następnej kolejności na węglu zostanie nabudowana faza zeolitowa (wykorzystanie szkliwa glinokrzemianowego). Oba składniki kompozytu zwiększą możliwości funkcjonalizacji jego powierzchni aminosilanami. Zaplanowana modyfikacja wpłynie na zwiększenie pojemności sorpcyjnej materiałów wobec różnego typu pestycydów, których podwyższone ilości w wodach budzą ostatnio powszechne zaniepokojenie.

W przyszłości planuję zająć się także badaniami związanymi z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych węgli w układach elektrochemicznych. Funkcjonalizowane węgle posłużą do modyfikacji złotego podłoża, które z kolei będzie materiałem przewodzącym w sensorach elektrochemicznych do ilościowego oznaczania biogennych amin - pochodnych fenyletyloaminy z ugrupowaniem katecholowym w cząsteczce. Należą do nich dopamina, adrenalina (epinefryna) i noradrenalina (norepinefryna). Związki te pełnią istotne funkcje w organizmie człowieka. Deficyt dopaminy - neuroprzekaźnika w ośrodkowym układzie nerwowym - uznawany jest za przyczynę choroby Parkinsona, natomiast rozwój choroby Alzheimera i schizofrenii przypisywany jest jej nadmiarowi w organizmie. Adrenalina jest hormonem powstającym w sytuacjach stresowych, podnosi ciśnienie krwi. Hormonem i neuroprzekaźnikiem wydzielanym zwykle z adrenaliną jest noradrenalina. Związek ten wykazuje działanie podobne do adrenaliny. Noradrenalina stosowana jest w ciężkich stanach niewydolności krążenia. Dokładne oznaczanie ilościowe wymienionych amin z układem katecholowym w cząsteczce, ma ogromne znaczenie dla rozwoju współczesnej neurochemii. Pomimo nagromadzenia stosunkowo bogatego materiału literaturowego dotyczącego elektrochemicznych właściwości amin katecholowych, wciąż trwają badania, których celem jest opracowanie prostej, szybkiej i ekonomicznej metody ilościowego oznaczania tych związków. Poszukuje się nowych materiałów elektrodowych, dzięki którym można będzie obniżyć poziom detekcji tych amin w badanych roztworach i płynach fizjologicznych. Włączając się w ten nurt badań w przyszłości planuję wykorzystanie materiałów mezoporowatych do modyfikacji elektrod. Do chwili obecnej w literaturze znaleźć można tylko nieliczne przykłady ich zastosowania jako środków modyfikujących elektrody. Świadczą one o tym, że użycie materiałów mezoporowatych może być konkurencyjne (obniżenie poziomu detekcji oraz rozszerzenia zakresu stężeń, w których można oznaczać badane aminy) w stosunku do wielu innych środków modyfikujących. W związku z wyraźnym zapotrzebowaniem na sensory elektrochemiczne o podwyższonej czułości i selektywności, w planowanych badaniach zwrócę uwagę na otrzymanie takich materiałów, które pozwolą na detekcję amin katecholowych w obecności związków interferujących (utleniających się na elektrodach przy takim samym zakresie potencjału). W przypadku płynów fizjologicznych związkami tymi są głównie kwas askorbinowy i moczowy.

Joanna Gościańska