

## Załącznik 2. Autoreferat

### Część A: Informacje o przebiegu kariery naukowej habilitanta

#### A.1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Agnieszka Węgrzyn

Miejsce i data urodzenia: Kraków  
15.03.1975

Miejsce pracy: Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii  
Zakład Technologii Chemicznej  
Zespół Chemicznych Technologii Środowiskowych

ul. Gronostajowa 2  
30-387 Kraków  
tel. 12 686 2433  
fax. 12 686 2750

e-mail: wegrzyn@chemia.uj.edu.pl  
a.m.wegrzyn@uj.edu.pl

Web of Science ResearcherID: E-6660-2018  
Scopus Author ID: 7003934437  
ORCID Author ID: <http://orcid.org/0000-0002-9835-9825>

#### A.2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1994 – 1997      Studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.  
Kierunek: ochrona środowiska.  
Praca licencjacka: „Wstępna ocena aktywności enzymatycznej szczepów bakteryjnych z rodzaju *Micrococcus*” wykonana na Wydziale Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, w Zakładzie Mikrobiologii.  
Promotor: dr Jacek Międzobrodzki.

08.09.1997      Stopień zawodowy: licencjat ochrony środowiska.

1997 – 1999      Studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.  
Kierunek: ochrona środowiska.

- Praca magisterska: „Zastosowanie katalizatorów nanokompozytowych  $MnO_y-C$  osadzanych na montmorylonicie podpieranym kompleksami cyrkonu do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych” wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej.  
Promotor: Prof. dr hab. Roman Dziembaj.  
23.06.1999 Stopień zawodowy: magister ochrony środowiska, specjalność: chemia środowiska.
- 2000 – 2005 Środowiskowe Studium Doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.  
Praca doktorska: „Badania utleniającego odwodornienia n- i izo-butanu przy użyciu ditlenu i tlenku diazotu na serii katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego otrzymanych według różnorodnych procedur” wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej.  
Promotor: Prof. dr hab. Roman Dziembaj.  
30.06.2005 Stopień naukowy: doktor nauk chemicznych.  
Praca doktorska z wyróżnieniem nadanym decyzją Rady Wydziału Chemii UJ.

### **A.3. Zatrudnienie w jednostkach naukowych**

- 10.1999 – 09.2000 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, staż asystencki.
- 10.2005 – 09.2008 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, Asystent.
- 05 – 07.2010 Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, Francja, Assistant Professor (numer kontraktu: 10/057).
- 10.2008 – 09.2017 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, Adiunkt.
- 10.2017 – 09.2018 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, Specjalista naukowo-techniczny.

### **A.4. Funkcje sprawowane w Uniwersytecie Jagiellońskim**

- 08.2009 – 09.2012 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,  
Specjalista ds. monitorowania rezultatów projektu dla Wydziału Chemii oraz Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, „Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego”, UDA – POKL.04.01.02-00-097/09-00  
(Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet IV., wartość projektu: 15 759 639 PLN).

- 07.2012 – 08.2016 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,  
Instytucjonalny Koordynator dla Uniwersytetu Jagiellońskiego w projekcie "Erasmus Mundus ELECTRA - Enhancing Learning in ENPI Countries through Clean technologies and Research related Activities" (Erasmus Mundus, Action 2, Lot 05 - ENPI States; Grant Agreement No. 2012 - 2738 / 001 - 001 EMA2, wartość projektu: 3 959 725 EUR).
- 07.2009 – nadal Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii,  
Koordynator Programu Erasmus/Erasmus+.

### **A.5. Stypendia, pobyt w ośrodkach zagranicznych, certyfikaty**

- 11.2004 – 08.2005 Marie Curie Fellowship, University of Leipzig, Niemcy (10 miesięcy).
- 06.2007 – 08.2007 Young Scientists Programme (British Council fellowship, WAR/342/105), "Developing Tailored Synthesis of Porous Materials", University of Warwick, Wielka Brytania (3 miesiące).
- 12 – 16.07.2007 Second Residential Summer School for Newly Appointed University Chemistry Teaching Staff (European Chemistry Thematic Network) Malta.
- 1 – 2.10.2009 Chemepass Workshop – Lyon, Francja.
- 05.2011 Chemical Engineering Department, Politecnico do Porto, Porto, Portugalia, wykłady (1 tydzień).
- 06.2012 Chemical Engineering Department, Politecnico do Porto, Porto, Portugalia, wykłady (1 tydzień).
- 09.2014 Universitat Politècnica de Valencia, Hiszpania, wykłady (1 tydzień).
- 09.2015 Cranfield University, Wielka Brytania, wykłady (1 tydzień).
- 05.2017 Chemical Engineering Department, Politecnico do Porto, Porto, Portugalia, wykłady (2 tygodnie).
- 24.04.2012 Uzyskanie certyfikatu: „Audyt wewnętrzny systemu zarządzania jakością” zgodnego z wymaganiami normy ISO 9001:2008”.

## **Część B: Opis osiągnięcia naukowego 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.).**

### **B.1. Tytuł osiągnięcia naukowego**

„Synteza, charakterystyka i zastosowanie nowych materiałów otrzymanych z naturalnych i syntetycznych minerałów warstwowych w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych przyjaznych środowisku”

### **B.2. Lista prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego**

Podstawą postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl prac, składający się z 9 publikacji (H1.-H9.) indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz jednego rozdziału w monografii (H10.).

- H1.** Agnieszka Węgrzyn\*, Alicja Rafalska-Łasocha, Barbara Dudek, Roman Dziembaj, Nanostructured V-containing hydrotalcite-like materials obtained by non-stoichiometric anion exchange as precursors of catalysts for oxidative dehydrogenation of n-butane, *Catalysis Today*, 116 (2006) 74-81, DOI: 10.1016/j.cattod.2006.03.005.
- H2.** Agnieszka Węgrzyn\*, Alicja Rafalska-Łasocha, Dorota Majda, Roman Dziembaj, Helmut Papp, The influence of mixed anionic composition of Mg-Al hydrotalcites on the thermal decomposition mechanism based on in situ study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99 (2010) 443-457, DOI: 10.1007/s10973-009-0190-5.
- H3.** Wojciech Stawiński, Agnieszka Węgrzyn\*, Olga Freitas, Lucjan Chmielarz, Sónia Figueiredo, Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles, *Microporous Mesoporous Materials*, 250 (2017) 72-87, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.017.
- H4.** Wojciech Stawiński, Olga Freitas, Lucjan Chmielarz, Agnieszka Węgrzyn\*, Kamila Komędera, Artur Błachowski, Sónia Figueiredo\*, The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs, *Chemosphere*, 153 (2016) 115-129, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.004.
- H5.** Wojciech Stawiński, Agnieszka Węgrzyn\*, Tomasz Dańko, Olga Freitas, Sónia Figueiredo, Lucjan Chmielarz, Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies, *Chemosphere*, 173 (2017) 107-115, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.039.
- H6.** Wojciech Stawiński, Agnieszka Węgrzyn\*, Olga Freitas, Lucjan Chmielarz, Grzegorz Mordarski, Sónia Figueiredo, Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and

- recyclable adsorbent, *Science of the Total Environment*, 576 (2017) 398–408, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.120.
- H7. Agnieszka Węgrzyn\***, Wojciech Stawiński\*, Olga Freitas, Kamila Komędera, Artur Błachowski, Łukasz Jęczmionek, Tomasz Dańko, Grzegorz Mordarski, Sónia Figueiredo, Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite, *Applied Clay Science*, 155 (2018) 37-49, DOI: 10.1016/j.clay.2018.01.002.
- H8. Agnieszka Węgrzyn\***, Lucjan Chmielarz, Paweł Zjeżdżałka, Andrzej Kowalczyk, Magdalena Jabłońska, Xavier Baldrich Tolosa, Marek Michalik, Adsorbents for iron removal obtained from vermiculite, *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 171 (2013) 353–361, DOI: 10.13168/AGG.2013.0034.
- H9. Agnieszka Węgrzyn\***, Lucjan Chmielarz, Paweł Zjeżdżałka, Magdalena Jabłońska, Andrzej Kowalczyk, Agata Żelazny, Manuel Vázquez Sulleiro, Marek Michalik, Vermiculite-based catalysts for oxidation of organic pollutants in water and wastewater, *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 171 (2013) 341–352, DOI: 10.13168/AGG.2013.0033.
- H10. Agnieszka Węgrzyn\***, Removal of Phenol from Wastewater Using Fenton-Like Reaction over Iron Oxide-Modified Silicates, w: *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, ed. Robina Farooq, Zaki Ahmad, INTECH (2017) 55-71, ISBN 978-953-51-3130-4, DOI: 10.5772/65097.

\* – oznaczenie autora do korespondencji

### B.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i uzyskanych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania

W niniejszym rozdziale przedstawiono krótką charakterystykę najważniejszych aspektów osiągnięcia naukowego, stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego. Dla przejrzystości w opisie ograniczono liczbę odnośników literaturowych dotyczących metod czy wyników. Można je znaleźć w oryginalnych publikacjach (H1.-H10.), których ten opis dotyczy.

#### B.3.1. Wprowadzenie

Wraz z rozwojem przemysłu, wzrostem wielkości produkcji oraz konsumpcji dóbr, nasilają się także negatywne skutki ludzkiej działalności. Presja na środowisko naturalne wzrasta pomimo wysiłków podejmowanych ze strony zarówno rządów państw, jak i organizacji ponadnarodowych. Jednym z dokumentów, który odnosi się do problemów, na które w najbliższej przyszłości należy zwrócić szczególną uwagę jest Agenda na rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030 zawierająca Cele Zrównoważonego Rozwoju (ang. The Sustainable Development Goals) (Rys. 1.), która została przyjęta przez państwa członkowskie ONZ Rezolucją Zgromadzenia Ogólnego 25 września 2015 roku w Nowym Jorku. Pośród 17 Celów Zrównoważonego Rozwoju, które mają zostać osiągnięte do 2030 roku, znajdują się m.in.:



- Zapewnienie wszystkim ludziom dostępu do wody i warunków sanitarnych poprzez zrównoważoną gospodarkę zasobami wodnymi (cel 6.);
- Budowa stabilnej infrastruktury, promowanie zrównoważonego przemysłowania oraz wsparcie innowacyjne (cel 9.);
- Zapewnienie wzorców zrównoważonej konsumpcji i produkcji (cel 12.).

Pod tymi ogólnymi hasłami kryją się konkretne działania zmierzające m.in. do opracowania nowych, innowacyjnych technologii wykorzystywanych w oczyszczaniu wód, technologii wytwarzania funkcjonalnych materiałów z tanich surowców, a w szczególności z odpadów i produktów ubocznych, bądź też wykorzystania w produkcji surowców odnawialnych.



Rys. 1. Agenda na rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030 zawierająca Cele Zrównoważonego Rozwoju.

<http://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>

Odpowiednia jakość wody jest niezbędna dla utrzymania zdrowego środowiska hydrologicznego i zapewnienia zdrowia ludzi. Zgodnie z Ramową dyrektywą wodną 2000/60/CE z kolejnymi zmianami, 2006/11/CE i 2008/32/CE [1], należy wyeliminować emisję substancji o największym wpływie środowiskowym. Istnieją dwie grupy szczególnie szkodliwych zanieczyszczeń wody: **refrakcyjne związki organiczne** i **metale ciężkie**. W ciągu ostatnich dziesięcioleci opracowano szereg fizycznych, chemicznych i biologicznych metod usuwania wymienionych zanieczyszczeń, jednak wszystkie stosowane metody posiadają i zalety, i wady. Poniżej zamieszczono przegląd omawianych metod z wyszczególnieniem cech powodujących ograniczenia w ich stosowaniu [2,3].

Refrakcyjne związki organiczne, takie jak barwniki, fenole lub związki zaburzające gospodarkę hormonalną, charakteryzują się wysoką toksycznością oraz bardzo często mają właściwości rakotwórcze, co stanowi poważne zagrożenie dla organizmów wodnych i dla zdrowia człowieka. Trudności z usuwaniem zanieczyszczeń

wynikają z ich odporności na degradację w warunkach tlenowych, stabilność w obecności światła, ciepła i utleniaczy. Metale, zwykle obecne w przemysłowych ściekach, są toksyczne, nie są biodegradowalne i mogą być akumulowane w żywych tkankach. Wśród różnych technologii ich usuwania obecnie często stosuje się **koagulację i flokulację**. W połączeniu z **flotacją** i **filtracją** (elektrofiltracja, procesy elektrochemiczne, strącanie itd.) są to metody proste i ekonomiczne. Jednak gromadzenie osadu powstającego w czasie tego procesu stwarza problem związany z jego usuwaniem. Dodatkowo koszty początkowe, koszty utrzymania i operacyjne również są wysokie. Ponadto wysokie zużycie chemikaliów może powodować powstawanie zanieczyszczenia wtórnego. W **metodach strąceniowych** (strącanie wodorotlenków lub siarczków metali), oprócz dużych objętości osadów o niskiej gęstości, przebieg procesu może być utrudniony w mieszaninie metali amfoterycznych i w obecności czynników chelatujących. W przypadku siarczków konieczna jest dokładna regulacja pH ze względu na możliwość wydzielania toksycznego  $H_2S$ . Zastosowanie **metod biologicznych**, które są najbardziej publicznie akceptowalną i ekonomiczną alternatywą, jest ograniczone ze względu na założenia techniczne wykorzystywanej instalacji. Taka technologia wymaga dużej powierzchni pod budowę odpowiednich zbiorników i reaktorów. Sam proces oczyszczania jest powolny, jego elastyczność operacyjna jest niska, a konserwacja aparatury – skomplikowana. Kolejne wady omawianej metody to wysokie wymagania żywieniowe mikroorganizmów. Należy także podkreślić, że związki ksenobiotyczne nie mogą być całkowicie zdegradowane. Metody fizyczne, takie jak **filtracja membranowa**, **odwrócona osmoza**, **elektrodializa** są zwykle oparte na bardzo drogich materiałach i nie są w stanie obsłużyć dużych ilości ścieków. **Procesy destylacji** lub **ekstrakcji ciecz-ciecz** są również kosztowne, chociaż umożliwiają odzyskiwanie zanieczyszczeń lub związków chemicznych. Wadą wyżej wymienionych metod jest również duże zużycie energii. W porównaniu do wymienionych powyżej, inny proces fizyczny – **adsorpcja**, jest znacznie bardziej efektywny i ekonomiczny.

**Adsorpcja na węglu aktywnym** jest szeroko stosowana do oczyszczania ścieków, pomimo tego że oddzielenie małych cząstek adsorbenta od fazy ciekłej może być problematyczne. Chociaż zastosowanie węgla aktywnego prowadzi do otrzymania oczyszczonych ścieków wysokiej jakości, jego zastosowanie na dużą skalę jest ograniczone ze względu na koszt adsorbenta i chemikaliów stosowanych do jego skomplikowanej regeneracji. W przypadku żywic jonowymiennych nie ma strat adsorbenta w procesie regeneracji i oddzielania, ale zanieczyszczenie wtórne powstające w wyniku regeneracji i wysokie koszty ograniczają ich powszechne zastosowanie.

Wziąwszy pod uwagę wszystkie wymienione powyżej ograniczenia i wady różnych metod oczyszczania wody, konieczne jest opracowanie nowego, niekonwencjonalnego i taniego adsorbenta. **Naturalne minerały warstwowe** wydają się interesującą alternatywą dla przygotowania adsorbentów, ponieważ ich cena rynkowa jest około 20 razy niższa niż dla węgla aktywnego [4].

Duża grupa nowych, rozwijanych obecnie technologii uzdatniania wody polega na wykorzystaniu **procesów utleniania** (proces utleniania na mokro, katalityczne utlenianie mokrym powietrzem), wykorzystywane są także metody opisywane wspólną nazwą jako **metody pogłębioego utleniania** (Advanced Oxidation Processes, AOP)

[5,6]. **Proces utleniania na mokro** stosuje się dla strumieni ścieków zbyt rozcieńczonych, żeby przeprowadzić rozkład metodą termiczną lub zbyt stężonych dla rozkładu biologicznego (10-100 g/L ChZT) i może być stosowany przy wysokich natężeniach przepływu. Utlenianie za pomocą tlenu lub powietrza zachodzi w podwyższonych temperaturach (125-320°C) i pod zwiększonym ciśnieniem (0,5-20 MPa). Z tego powodu metody te są uważane za energochłonne i kosztowne. **Katalityczne utlenianie na mokro** oferuje niższe wymagania energetyczne i wyższą wydajność utleniania. Koszty operacyjne są o połowę niższe niż w przypadku procesu niekatalitycznego, ze względu na łagodniejsze warunki reakcji i skrócenie czasu kontaktu. Pomimo wysokiej aktywności komercyjnych katalizatorów nośnikowych zawierających metale szlachetne (Ru, Pd, Pt) lub układów homogenicznych (sole Cu), niezbędnym jest dalszy rozwój katalizatorów o wysokiej trwałości i niskich kosztach.

**Katalityczne utlenianie mokrym powietrzem** związków organicznych opisywane w literaturze naukowej, badano m.in. na katalizatorach CeO<sub>2</sub> dotowanych Ru, Pd lub Pt. Katalizatory te ulegały dezaktywacji poprzez osadzanie się depozytów węglowych na centrach aktywnych i przemianę fazową nośnika. Katalizatory na bazie tlenków metali są mniej podatne na zatrucie niż metale szlachetne i są tańsze. Katalizatory zawierające Cu zwykle wykazują wysoką aktywność dzięki dużej zdolności do zmiany stopnia utleniania. Badano również katalizatory nośnikowe, ponieważ unikalna struktura porów (np. w mezoporowatych krzemionkach, węgla aktywnym) lub morfologia powierzchni (na przykład dla tlenku ceru) zwiększa dostępność centrów aktywnych dla substratów i aktywność katalityczną. Utrata aktywności związana z osadzaniem koksu i ograniczonym dostępem substratu i rozpuszczonego tlenu, dotyczy zarówno katalizatorów z metalami szlachetnymi, jak i katalizatorów tlenkowych. Depozyty składają się głównie z aromatycznych produktów kondensacji. Składniki katalizatora w warunkach kwaśnych mogą być z niego wypłukiwane. Stanowi to poważny problem wzięwszy pod uwagę, że zwykle są to pierwiastki toksyczne (np. Cu) i pojawia się konieczność odzyskiwania metalu pochodzącego z fazy aktywnej uwolnionego do roztworu reakcyjnego.

Silne utleniacze stosowane w **metodach pogłębionego utleniania** (AOP), zwłaszcza takie jak ozon czy nadtlenek wodoru, oferują niezwykle efektywne rozwiązania, a ich przewaga polega na braku generowania odpadów (osadów). Utleniacz działając nieselektywnie, w niskich temperaturach, pozwala usunąć całe spektrum zanieczyszczeń. Najpopularniejsze kombinacje utleniaczy i czynników fizycznych to: mieszanina O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tzw. peroxon), O<sub>3</sub> i promieniowanie UV oraz odczynnik Fentona, czyli mieszanina H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i soli żelaza [7]. W tym ostatnim przypadku problem może stanowić oddzielenie kationów metalu, dlatego coraz częściej testuje się zastosowanie heterogenicznego układu, w którym żelazo występuje w postaci ciała stałego – minerału lub fazy naniesionej na porowaty nośnik. Metody pogłębionego utleniania stosuje się zarówno w oczyszczalniach ścieków, jak i w zakładach uzdatniania wody pitnej. Te metody są preferowane przy niskich szybkościach przepływu strumieni ścieków i niskich ładunkach związków organicznych. Koszt oczyszczania ścieków zależy jednak również od kombinacji zastosowanych metod: stosowanie peroksonu (O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (0,22 USD/m<sup>3</sup>) jest tańsze niż ozonowanie w połączeniu z promieniowaniem UV (2,11 USD/m<sup>3</sup>).



Utlenianie i procesy pogłębionego utleniania (AOP) należą do nowych, nadal rozwijanych technologii. Choć obecnie ich zastosowanie w dużej skali nie jest możliwe ze względu na wysokie koszty, powstawanie produktów ubocznych i ograniczenia techniczne, obydwa procesy posiadają znaczące zalety. Utlenianie, które wymaga dodania środków chemicznych (utleniaczy), jest szybkim i skutecznym procesem. Z drugiej strony, katalityczne metody AOP wymagają niewielkiego zużycia lub nie wykorzystują żadnych dodatkowych chemikaliów, są skuteczne w przypadku opornych zanieczyszczeń, a podczas reakcji nie powstaje osad.

W obu wyżej wymienionych procesach, adsorpcji i katalizie, można stosować anionowe i kationowe minerały warstwowe jako substraty do otrzymywania materiałów o odpowiednio: wysokiej pojemności sorpcyjnej lub wysokiej aktywności katalitycznej. Co więcej, chociaż ogólne właściwości i mechanizmy adsorpcji są podobne dla wszystkich minerałów kationowych, pewne specyficzne właściwości mogą wpływać na proces adsorpcji. Właściwości adsorpcyjne są determinowane głównie przez zdolność do wymiany jonowej i mogą być zwiększone przez trawienie kwasowe, kwasowo-zasadowe lub zasadowe. Jeżeli celem procesu uzdatniania wody jest całkowity rozkład zanieczyszczeń, materiał powinien zawierać centra aktywne katalitycznie. Katalizatory na bazie krzemianów warstwowych charakteryzują się wysoką aktywnością w szerokim zakresie pH (3,0-9,5), aczkolwiek po utworzeniu kwaśnych produktów pośrednich w roztworze może wystąpić wymywanie składników fazy aktywnej. Aktywność katalityczna może zostać zwiększona w obecności światła, jednak do mineralizacji zanieczyszczeń organicznych potrzeba więcej czasu niż w reakcji homogenicznej. W katalizatorach na bazie minerałów warstwowych żelazo występuje naturalnie lub można je dodawać w kontrolowanych ilościach. Aktywacja kwasowa natomiast może zminimalizować wymywanie w roztworze reakcyjnym.

### B.3.2. Cele naukowe

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie skutecznej metody usuwania zanieczyszczeń refrakcyjnych w ściekach z wykorzystaniem procesu adsorpcji oraz katalizy.

Do osiągnięcia celu głównego zrealizowano następujące zadania szczegółowe:

Wykazanie, w oparciu o badania z wykorzystaniem modelowych zanieczyszczeń w postaci roztworów barwników kationowych i anionowych oraz kationów  $\text{Cu}^{2+}$ , że adsorpcja ma zastosowanie uniwersalne i tą metodą można usuwać ze ścieków zarówno cząsteczki organiczne (barwniki), jak i metale ciężkie. W badaniach zaplanowano użycie adsorbentów otrzymanych z hydrotalkitów oraz wermikulitów.

Wskazanie najaktywniejszego i najbardziej stabilnego katalizatora w procesie pogłębionego katalitycznego utleniania (AOP), które jest najbardziej obiecującą metodą usuwania cząsteczek organicznych, stosując fenol jako cząsteczkę modelową zanieczyszczenia w testach katalitycznych. W badaniach zaplanowano opracowanie katalizatora żelazowego na nośniku wermikulitowym.

Wykonanie eksperymentów, których celem było określenie właściwości adsorpcyjnych i aktywności katalitycznej wyjściowych minerałów warstwowych oraz

materiałów modyfikowanych z nich uzyskanych. Określenie charakterystyki fizykochemicznej miało posłużyć wyjaśnieniu mechanizmów zachodzących procesów.

Kolejnym celem było opracowanie nowych materiałów dla technologii oczyszczania ścieków, z wykorzystaniem materiałów wyjściowych, poddanych różnym modyfikacjom chemicznym i mechanicznym, spełniających kryteria Zielonej chemii.

### B.3.3. Metodyka badań

Materiały zastosowane w wymienionych powyżej pracach stanowiących osiągnięcie naukowe, należały do dwóch grup: hydrotalkitów (inaczej mieszanych podwójnych wodorotlenków lub warstwowych minerałów anionowych) oraz wermikulitów (warstwowych minerałów kationowych). Obydwa typy minerałów charakteryzują się budową warstwową, zdolnością do wymiany jonowej oraz podatnością na modyfikacje, dodatkowo są tanie, łatwo dostępne i nietoksyczne.

Warstwy w hydrotalkitach, analogiczne do warstw brucytowych, zbudowane są z połączonych krawędziami i narożami oktaedrów koordynacyjnych  $M^{n+}(OH)_6$ , w których kationem centralnym jest zwykle  $Mg^{2+}$  i  $Al^{3+}$ . Podstawienie kationów dwuwartościowych trójwartościowymi sprawia, że warstwy naładowane są dodatnio. Ładunek ten jest kompensowany przez międzywarstwowe wymienne aniony. W badaniach wykorzystane były tylko hydrotalkity syntetyczne.

Wermikulity mają budowę pakietową typu 2:1. Pakiety składają się kolejno z warstw: tetraedrycznej (krzemionka), oktaedrycznej (zawierającej kationy metali) oraz następnej tetraedrycznej. Pakiety naładowane są ujemnie, zatem pomiędzy warstwami konieczne jest wbudowanie kationów kompensujących istniejący ładunek. W badaniach zastosowano jako materiał wyjściowy surowy oraz ekspandowany wermikulit pochodzący z naturalnych złóż w Afryce Południowej.

Metody zastosowane do uzyskania nowych materiałów to:

- niestechiometryczna wymiana jonowa w przypadku hydrotalkitów,
- trawienie kwasowe, kwasowo-zasadowe i zasadowe oraz aktywacja mechaniczna w połączeniu z trawieniem kwasowym dla wermikulitów.

Dla badanych materiałów wykonana została bardzo szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna z zastosowaniem komplementarnych metod takich jak:

- proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD),
- spektroskopia w podczerwieni (FTIR),
- spektroskopia w nadfiolecie i świetle widzialnym metodą rozproszonego odbicia (UV-Vis-DRS),
- analiza elementarna C, H, N, S,
- analiza składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF),
- niskotemperaturowa adsorpcja azotu,
- spektroskopia Mössbauerska,
- skaningowa mikroskopia elektronowa SEM,
- analiza termogravimetryczna (TG/DTA) z analizą wydzielanych gazów (EGA).

- Dla materiałów modyfikowanych oznaczone zostały takie właściwości jak:
- pojemność kationowymienna (cation exchange capacity, CEC),
  - punkt zerowego ładunku elektrycznego (point of zero charge, pzc),
  - pojemność sorpcyjna względem wybranych cząsteczek modelowych,
  - aktywność katalityczna w utlenianiu fenolu,
  - ilość centrów kwasowych i zasadowych.

- W badaniach sorpcyjnych wykonano analizę wyników z wykorzystaniem modeli:
- izotermy adsorpcji Langmuira,
  - izotermy adsorpcji Freundlicha,
  - kinetyki rzędu pseudo pierwszego (wg. Lagergren) oraz pseudo drugiego (wg. Ho),
  - równania kinetycznego Weber-Morrisa,
  - równań przebiegu złoza kolumny wg. Yoon-Nelsona oraz wg. Yana.

Badania adsorpcyjne prowadzono w reaktorze okresowym, półokresowym oraz przepływowym, natomiast badania katalityczne w reaktorze okresowym oraz półokresowym.

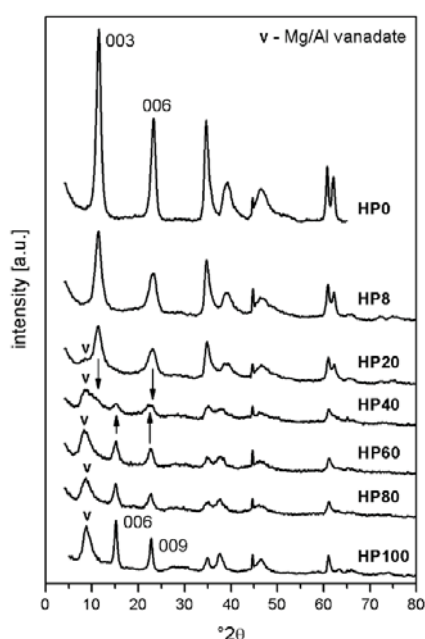
#### B.3.4. Osiągnięte rezultaty wynikające z przeprowadzonych badań

##### **Nowe aspekty budowy i właściwości hydrotalkitów, wykorzystanie właściwości hydrotalkitów jako adsorbentów z funkcją akumulacji toksycznych pierwiastków**

Modyfikacje hydrotalkitów prowadzące do zwiększenia aktywności katalitycznej pochodzących z nich katalizatorów tlenkowych obejmują m.in. wprowadzenie metali przejściowych do struktury. Kationy np.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  lub  $\text{Co}^{3+}$  można wbudować izomorficznie do warstwy brucytowej. Innym sposobem jest wymiana anionów międzywarstwowych na związki kompleksowe, np.  $\text{ReO}_2(\text{CN})_4^{3-}$ ,  $[\text{PW}_{11}(\text{TiO}_2)\text{O}_{39}]^{5-}$ , lub polioksaniany, np.  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  [8]. Ilość wprowadzonych anionów jest determinowana przez ładunek warstwy, czyli pochodną stosunku metali dwu- i trójwartościowych. Tak też najczęściej w literaturze naukowej były otrzymywane prekursorzy katalizatorów, gdzie poprzez zmianę stosunku metali w warstwie brucytowej uzyskiwano wzrastającą zawartość wprowadzanego dodatkowo do przestrzeni międzywarstwowej pierwiastka. Metoda ta nie jest jednak pozbawiona wad. Zmiana stosunku molowego metali dwu- i trójwartościowych, np. Mg i Al, wpływa także na inne właściwości otrzymanego katalizatora, m.in. na ilość centrów kwasowych i zasadowych. Zaproponowana w pracy **H1**. metoda niestechiometrycznej wymiany jonowej nie była wcześniej opisana w literaturze, niedostępny był także systematyczny opis charakterystyki materiałów otrzymanych w ten sposób. Zaletą zastosowanego podejścia jest możliwość wykorzystania w syntezie serii katalizatorów jednej matrycy hydrotalkitowej, co pozwala uniknąć przypadkowych błędów podczas otrzymywania podwójnego mieszanego wodorotlenku. Co więcej, hydrotalkity różniące się stosunkiem metali dwu- i trójwartościowych mogą posiadać inne właściwości mechaniczne, chemiczne lub preferencyjnie wbudowywać inne aniony [9].

W wyniku niestechiometrycznej interkalacji hydrotalkitu magnezowo-glinowego ( $\text{Mg}:\text{Al} = 2:1$ ) jonami  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  uzyskano materiały o wzrastającej zawartości wanadu. Obrazy rentgenowskie (XRD) potwierdzają, że w serii próbek hydrotalkitowych zmienia

się udział anionów węglanowych oraz dekwawanadanych (Rys. 2.) i w związku z tym w kolejnych próbkach katalizatorów wzrasta zawartość wanadu. Nie można jednak wykluczyć, że w wyniku depolimeryzacji przy niższych procentowych wartościach wymiany, obecne są także metawanadany ( $V_4O_{12}^{4-}$ ), pirowanadany ( $V_2O_7^{4-}$ ) oraz wanadany ( $VO_4^{3-}$ ). W przypadku kontaktu hydrotalkitu z kwaśnym roztworem zawierającym jony dekwawanadane nastąpiło nieuniknione wymywanie części jonów magnezowych na podobnym poziomie dla całej serii próbek (Tabela 1.). Kolejny parametr, bezpośrednio związany z aktywnością katalityczną, to ilość centrów kwasowych i zasadowych. W efekcie możliwe było skorelowanie właściwości kwasowo-zasadowych (Rys. 3.) głównie z powstającą po kalcynacji fazą krystalicznego wanadanu magnezu.

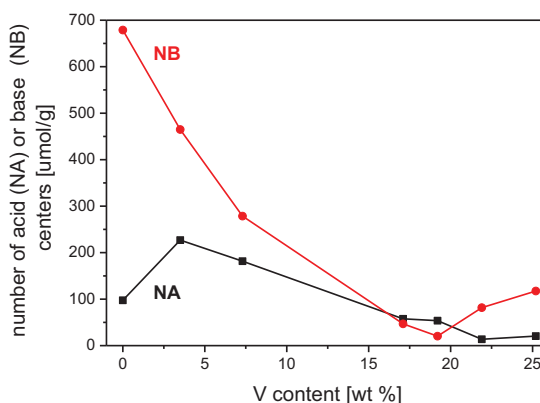


**Tabela 1.** Skład chemiczny katalizatorów wanadowych otrzymanych z hydrotalkitów interkalowanych niestechiometryczną ilością dekwawanadanych [H1].

próbka	skład chemiczny [% wag.]			Mg/Al
	Mg	Al	V (*)	
P0	36.1	21.2	0.0 (0)	1.70
P8	30.8	22.6	3.5 (5)	1.36
P20	28.4	21.0	7.3 (10)	1.35
P40	21.6	17.8	17.1 (18)	1.21
P60	21.6	15.9	19.2 (23)	1.36
P80	19.7	14.9	21.9 (27)	1.32
P100	18.9	12.5	25.2 (30)	1.51

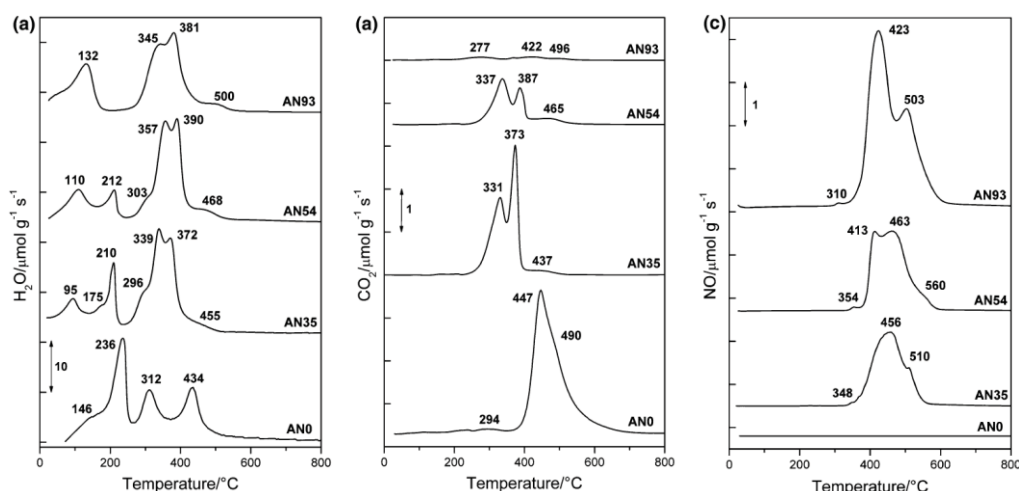
\* - wartość oczekiwana.

**Rys. 2.** Obrazy XRD dla hydrotalkitów interkalowanych niestechiometryczną ilością dekwawanadanych [H1].



**Rys. 3.** Ilość centrów kwasowych (NA) i zasadowych (NB) wyznaczona dla katalizatorów wanadowych otrzymanych z hydrotalkitów interkalowanych niestechiometryczną ilością dekwawanadanych [H1].

Wyniki pokazane w kolejnej pracy **H2.** potwierdzają, że hydrotalkity o mieszanym składzie anionowym charakteryzują się innymi właściwościami niż ich odpowiedniki o składzie jednolitym. Badania przeprowadzone zostały dla potencjalnie prostego układu magnezowo-glinowego interkalowanego węglanami i azotanami, o wysokim ładunku warstw. Dostępne w literaturze naukowej dane wskazywały, że hydrotalkity węglanowe charakteryzują się małą zmiennością odległości międzywarstwowych wraz ze zmieniającym się ładunkiem warstw, w przeciwieństwie do hydrotalkitów azotanowych, w przypadku których przy wysokim ładunku warstw następuje zmiana organizacji anionów. Dostępne dane wskazywały także, że rozkład termiczny obydwu typów anionów następuje w podobnym zakresie temperatur, od 400 do 600°C. W badaniach przeprowadzonych dla hydrotalkitów o mieszanym składzie anionowym wykazano, że domieszka anionów azotanowych znacząco obniża temperaturę rozkładu węglanów (Rys. 4.). Co więcej, zaobserwowany efekt wyjaśniono w oparciu o wysokotemperaturowe badania XRD in situ (Rys. 5.). Azotany występujące w przestrzeniach międzywarstwowych jako dodatkowy składnik utrudniały proces graftingu węglanów.



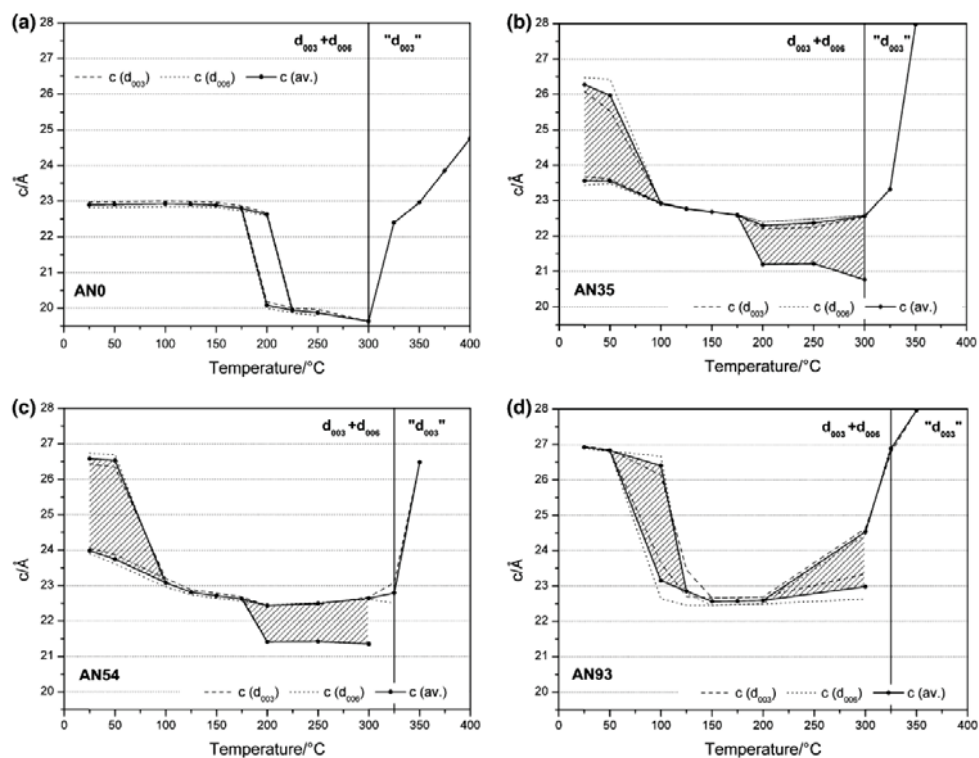
**Rys. 4.** Analiza gazów ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ) wydzielanych podczas rozkładu termicznego hydrotalkitów o mieszanym składzie anionowym [H2.].

Wyjaśnienie właściwości hydrotalkitów wieloanionowych ważne jest zarówno dla zastosowań katalitycznych, jak i adsorpcyjnych. W pierwszym przypadku taka wiedza ułatwia projektowanie materiałów katalitycznych o pożądanym cechach. W drugim przypadku, łatwiejsze jest do przewidzenia zachowanie adsorbentów o strukturze hydrotalkitu poddanych regeneracji termicznej.

Kolejna praca, **H3.**, omawia zjawiska zachodzące podczas cykli regeneracji i adsorpcji adsorbentów hydrotalkitowych. W badaniach zaproponowano, żeby wykorzystać zdolność akumulacji przez hydrotalkity wybranych związków, głównie siarki, pochodzących z rozkładu zaadsorbowanych cząsteczek organicznych. Hetroatomy (S, N i inne) bardzo często występują w składzie barwników wykorzystywanych w przemyśle. W wyniku regeneracji termicznej mogą one tworzyć toksyczne lotne tlenki, co z kolei wymusza konieczność filtrowania gazów wylotowych.

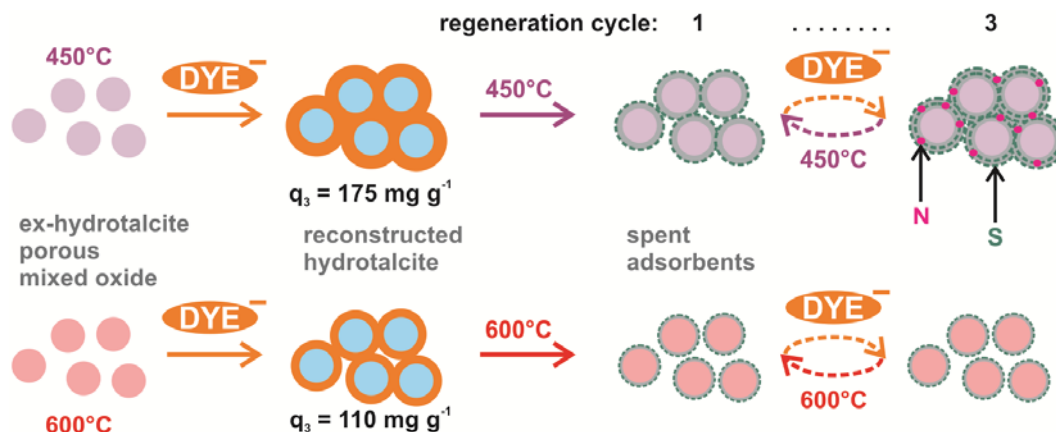


Zastosowanie umiarkowanej temperatury podczas regeneracji powoduje, że w strukturze hydrotalkitu mogą być akumulowane azotany lub siarczany, które później mogą być poddane utylizacji w kontrolowanych warunkach, co kilka cykli adsorpcji-regeneracji. Podobną funkcję podwójnych mieszanych wodorotlenków wykorzystuje się w procesie katalitycznej redukcji tlenków azotu [10].

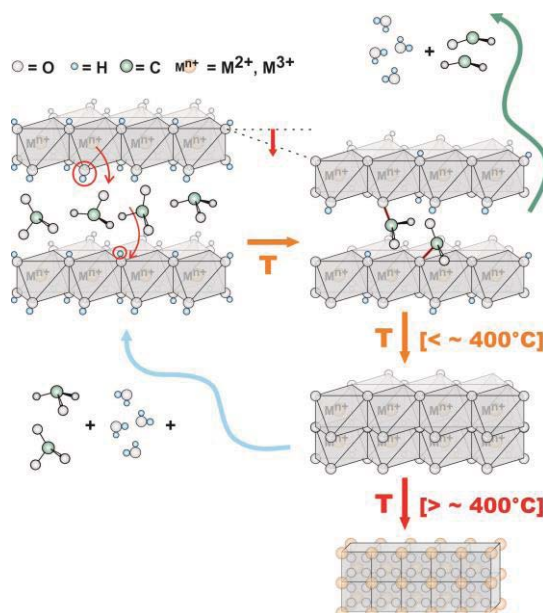


**Rys. 5.** Zmiana parametrów sieciowych hydrotalkitów o mieszanym składzie anionowym podczas rozkładu termicznego [H2.].

W wyniku obniżenia temperatury regeneracji do 450°C zaobserwowano zwiększanie się ilości depozytów, głównie siarczanów, w strukturze adsorbentów (Rys. 6.). Co więcej, adsorbenty kalcynowane w niższej temperaturze pracowały efektywniej i usuwały więcej zanieczyszczeń, zarówno barwników anionowych jak i kationowych, niż w przypadku, gdy temperatura regeneracji wynosiła 600 lub 750°C. Niższa temperatura regeneracji zapobiega przekształcaniu struktury adsorbentów w spinel, przez co może następować bez przeszkód interkalacja naładowanych ujemnie barwników z wody na drodze „efektu pamięci” (Rys. 7.), natomiast rozwinięta powierzchnia właściwa mieszanego tlenku metali i centra adsorpcji dostępne są dla innych cząsteczek, np. barwników naładowanych dodatnio. Z drugiej strony niecałkowity rozkład pozwala na akumulację toksycznych związków i tworzenie nowych centrów adsorpcji.



Rys. 6. Schemat cykli regeneracji i adsorpcji na adsorbentach hydrotalkitowych [H3].



Rys. 7. „Efekt pamięci”; struktura hydrotalkitowa poddana kalcynacji w umiarkowanej temperaturze przekształcana jest w mieszany tlenek; mieszany tlenek w kontakcie z roztworem lub wilgocią odbudowuje strukturę warstwową wykorzystując dostępne aniony; w wyniku działania wysokich temperatur mieszany tlenek przekształcany jest w spinel.

### Strategia otrzymywania adsorbentów w wyniku modyfikacji chemicznej i mechanicznej wermikulitów

Kolejną grupą adsorbentów badaną pod kątem efektywności usuwania modelowych zanieczyszczeń z wody były wermikulity. Modyfikacjom poddano zarówno minerał surowy, jak i ekspandowany, czyli poddany szybkiemu ogrzewaniu w bardzo wysokiej temperaturze. Takie działanie powoduje gwałtowne uwalnianie wody ze struktury, w wyniku czego powstaje makroporowaty materiał o niskiej gęstości. Oczekuje się, że dzięki temu kontakt z reagentami będzie łatwiejszy.

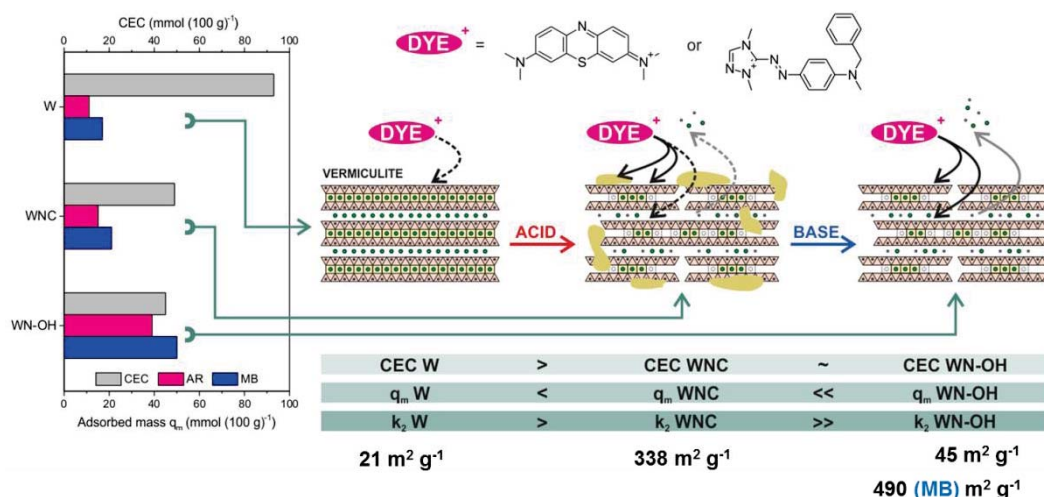
Wermikulity poddano traktowaniu kwasowemu, kwasowo-zasadowemu oraz zasadowemu. O ile w literaturze badania dotyczące trawienia kwasowego są dostępne, to wyjaśnienie działania zasadą na materiał surowy lub zmieniony kwasowo jest niedostępny lub fragmentaryczny i bardzo rozproszony. Co więcej, aspekt ograniczenia wpływu na środowisko tego rodzaju syntez jest podnoszony bardzo rzadko.

Optymalizacja warunków trawienia kwasowego (H4.) pozwoliła wskazać zakres stężeń zarówno kwasu mineralnego (kwas azotowy), jak i organicznego (kwas cytrynowy), dla uzyskania najlepszych właściwości sorpcyjnych względem barwników organicznych. Funkcją kwasu cytrynowego jest chelatowanie uwalnianych kationów metali i usuwanie depozytów tlenkowych/wodorotlenkowych. Zaobserwowano jednak, że interkalacja cząsteczek barwników, i idący za tym wzrost odległości międzywarstwowej, jest ograniczony. Dostępna literatura naukowa nie daje dobrego wyjaśnienia tego zjawiska. Wykazano także, że działanie wysokiej temperatury (ekspandowanie) zmniejsza podatność minerałów na traktowanie kwasowe.

W kolejnym etapie zostało wykonane trawienie zasadowe aktywowanego kwasowo materiału (H5.). Otrzymany w ten sposób materiał charakteryzował się pojemnością kationowymienną porównywalną z minerałem po traktowaniu kwasowym i znacznie niższą niż surowy minerał. Dokładnie odwrotny wynik uzyskano w badaniach sorpcyjnych dla barwników organicznych: najmniejszą pojemność sorpcyjną wykazywał surowy minerał, następnie traktowany kwasowo, a najlepsze wyniki otrzymane zostały dla próbki po trawieniu kwasowo-zasadowym. O ile w pierwszym przypadku, gdzie zbyt wysoki ładunek warstw uniemożliwia efektywną interkalację kationów organicznych i wynik można łatwo wyjaśnić, tak różnica między trawionymi próbkami wymagała szerszych badań i wyjaśnienia. Zaproponowany został następujący mechanizm adsorpcji (Rys. 8.):

- dla próbki trawionej kwasowo ma miejsce głównie adsorpcja fizyczna na powierzchni a znaczenie wymiany jonowej jest ograniczone:
  - złogi amorficznej krzemionki usztywniają strukturę i interkalacja kationów jest ograniczona,
  - z tego samego powodu powstaje mezoporowata struktura o rozwiniętej powierzchni właściwej, dzięki czemu istnieje wiele centrów sorpcyjnych na powierzchni materiału,
    - dla próbki trawionej kwasowo-zasadowo najważniejszą rolę odgrywa wymiana jonowa:
      - po usunięciu złogów krzemionkowych interkalacja kationów może zachodzić łatwiej i dostępny ładunek warstw (pojemność kationowymienna) wykorzystywany jest całkowicie.

Zmiany w stałych szybkości adsorpcji oraz porównanie powierzchni właściwej wyznaczonej przy pomocy adsorpcji azotu oraz pokrycia cząsteczkami błękitu metylenowego (MB), potwierdzają powyższe hipotezy.

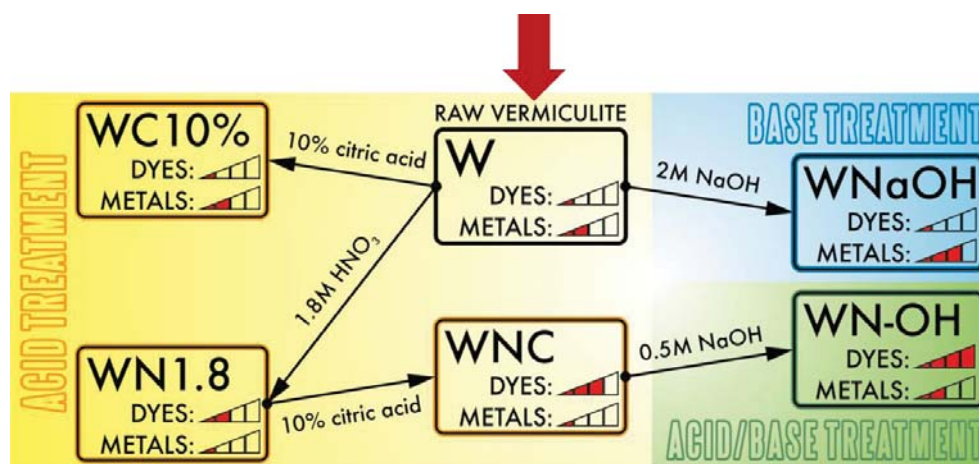


**Rys. 8.** Schemat adsorpcji barwników kationowych na wermikulitach aktywowanych kwasowo oraz kwasowo-zasadowo, porównanie pojemności sorpcyjnych, CEC, stałych szybkości adsorpcji oraz powierzchni właściwej [H5].

Kolejna praca (H6.), będąca zwieńczeniem badań nad trawieniem kwasowym, kwasowo-zasadowym oraz zasadowym, pozwoliła sformułować ostateczną strategię aktywacji wermikulitów, tak, aby otrzymać możliwie najlepszą wydajność usuwania barwników organicznych oraz kationów metali.

- Jeżeli celem jest zwiększenie efektywności usuwania barwników (cząsteczek) organicznych należy przeprowadzić dwustopniowe trawienie kwasowo-zasadowe.
- Jeżeli celem jest zwiększenie efektywności usuwania kationów metali surowy wermikulit należy poddać trawieniu zasadowemu.

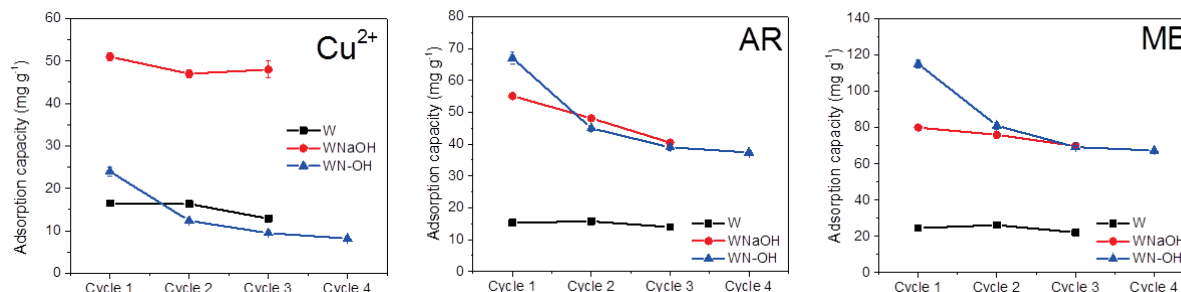
Na Rys. 9. oznaczono schematycznie jak ogólnie zmieniają się pojemności sorpcyjne względem cząsteczek organicznych oraz kationów metali w każdym etapie aktywacji.



**Rys. 9.** Schemat strategii aktywacji chemicznej naturalnych wermikulitów w celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej dla różnych grup zanieczyszczeń [H6].



Dla wermikulitów traktowanych zasadowo wykazano, że są adsorbentami pracującymi stabilnie w wielu cyklach adsorpcji i regeneracji. W warunkach eksperymentalnych wykazywały także największe spektrum działania, usuwały zarówno kationy metali, jak i barwniki organiczne (Rys. 10.).



**Rys. 10.** Pojemność sorpcyjna wermikulitu surowego (W), trawionego kwasowo-zasadowo (WN-OH) oraz zasadowo (WNaOH) względem modelowych zanieczyszczeń: kationów Cu<sup>2+</sup> oraz barwników organicznych (AR, Astrazon Red, MB – błękit metylenowy) [H6.].

Wyznaczone stałe szybkości adsorpcji wskazują, że proces adsorpcji kationów Cu<sup>2+</sup> zachodzi najszybciej na próbce poddanej traktowaniu kwasowo-zasadowemu, następnie dla próbki trawionej zasadą, najwolniej zaś dla surowego wermikulitu. Szybkość adsorpcji barwników jest największa dla próbki traktowanej zasadą, a następnie kolejno dla surowego wermikulitu, materiału trawionego kwasem i wreszcie dla próbki po trawieniu kwasowo-zasadowym. W przypadku adsorpcji z roztworów wielkoskładnikowych udało się selektywnie odzyskać zaadsorbowane cząsteczki w procesie regeneracji przy pomocy odpowiednich eluentów: Cu<sup>2+</sup> przy pomocy rozcieńzonego kwasu, natomiast barwniki zostały skutecznie odmyte roztworem NaCl w etanolu.

W dodatkowych badaniach (H7.) wykazano, że aktywacja mechaniczna (mielenie) na mokro pozwala ograniczyć środowiskowy wpływ aktywacji wermikulitu poprzez ograniczenie stężenia kwasu użytego w trawieniu. W tym przypadku zastosowano nietypową procedurę mielenia w obecności rozpuszczalnika. W ten sposób ograniczono niekorzystny wpływ wysokiej temperatury oraz depozycję wodorotlenków metali uwalnianych podczas mielenia. Metoda mielenia na mokro nie jest stosowana powszechnie w syntezach z wykorzystaniem wermikulitów, badania opisywane w literaturze naukowej wykorzystują jedynie mielenie na sucho. Zwykle zastosowanie mielenia na mokro jest ograniczone do przygotowania próbek do pomiarów rentgenowskich lub innych oznaczeń na małej ilości materiału.

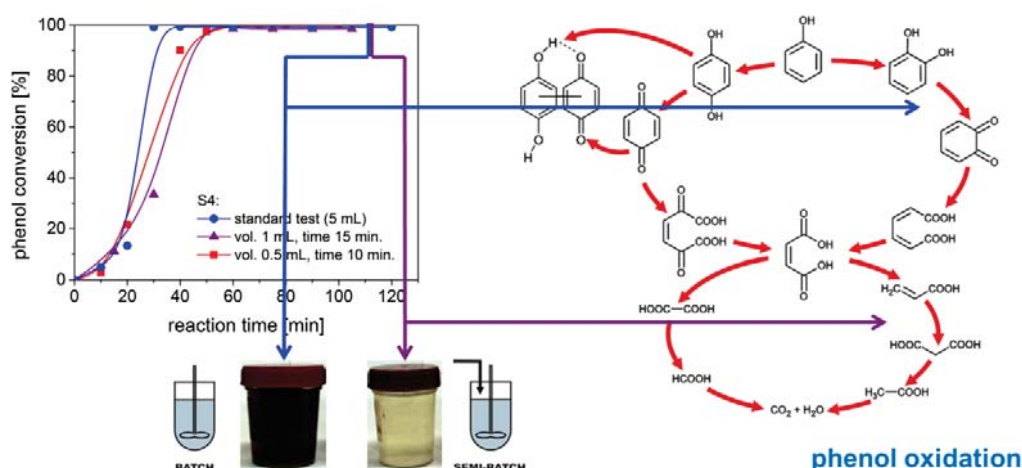
Oprócz szczegółowych badań adsorpcyjnych/regeneracyjnych prowadzonych w reaktorze okresowym (zbiornikowym) lub przepływowym (kolumnie) opisanych w pracach H4.-H7., wykonano porównanie efektywności usuwania kationów metali na aktywowanych wermikulitach w reaktorze okresowym, półokresowym oraz przepływowym (H8.). Wykazano, że nawet mała modyfikacja reżimu prowadzenia adsorpcji pozwala na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń. Dla eksperymentów prowadzonych w podobnym czasie oraz z podobnym ładunkiem zanieczyszczeń uzyskano najmniejszą pojemność sorpcyjną dla reaktora okresowego z



ciągłym mieszaniem, następnie dla reaktora przepływowego, a największą dla reaktora półokresowego.

## Wykorzystanie wermikulitu do otrzymywania katalizatorów procesów pogłębionego utleniania (AOP)

Ekspandowany wermikulit został z powodzeniem zastosowany jako nośnik dla fazy tlenku żelaza aktywnej w procesie Fentona, z grupy metod pogłębionego utleniania. Tlenek żelaza był syntezowany dwoma metodami, strąceniową oraz hydrotermalną, bezpośrednio w obecności wermikulitu (H9., H10.). Metodą strąceniową otrzymuje się niskokrystaliczny ferrihydryt, natomiast w wyniku metody hydrotermalnej powstaje nanometryczna faza hematytu. W obydwu przypadkach oddzielenie tlenku żelaza od roztworu jest trudne i wymaga unieruchomienia fazy aktywnej na nośniku. Badania katalityczne prowadzone w reaktorze okresowym oraz półokresowym potwierdziły, że zastosowanie nanometrycznego hematytu jest znacznie bardziej korzystne. Stopniowe dodawanie utleniacza, niezależnie od rodzaju fazy aktywnej, prowadzi do ograniczenia ilości powstających produktów przejściowych takich jak chinony i produkty kondensacji (Rys. 11.).

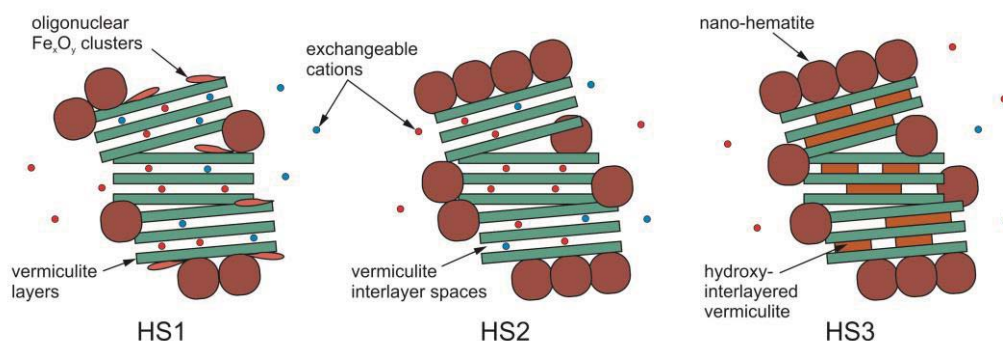


**Rys. 11.** Schemat przebiegu katalitycznego utleniania fenolu na nośnikowych katalizatorach żelazowych, krzywa niebieska – reaktor okresowy, krzywe czerwona i fioletowa – reaktor półokresowy [H9.].

Zastosowanie reaktora półokresowego jest szczególnie ciekawe wzięwszy pod uwagę, jak mało danych literaturowych jest dostępnych dla porównania. Ten typ reaktora bardzo często stosowany jest w przemyśle, ale niezbyt chętnie wykorzystywany w badaniach naukowych, ponieważ jego opis matematyczny jest dużo bardziej złożony niż dla pozostałych dwóch typów reaktorów.

Badania poświęcone aktywności i stabilności katalizatorów żelazowych na nośniku wermikulitowym wykazały, że nanometryczna faza hematytowa charakteryzuje się zarówno większą aktywnością, jak i stabilnością niż ferrihydryt. Wyznaczono także

optymalną zawartość żelaza w katalizatorze. Wykazano, że zbyt mała ilość soli żelaza użyta w syntezie hydrotermalnej prowadzi do powstania, obok krystalitów hematytu, małych klastrów słabo zdefiniowanego tlenku żelaza, który łatwo może ulegać degradacji w trakcie reakcji katalitycznej (Rys. 12., HS1). Zbyt duża ilość soli żelaza (Rys. 12., HS3) powoduje, że przestrzenie międzywarstwowe wermikulitu, zamiast kationami  $\text{Fe}^{3+}$ , są interkalowane wodorotlenkiem żelaza (HIV – hydroxyintercalated vermiculite), który również jest podatny na nadmierne wymywanie przez kwaśne produkty reakcji. Zastosowanie makroporowatego nośnika pozwoliło na łatwe oddzielenie katalizatora od roztworu reakcyjnego.



**Rys. 12.** Model struktury katalizatorów hematytowych na nośniku wermikulitowym zawierających: HS1 – zbyt małą, HS2 – optymalną i HS3 – zbyt dużą ilość związków żelaza [H10.].

## B.4. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań można zaliczyć:

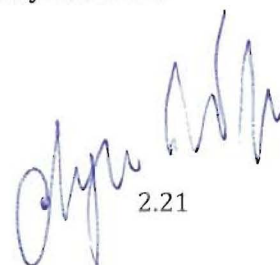
- Zaproponowanie po raz pierwszy metody niestechiometrycznej wymiany jonowej w syntezie prekursorów katalizatorów otrzymanych z hydrotalkitów i wykonanie systematycznej charakterystyki otrzymanych materiałów.
- Wyjaśnienie nietypowego przebiegu rozkładu termicznego, który zaobserwowano dla hydrotalkitów „wieloanionowych”.
- Potwierdzenie wysokiej skuteczności syntetycznych hydrotalkitów jako adsorbentów zanieczyszczeń organicznych (barwników) z dodatkową funkcją akumulacji toksycznych pierwiastków pochodzących z rozkładu termicznego adsorbentu.
- Opracowanie strategii modyfikacji kwasowej, kwasowo-zasadowej oraz zasadowej dla wermikulitów, prowadzącej do uzyskania efektywnych adsorbentów modelowych zanieczyszczeń wód.
- Wyjaśnienie budowy adsorbentów otrzymanych na drodze kwasowej, kwasowo-zasadowej oraz zasadowej aktywacji wermikulitów.

- Wyjaśnienie przyczyn różnic w pojemności sorpcyjnej oraz zaproponowanie mechanizmu adsorpcji na wermikulitach aktywowanych kwasowo, kwasowo-zasadowo oraz zasadowo.
- Zaproponowanie nietypowej metody aktywacji mechanicznej na mokro prowadzącej do ograniczenia oddziaływania środowiskowego metody aktywacji kwasowej wermikulitów.
- Zaproponowanie najlepszego typu reaktora dla reakcji Fentona pozwalającego ograniczyć powstawanie niepożądanych produktów przejściowych.
- Opracowanie metody syntezy katalizatora żelazowego na nośniku wermikulitowym do reakcji Fentona.
- Wyjaśnienie przyczyn największej aktywności i stabilności dla nanometrycznego nośnikowego katalizatora hematytowego w oparciu o model jego struktury.

W przyszłości planuję kontynuować badania nad zastosowaniami katalitycznymi i adsorpcyjnymi syntetycznych i naturalnych minerałów. Modyfikacje będą polegały na utworzeniu mezoporowatej lub delaminowanej struktury, dodatkowo także na funkcjonalizacji powierzchni. Grupy funkcyjne organiczne będą odgrywać kluczową rolę w wychwytywaniu zanieczyszczeń, a centra kwasowe i zasadowe będą wykorzystywane w konwersji surowców odnawialnych. Z drugiej strony planuję poprawić zastosowanie nowych materiałów poprzez udoskonalenie technik ich separacji.

## Literatura

- [1] [http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html) (dostęp 1.03.2018),
- [2] F.Fu, Q.Wang, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407-418,
- [3] G.Busca, S.Berardinelli, C.Resini, L.Arrighi, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 265-288,
- [4] G.Crini, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1061-1085,
- [5] K-H.Kim, S-K.lhm, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 16-34,
- [6] F.Luck, *Catalysis Today*, 53 (1999) 81-91,
- [7] S.Ledakowicz, D.Olejnik, J.Perkowski, H.Żegota, *Przemysł Chemiczny*, 80/10 (2001) 453-459,
- [8] V.Rives, M.A.Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews*, 181 (1999) 61-120,
- [9] J.E.Olszówka, R.Karcz, E.Bielańska, J.Kryściak-Czerwenka, B.D.Napruszewska, B.Sulikowski, R.P.Socha, A.Gaweł, K.Bahranowski, Z.Olejniczak, E.M.Serwicka, *Applied Clay Science*, 155 (2018) 84-94,
- [10] M.Jabłońska, A.E.Palomares Gimeno, A.Węgrzyn, L.Chmielarz, *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 174 (2014) 175-186.



2.21