Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

Szkoła Doktorska

Sekcja Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dyscyplina Nauki Chemiczne

Katarzyna Agnieszka Piekacz

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ADSORBENTÓW MINERALNO-WĘGLOWYCH DO USUWANIA WYBRANYCH ANTYBIOTYKÓW Z WODY

Praca doktorska napisana

pod kierunkiem:

prof. dr hab. Piotra Słomkiewicza

Kielce 2026

Składam Serdeczne Podziękowania Promotorowi
Panu Prof. dr hab. Piotrowi M. Słomkiewiczowi
za życzliwość, cierpliwość, ogromną pomoc i wsparcie w trakcie przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej

Szczególne podziękowania składam również
Pani dr hab. Beacie Szczepanik prof. UJK
i ***Pani dr hab. Katarzynie Jedynak prof. UJK***
za poświęcony mi czas, cenne wskazówki i wsparcie naukowe

Dziękuję ***Rodzinie*** *i* ***Przyjaciołom***
za wiarę w moje możliwości, troskę i okazane wsparcie

Katarzyna Piekacz

Spis treści

I. Wprowadzenie 7
II. Część literaturowa 9
1. Antybiotyki jako *emerging contaminants* 9
1.1. Podział antybiotyków 11
1.2. Tetracyklina i doksycyklina 14
1.3. Cyprofloksacyna 15
1.4. Sulfametoksazol 16
2. Adsorpcja jako metoda usuwania antybiotyków 17
2.1. Adsorpcja z wykorzystaniem minerałów ilastych 22
2.2. Adsorpcja z wykorzystaniem kompozytów mineralno-węglowych 25
III. Cel i zakres badań 29
IV. Część doświadczalna 32
3. Odczynniki chemiczne i materiały 32
4. Aparatura pomiarowa 33
5. Preparatyka kompozytów mineralno-węglowych 34
6. Wstępne pomiary adsorpcji antybiotyków z wody 36
6.1. Metodyka badań adsorpcji antybiotyków 36
6.2. Wpływ rodzaju adsorbentu na proces adsorpcji 37
7. Charakterystyka kompozytów mineralno-węglowych 40
7.1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu 40
7.2. Określenie zawartości węgla 43
7.3. Analiza SEM/EDS 44
7.4. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni FT-IR 51
7.5. Widma Ramana 57
7.6.Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) 60
7.7. Oznaczanie tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehm'a 64
7.8. Wyznaczanie punktu zerowego ładunku (pH_{PZC}) 66
7.9. Wyznaczanie parametrów adsorpcyjnych kompozytów mineralno-węglowych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC) 70
8. Badania adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody 80
8.1. Wpływ masy adsorbentu na proces adsorpcji 80

8.2. Wpływ początkowego pH na proces adsorpcji 82
8.3. Desorpcja antybiotyków 91
8.4. Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych adsorbentów na adsorpcję tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu 92
8.5. Kinetyka adsorpcji wybranych antybiotyków 99
8.6. Izotermy adsorpcji 105
8.7. Parametry termodynamiczne procesu adsorpcji 118
V. Podsumowanie 121
VI. Wnioski 122
VII. Literatura 123
VIII. Streszczenie 140
IX. Abstract 142

Spis akronimów:

HS – haloizyt pochodzący z kopalni Dunino,

HNT – nanorurki haloizytowe,

KT – kaolinit,

CHS1a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

CHNT1a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

CKT1a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

CHS1b – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 500ºC,

CHNT1b – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 500ºC,

CKT1b – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 9:1) otrzymywany w temp. 500ºC,

CHS2a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 18:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

CHNT2a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 18:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

CKT2a – kompozyt mineralno-węglowy (stosunek masowy minerału do odpadów owocowych: 18:1) otrzymywany w temp. 800ºC,

P500 – odpady owocowe poddane pirolizie w temp. 500ºC,

P800 – odpady owocowe poddane pirolizie w temp. 800ºC,

IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej,

IGC – Inverse Gas Chromatography – Inwersyjna Chromatografia Gazowa,

SEM – Skaningowa mikroskopia elektronowa,

EDS – Spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego,

XPS – Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim,

FT-IR – Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera,

DFT – metoda Teorii Funkcjonału Gęstości,

BET – metoda Brunauera-Emmetta-Tellera

Spis symboli:

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET,

V_{mi}^{DFT} – objętość mikroporów wyznaczona metodą DFT,

V_{me}^{DFT} – objętość mezoporów wyznaczona metodą DFT,

V_{ul}^{DFT} – objętość ultramikroporów wyznaczona metodą DFT,

w_{mi} – wymiar mikroporów wyznaczony z maksimum funkcji rozkładu DFT,

w_{me} – wymiar mezporów wyznaczony z maksimum funkcji rozkładu DFT,

ΔG_a – swobodna energia adsorpcji,

ΔG_a^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii adsorpcji,

ΔG_a^{sp} – składowa specyficzna swobodnej energii adsorpcji,

γ –swobodna energia powierzchniowa,

γ_s^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej,

γ_s^{sp}– składowa specyficzna swobodnej energii powierzchniowej,

AN – liczba akceptorowa,

DN – liczba donorowa,

K_H – stała równowagi adsorpcji równania Henry'ego,

I. Wprowadzenie

Antybiotyki stanowią jedną z ważniejszych grup leków, bez których funkcjonowanie człowieka we współczesnym świecie byłoby poważnie utrudnione. Ich powszechne i stale rosnące zużycie staje się poważnym problemem [1,2]. W Polsce monitorowany jest poziom i struktura ich zużycia w ramach Narodowego Programu Zdrowia na lata 2021–2025. W roku 2024 Polska wśród krajów Unii Europejskiej oraz Islandii, Liechtensteinu i Norwegii (UE/EOG) w lecznictwie zajmowała siódme miejsce pod względem wielkości konsumpcji antybiotyków (w 2023 roku – miejsce szóste, a w 2022 roku – miejsce piąte). Obecny poziom ich konsumpcji w dużym stopniu przekracza wartości, jakie obserwowane są w większości krajów UE/EOG [3]. Zbyt częste i nieuzasadnione stosowanie antybiotyków w medycynie, weterynarii oraz rolnictwie sprzyja narastaniu lekooporności bakterii. Utrata skuteczności działania antybiotyków jest jednym z najpoważniejszych zagrożeń dla zdrowia publicznego. W środowisku wykrywane są śladowe ilości tych związków i takie stężenia w większości nie powodują ostrej toksyczności. Stałe uwalnianie do środowiska, to problem który w dłuższej perspektywie może prowadzić do (chronicznych) negatywnych skutków [4, 5]. Monitorowanie obecności i stężenia antybiotyków w środowisku wodnym jest kluczowe w odpowiednim zarządzaniu zasobami wodnymi i ich jakością [1]. Na całym świecie stwierdzono obecność środków przeciwdrobnoustrojowych w próbkach wód gruntowych, powierzchniowych i w wodzie pitnej [6].

Oczyszczalnie ścieków nie są przygotowane do usuwania antybiotyków ze ścieków. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne stosowane w tradycyjnych metodach uzdatniania i oczyszczania ścieków okazują się niewystarczające do pełnego usuwania tych związków.

Aby rozwiązać ten problem, poszukuje się nowych materiałów służących usuwaniu antybiotyków ze środowiska wodnego. Takimi materiałami są kompozyty mineralno-węglowe służące do adsorpcji antybiotyków. Mogą być wytwarzane z różnych odpadowych materiałów organicznych, co obniża koszty produkcji i jednocześnie pozwala na ponowne wykorzystanie odpadów. Jednak skuteczne zastosowanie tego typu materiałów wymaga opracowania nowych metod syntezy. Kluczowe jest poznanie ich struktury oraz właściwości powierzchniowych, które umożliwiają przewidywanie ich właściwości adsorpcyjnych służących do usuwania antybiotyków z wody [7].

Przedmiotem niniejszej rozprawy są badania nad opracowaniem nowych adsorbentów mineralno-węglowych i zastosowaniem ich do usuwania antybiotyków: tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody.

II. Część literaturowa

1. Antybiotyki jako *emerging contaminants*

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia tzw. „*Emerging contaminants*" są to związki chemiczne lub zanieczyszczenia nie podlegające regularnemu monitorowaniu. Do grupy tych związków zalicza się: środki farmaceutyczne, sztuczne słodziki, związki zaburzające gospodarkę hormonalną, pestycydy, barwniki, surfaktanty, detergenty oraz produkty do pielęgnacji ciała [4,8,9].

Antybiotyki należą do farmaceutyków, które od wielu dekad są wykorzystywane w celu leczenia chorób ludzi i zwierząt. Ich stosowanie prowadzi do powstania pozostałości, które przedostają się do środowiska wodnego, stanowiąc znaczną część *emerging contaminants* [10]. Do źródeł zanieczyszczeń wód tymi związkami można zaliczyć m.in. ścieki komunalne, szpitalne. W organizmie człowieka związki te ulegają częściowemu metabolizmowi (ok. 50-90%), co skutkuje przedostawaniem się ich do ścieków w formie, która jest nadal aktywna. Inne źródła to niewłaściwe zarządzanie odpadami z produkcji antybiotyków przez przemysł farmaceutyczny i ścieki pochodzące z hodowli zwierząt [11]. Stężenia antybiotyków w środowisku różnią się w zależności od kraju, regionu i lokalizacji przemysłu wytwórczego. Z literatury wynika, że stężenia farmaceutyków maleją następująco: ścieki przemysłowe > ścieki szpitalne > ścieki z oczyszczalni ścieków > wody powierzchniowe > wody gruntowe > woda pitna [12]. Obecnie procedurą stosowaną do analizy antybiotyków w różnych próbkach środowiskowych jest przeprowadzenie ekstrakcji do fazy stałej (SPE), a następnie wykorzystanie chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS), która umożliwia wykrywanie stężeń na poziomie ng/dm^3 [13, 14]. Woda pitna w Polsce pochodzi z wód gruntowych i powierzchniowych. Zgodnie z obowiązującym prawem regularne prowadzenie monitoringu obecności pozostałości farmaceutyków nie jest obowiązkowe i dotyczy to wszystkich rodzajów próbek wody. Dopuszczalne wartości stężeń farmaceutyków dla wody pitnej również nie zostały określone Regularny monitoring dotyczy jedynie wybranych substancji z unijnej listy obserwacyjnej dla wód powierzchniowych [15-17,18].

Aktualnie technologia stosowana do oczyszczania ścieków opracowana w celu usuwaniu zanieczyszczeń organicznych nie jest wystarczająco efektywna w usuwaniu

antybiotyków [6,10,11]. Adsorpcja z fazy ciekłej stanowi jeden z końcowych etapów ich oczyszczania (po procesach koagulacji, sedymentacji i filtracji). Podczas adsorpcji usuwaniu podlegają substancje takie jak – estry, barwniki, jony metali ciężkich [19]. Skuteczność usuwania farmaceutyków i produktów ich metabolizmu na osadach ściekowych jest zależna od właściwości fizykochemicznych substancji i oddziaływań cząsteczki z osadem. W przypadku sulfametoksazolu efektywność jego usuwania w komorach osadu czynnego mieści się w bardzo szerokim zakresie i wynosi od 0 do 90%. Lepiej adsorbowane są cząsteczki hydrofobowe i posiadające dodatnio naładowane grupy. Wysoką skuteczność adsorpcji na ogół obserwuje się dla związków o wysokiej wartości współczynnika podziału n-oktanol/woda ($\log K_{ow}$) i niższym pH [20].

W tabeli 1.1. przedstawiono stężenia wybranych antybiotyków wykrytych w wodach w Polsce. Badania prowadzone w dwóch polskich oczyszczalniach ścieków (w województwie śląskim i warmińsko-mazurskim) wykazały, że cyprofloksacyna i sulfametoksazol były najczęściej wykrywanymi antybiotykami [6]. W próbkach wody rzeki Białki pobranych przy odpływie ścieków z lokalnej oczyszczalni ścieków stężenie cyprofloksacyny wynosiło ok. 4,54 ng/dm^3, tetracykliny ok. 2,73 ng/dm^3 i sulfametoksazolu ok. 9,09 ng/dm^3. Potwierdza to niewystarczającą skuteczność lokalnej oczyszczalni. W punkcie poboru próbek wody (w odległości ok. 3 km w dół rzeki) stwierdzono również obecność bakterii o wysokiej odporności na leki [21].

Tab. 1.1. Obecność wybranych antybiotyków w środowisku wodnym w Polsce (ng/dm^3).

Antybiotyk	Wody powierzchniowe	Woda pitna	Dopływ ścieków do oczyszczalni	Odpływ Ścieków z oczyszczalni	Stężenie w ściekach	Odnośnik literaturowy
tetracyklina	16-54		210	61 2,73	0-7,38 61	[1,6,21,22]
doksycyklina	53-212				0-1081,58	[1,22]
cyprofloksacyna			0-4,0 4300	17-277 312 4,54	0-14,26 312	[2,6,21,23]
sulfametoksazol	0-0,82 18,8-37,7	0-5,9	12-41 3000	94-1770 770 9,09	0-16,93 770 1778	[1,6,15,21,23,24]

Występowanie tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu stwierdzono również w innych krajach. Prowadzono badania występowania antybiotyków między innymi w ściekach oczyszczonych. Stężenia obliczano jako wartość średnią z czterech miejsc poboru próbek (w przypadku Portugalii z trzech). W ściekach oczyszczonych stężenie tetracykliny w Niemczech wynosiło 15,4 ng/dm^3, w Portugalii 231,2 ng/dm^3, w Irlandii 194,2

ng/dm^3, a w Norwegii 179,2 ng/dm^3 [25]. W wodach powierzchniowych w Niemczech (rzeka Soeste) stężenie tetracykliny wynosiło 21 ng/dm^3 [26]. Doksycyklina została wykryta w wodach estuarialnych (wody przejściowe powstające w wyniku mieszania się wód słodkich i słonych) dla estuarium rzeki Tag w Portugalii, jej stężenie mieściło się w zakresie 1,73-128,00 ng/dm^3 [27]. Stężenie cyprofloksacyny w ściekach oczyszczonych w Niemczech wynosiło 230,6 ng/dm^3, w Finlandii 43,2 ng/dm^3, w Hiszpanii 200,3 ng/dm^3, w Wielkiej Brytanii 147 ng/dm^3 [25,28]. Sulfametoksazol w ściekach oczyszczonych w Portugalii wykryto w stężeniu 30,2 ng/dm^3, w Irlandii 53 ng/dm^3, w Niemczech 34,9 ng/dm^3, w Norwegii 48,6 ng/dm^3 i 73 ng/dm^3 w Hiszpanii [25,29]. W wodach powierzchniowych w Niemczech (rzeka Soeste) i Hiszpanii (dorzecze rzeki Tag) stężenie sulfametoksazolu wynosiło odpowiednio 114 i do 1274 ng/dm^3 [26,30].

Śladowe stężenia (ng/dm^3 - µg/dm^3) niosą niewielkie ryzyko wystąpienia ostrej toksyczności, jednak długotrwałe narażenie organizmów wodnych na zanieczyszczenia może prowadzić do efektów chronicznych. Ich skumulowane działanie toksyczne na organizmy wodne nie jest dobrze poznane. Antybiotyki mogą przede wszystkim sprzyjać rozwojowi bakterii opornych na ich działanie, czego wynikiem może być utrudnienie w leczeniu chorób. Antybiotyki ponadto zakłócają funkcjonowanie ekosystemów poprzez hamowanie lub zabijanie pożytecznych bakterii [7,31-34]. Dodatkowym zagrożeniem jest możliwość oddziaływania tych farmaceutyków z innymi obecnymi w wodach zanieczyszczeniami (np. mikroplastiku), co może wpływać na zmianę ich właściwości [35]. Niektóre antybiotyki mogą mieć działanie rakotwórcze, mutagenne lub mogą być endokrynnie czynne, zakłócając tym samym funkcjonowanie organizmu człowieka [36].

W związku z tym pojawia się potrzeba opracowania nowych i skutecznych metod oczyszczania wód z zanieczyszczeń antybiotykami.

1.1. Podział antybiotyków

Antybiotyki można klasyfikować na różne sposoby m.in. na podstawie ich budowy chemicznej oraz mechanizmu działania. Z perspektywy środowiskowej i analitycznej najbardziej praktyczna jest klasyfikacja oparta na strukturze chemicznej, ponieważ ich zachowanie w znacznym stopniu zależy od ich właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo, antybiotyki o podobnej strukturze wykazują zbliżony zakres skuteczności, toksyczności i potencjalnych efektów ubocznych. Ze względu na budowę chemiczną dzieli się je na: β-

laktamy, fluorochinolony, tetracykliny, makrolidy, sulfonamidy i aminoglikozydy. Właściwości i zastosowanie antybiotyków zebrano w tabeli 1.2. [10,13,32,37,38]. W zależności od grup funkcyjnych obecnych w antybiotykach właściwości fizykochemiczne wykazują duże zróżnicowanie – niektóre z nich są hydrofobowe, podczas gdy inne wyróżniają się wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Większość antybiotyków charakteryzuje się dużą skłonnością do tworzenia jonów, wynikającą z obecności wielu jonowych grup funkcyjnych i różnych wartości stałych dysocjacji (pK_a). W zależności od pH roztworu cząsteczki antybiotyków mogą mieć ładunek dodatni, neutralny lub ujemny [39].

Tab. 1.2. Właściwości i zastosowanie antybiotyków [39-42].

Grupa antybiotyków	Struktura rdzenia	Zastosowanie w leczeniu	Właściwości fizykochemiczne
β-laktamy	pierścień tiazolidynowy połączony z pierścieniem β-laktamowym, do którego przyłączony jest łańcuch boczny	Sepsa, wstrząs septyczny, infekcje ucha, nosa i gardła, zakażenie dolnych dróg oddechowych, zapalenie gardła i migdałków, infekcje dróg moczowo-płciowych	Masa molowa (g/mol): 334,4 do 470,3 Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3): 22 do 10100 logK_{ow}: 0,9 do 2,9 pKa: 2,7
fluorochinolony	dwa sprzężone pierścienie z grupą karboksylową i ketonową	zapalenie płuc, infekcje dróg moczowych, zakażenia skóry, kości i stawów, infekcje przewodu pokarmowego, zapalenie gruczołu krokowego, wąglika, duru brzusznego	Masa molowa (g/mol): 229,5 do 417,6 Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3): 3,2 do 17790 logK_{ow}: -1,0 do -1,6 pKa: 8,6
tetracykliny	szkielet pierścieniowy oktahydronaftacenu, składający się z 4 sprzężonych pierścieni	Trądzik, infekcje dróg oddechowych, moczowych oraz jelit	Masa molowa (g/mol): 444,5 do 527,6 Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3): 203 do 52000 logK_{ow}: -1,3 do -0,05 pKa: 3,3; 7,7; 9,3
makrolidy	zawierają podstawiony jednopierścieniowy lakton z 1 lub większą liczbą sacharydów przyłączonych wiązaniami glikozydowymi do grup hydroksylowych. (pierścienie laktonowe mają zazwyczaj 12, 14 lub 16 członów)	zakażenie górnych i dolnych dróg oddechowych, a także jako dodatki paszowe w hodowli zwierząt gospodarskich i drobiu w celu wspomagania ich wzrostu	Masa molowa (g/mol): 687,9 do 916,1 Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3): 0,45 do 15 logK_{ow}: 1,6 do 3,1 pKa: 7,7 do 8,9
sulfonamidy	rdzeń 4-aminobenzenowy połączony z grupą funkcyjną sulfonamidową (SO_2NH_2)	Leczenie infekcji dróg moczowych, zapalenia zatok oraz toksoplazmozy, a także wspomaganie wzrostu zwierząt hodowlanych	Masa molowa (g/mol): 172,2 do 300,3 Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3): 7,5 do 15000 logK_{ow}: -0,1 do -1,7 pKa: 2 do 3; 4,5 do 10,6
aminoglikozydy	2 lub więcej aminocukrów połączonych wiązaniem glikozydowym z jądrem heksozowym cząsteczki leku	Leczenie i zapobieganie ciężkim infekcjom Gram-ujemnym wywoływanym przez enterokoki oraz infekcjom mykobakteryjnym	Masa molowa (g/mol): 332,4 do 615,6 Rozpuszczalność w wodzie (g/dm^3): 10 do 500 logK_{ow}: -8,1 do -0,8 pKa: 6,9 do 8,5

1.2.Tetracyklina i doksycyklina

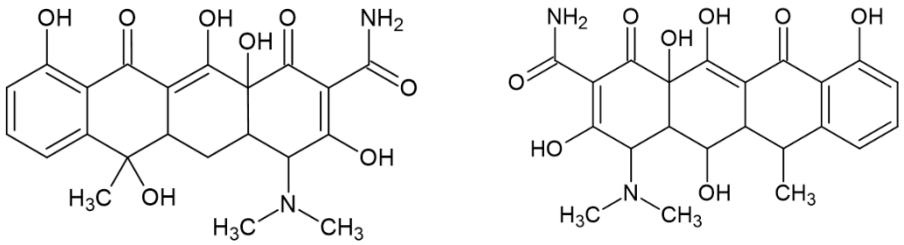
Tetracyklina i doksycyklina (rys. 1.1.) należą do grupy tetracyklin [43]. Związki z tej grupy służą do leczenia trądziku, jaglicy, ziarniniaka pachwinowego [44]. Doksycyklina jest powszechnie stosowana w celu leczenia bakteryjnego zapalenia płuc, boreliozy, chlamydii i kiły [45]. Wszystkie tetracykliny wykazują ten sam zakres i mechanizm działania. Mają także podobne skutki uboczne [46]. Pojawienie się w wodzie pozostałości antybiotyków tetracyklinowych może prowadzić do ich akumulacji i potencjalnie wpływać na zdrowie ludzi. Tetracykliny mogą wywoływać choroby stawów, nerek, zaburzenia endokrynologiczne i neurologiczne [44]. Tetracyklina może prowadzić do podrażnień skóry, hepatotoksyczności, obniżenia skuteczności układu odpornościowego oraz innych szkodliwych efektów, na które szczególnie podatne są dzieci. Tetracyklina jest również teratogenem, który może przenikać przez łożysko, wpływając na rozwój płodu. Ponadto może zaburzać fotosyntezę u roślin i zmieniać skład genetyczny mikroflory glebowej [47].

Właściwości fizykochemiczne tetracykliny i doksycykliny zebrano w tabeli 1.3. Ich wysoka rozpuszczalność w wodzie i wartości $\log K_{ow}$ wskazują na ich hydrofilowość. Charakteryzują je trzy wartości pK_a i w zależności od pH roztworu mogą występować w różnych formach [44]. Tetracykliny w środowisku wykazują się stabilnością, trwałością i trudno ulegają utlenieniu. Nie są jednak trwałe w silnie zasadowych warunkach i są podatne na fotodegradację, lecz jednocześnie charakteryzują się długim okresem półtrwania w środowisku [39,48,49]. Tetracykliny mogą tworzyć kompleksy chelatowe z wielowartościowymi jonami metali (Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}), β-diketonami, mogą również wiązać się z białkami [39,40].

Tab. 1.3. Właściwości fizykochemiczne tetracykliny i doksycykliny [44].

Antybiotyk	Wzór sumaryczny	Masa molowa (g/mol)	$\log K_{ow}$	Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3, 25ºC)	pK_a
Tetracyklina	$C_{22}H_{24}O_8N_2$	444,44	-1,25	231	pK_{a1}=3,3 pK_{a2}=7,7 pK_{a3}=9,7
Doksycyklina	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	444,44	-0,02	313	pK_{a1}=3,0 pK_{a2}=7,9 pK_{a3}=9,2

a) b)



Rys. 1.1. Budowa chemiczna a) tetracykliny i b) doksycykliny [44].

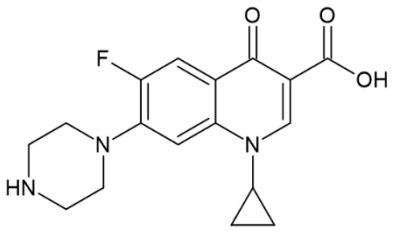
1.3. Cyprofloksacyna

Cyprofloksacyna (rys. 1.2.) należy do fluorochinolonów [13]. Przepisywana jest w terapii infekcji bakteryjnych przenoszonych drogą powietrzną, np. stany zapalne dróg oddechowych, a także zapaleń skóry, infekcji uszu, zatok, dróg moczowych oraz gruźlicy [50]. Antybiotyk ten może kumulować się w organizmie i może nasilać potencjalne zagrożenia dla ekosystemów wodnych, wzbudzając jednocześnie obawy dotyczące jej wpływu biologicznego (wystąpienie toksyczności przewlekłej, zaburzenia endokrynologiczne, zakłócenia fotosyntezy roślin, zmiany w strukturze glonów) [5,51].

Większość antybiotyków z tej grupy wykazuje się wysoką stabilnością chemiczną i odpornością na degradację termiczną i hydrolizę [31,39]. Właściwości fizykochemiczne cyprofloksacyny zebrano w tabeli 1.4. Ze względu na swoje właściwości hydrofilowe może być mobilna w wodzie. Charakteryzują ją dwie wartości pK_a i w zależności od pH roztworu może występować w różnej postaci [52].

Tab. 1.4. Właściwości cyprofloksacyny [10,53].

Antybiotyk	Wzór sumaryczny	Masa molowa (g/mol)	$\log K_{ow}$	Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3, 25ºC)	pKa
cyprofloksacyna	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	331,3	0,28	60	pK_{a1}=6,1 pK_{a2}=8,7



Rys. 1.2. Budowa chemiczna cyprofloksacyny [53].

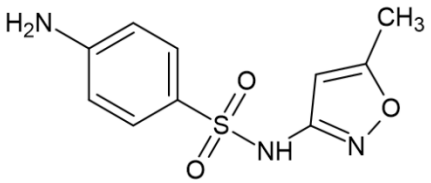
1.4. Sulfametoksazol

Sulfametoksazol (rys. 1.3.) należy do sulfonamidów, polarnych syntetycznych antybiotyków. Związek ten jest powszechnie stosowany w celu leczenia infekcji bakteryjnych, w tym zapalenia płuc i infekcji dróg moczowych, uszu i jelit [54-57]. Sulfonamidy są często przepisywane w połączeniu z trimetoprimem, który wykazuje działanie synergistyczne, zwiększając ich skuteczność. Jednak związki z tej grupy antybiotyków łatwo powodują oporność na leki, a także mogą powodować uszkodzenia nerek [36].

Właściwości sulfametoksazolu zebrano w tabeli 1.5. Antybiotyk ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, charakteryzuje się niską lotnością i wysoką mobilnością w wodzie (dzięki czemu z łatwością jest transportowany i rozpraszany w środowisku wodnym). Ponadto wykazuje dużą stabilność w warunkach środowiskowych, co sprawia, że może utrzymywać się w nim przez długi czas [37,41,58]. Charakteryzują go dwie wartości pK_a, dzięki czemu może istnieć w różnych formach w zależności od pH roztworu. Sulfametoksazol jest antybiotykiem o niskiej reaktywności i w środowisku wykazuje dobrą stabilność chemiczną, dzięki czemu nie ulega łatwo procesom metabolicznym i naturalnej degradacji. Jego fotolityczna degradacja przebiega powoli, ponieważ nie ulega pełnej mineralizacji w trakcie procesów utleniania [59,60].

Tab. 1.5. Właściwości sulfametoksazolu [54,61-64].

Antybiotyk	Wzór sumaryczny	Masa molowa (g/mol)	$logK_{ow}$	Rozpuszczalność w wodzie (mg/dm^3, 25ºC)	pK_a
sulfametoksazol	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,28	0,89	280	pK_{a1}=1,7 pK_{a2}=5,6



Rys. 1.3. Budowa chemiczna sulfametoksazolu [62].

2. Adsorpcja jako metoda usuwania antybiotyków

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale antybiotyki nie są efektywnie eliminowane ze ścieków. Do metod stosowanych do usuwania antybiotyków należą konwencjonalne techniki – procesy biologiczne, filtracja, koagulacja, flokulacja i sedymentacja, zaawansowane procesy utleniania, adsorpcja, procesy membranowe oraz metody łączone [42]. Spośród dostępnych metod, adsorpcja wyróżnia się jako szczególnie interesująca ze względu na prostotę procesu, wysoką skuteczność i możliwość zastosowania na skalę przemysłową [65]. Podczas adsorpcji zatrzymywane związki pozostają w swojej pierwotnej postaci, w odróżnieniu od innych metod usuwania zanieczyszczeń. Adsorpcja jest obiecującą i opłacalną techniką, pod warunkiem, że używany do niej adsorbent jest niedrogi [66].

Tab. 2.1. Różne adsorbenty stosowane do adsorpcji tetracykliny.

Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp. (°C)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
Biowęgiel z pozostałości *Auricularia auricula*	46,6	7	25	3,2	11,9	[67]
Biowęgiel z *Medicago sativa L.*	31,1	5	-	0,1	372,3	[68]
Biowęgiel z *Cynodon dactylon*	34,7	5	-	0,1	44,2	[68]
Biowęgiel z trocin *Pinus radiata*	359,0	6,8	25	1	96,1	[69]
kompozyt z nanopręt ów hydroksyapatytu, MIL-101(Fe) i nanocząstek Fe_3O_4	14	7	25	0,6	120,5	[70]
chitozan	-	-	pokojowa	-	5,0	[71]
Magnetyczny węgiel aktywny z pozostałości owoców sosny	182,5	5	25	0,4	43,8	[72]
Węgiel aktywny z odpadowych opon (aktywowany KOH)	750	6,5-7,5	25	-	312,4	[73]
Pirolizowane odpady opon	61	6,5-7,5	25	-	28,6	[73]
Węgiel aktywny	484	6,5-7,5	25	-	256,5	[73]
Wielościenne nanorurki węglowe	>500	-	25	0,32	269,5	[74]
Alginianiowy z immobilizowaną miedzią	-	3	25	-	42,2	[75]
Magnetyczny Kompozyt chitozan-kurdlan modyfikowany $ZnFe_2O_4$	149,9	6	25	0,65	326,8	[76]

W tabeli 2.1. zestawiono różne adsorbenty do badań adsorpcji tetracykliny. Do badań adsorpcji tetracykliny stosowano biowęgle, węgle aktywne, nanorurki węglowe, kompozyty. Biowęgiel z pozostałości *Auricularia auricula* otrzymywano poprzez ich pirolizę w temp. 300, 500 i 700ºC. Wraz ze wzrostem temp. wygrzewania wzrastała pojemność adsorpcyjna względem tetracykliny i wynosiła odpowiednio 7,2, 9,9 i 11,9 mg/g [67]. W przypadku biowęgli z lucerny siewnej (*Medicago sativa L.*) i trawy bermudzkiej (*Cynodon dactylon*), których temperatura pirolizy wynosiła 500ºC, pojemności adsorpcyjne wynosiły odpowiednio 372,3 oraz 44,2 mg/g [68]. Do adsorpcji tetracykliny zastosowano również magnetyczny kompozyt, do syntezy którego wykorzystano hydroksyapatyt, kwas tereftalowy i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Powierzchnia właściwa S_{BET} magnetycznego kompozytu wynosiła 14 m^2/g, a pojemność adsorpcyjna względem tetracykliny 120,5 mg/g [70]. Innym magnetycznym adsorbentem zastosowanym do adsorpcji tetracykliny był adsorbent otrzymany z chitozanu, kurdlanu (polisacharyd) i $ZnFe_2O_4$, dla którego uzyskano pojemność adsorpcyjną w stosunku do tetracykliny 326,8 mg/g [76]. Dużo niższą wartość pojemności adsorpcyjnej względem tetracykliny w porównaniu do kompozytu z chitozanem otrzymano dla niemodyfikowanego chitozanu i wynosiła ona 5 mg/g [71]. Magnetyczny adsorbent do adsorpcji tetracykliny otrzymano także z odpadów pochodzących z owoców sosny, pojemność adsorpcyjna względem tetracykliny wyniosła 43,8 mg/g [72]. W przypadku wielościennych nanorurek węglowych pojemność adsorpcyjna wynosiła 269,5 mg/g [74].

Tab. 2.2. Różne adsorbenty stosowane do adsorpcji doksycykliny.

Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp. (ºC)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
Kaolinit z nanocząstkami $CoFe_2O_4$ i poddany wygrzewaniu	24	6	25	-	240	[77]
Hydrożel kompozytowy PVP-AAc modyfikowany tlenkiem grafenu	-	7	15	50	6,8	[78]
Węgiel aktywny z łupin pestek dyni	967,9	8	30	2,5	18,5	[79]
Mikroporowaty kompozyt erionit-węgiel aktywny	479,6	-	30	1	286,6	[80]
Zr-MOF	405,8	-	25	-	124,8	[81]
Kompozyt poli(2-akryloamido-2-metylo-1-propano-sulfonowego) i chitozanu modyfikowany CuO	-	7	30	0,8	203,8	[82]
Biowęgiel ze słomy ryżowej	20,6	6	25	0,4	170,4	[83]
Węgiel aktywny z chitozanu	998,0	-	30	1	235,1	[84]
Nanokompozyt tlenku grafenu i tlenku żelaza modyfikowany sorbitolem	-	5	25	0,1	41,6	[85]
Biowęgiel otrzymany z łodyg sezamu	13,6	-	pokojowa	0,17	87,6	[86]
Biowęgiel otrzymany z łodyg sezamu modyfikowany kwasem pirofosforowym	129,4	-	pokojowa	0,17	153,9	[86]

W tabeli 2.2. zestawiono różne adsorbenty do badań adsorpcji doksycykliny. Adsorpcja doksycykliny była badana z wykorzystaniem biowęgli, węgli aktywnych, kompozytów, modyfikowanych minerałów, MOF-ów (*Metal organic framework* - szkielety metalo-organiczne). Biowęgiel do adsorpcji doksycykliny otrzymywano ze słomy ryżowej poprzez wygrzewanie w temperaturze 700ºC, dla tego adsorbentu pojemność adsorpcyjna doksycykliny wynosiła 170,4 mg/g [83]. Do produkcji biowęgla wykorzystywano także łodygi sezamu, które poddano pirolizie w temp. 500ºC i następnie aktywowano $H_4P_2O_7$, pojemność adsorpcyjna takiego adsorbentu wynosiła 153,9 mg/g [86]. Do adsorpcji doksycykliny wykorzystano kaolinit modyfikowany nanocząstkami $CoFe_2O_4$, który następnie poddano wygrzewaniu w 100ºC i 700ºC. Uzyskano pojemności adsorpcyjne odpowiednio 240 oraz 36,3 mg/g [77].

Hydrożel kompozytowy poliwinylopirolidon/kwas akrylowy(PVP/AAc), do którego wprowadzono tlenek grafenu również zastosowano jako adsorbent doksycykliny z wody, otrzymując pojemność adsorpcyjną 6,8 mg/g [78]. W przypadku kompozytu poli(2-skryloamido-2-metylo-1-propanosulfonowego) i chitozanu modyfikowanego tlenkiem miedzi (II) otrzymano pojemność adsorpcją względem doksycykliny wynoszącą 203,8 mg/g [82]. Innym przykładem adsorbentu do adsorpcji doksycykliny był materiał węglowy otrzymany z chitozanu aktywowany kwasem fosforowym (V), temperatura pirolizy wynosiła 600ºC. Pojemność adsorpcyjna tego materiału względem doksycykliny wynosiła 235,1 mg/g [84].

Tab. 2.3. Różne adsorbenty stosowane do adsorpcji cyprofloksacyny.

Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp. (ºC)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
Biowęgiel z pozostałości *Astragalus mongholicus*	176,3	7	25	2	42,9	[87]
Nanocząstki CuO	20	7	-	0,1	105,0	[88]
Cząstki alginianowe z Ni	-	7	55	0,5	135,2	[89]
MOF typu MIL-88B na bazie Fe	215,1	6	pokojowa	0,1	102,5	[90]
Nanocząstki ZnO	-	6	25	10	0,16	[91]
Nanokompozyt z nanopręt ów hydroksyapatytu, MIL-101(Fe) i nanocząstek Fe_3O_4	14	7	25	0,6	112,4	[70]
chitozan	-	-	pokojowa	-	5,8	[71]
Węgiel aktywny	1237	5	25	0,05	231,0	[92]
Nanorurki węglowe	284	5	25	0,05	135,0	[92]
Kserożel węglowy	617	5	25	0,05	112,0	[92]
Wielościenne nanorurki węglowe	382	4	25	0,5	177,8	[93]
Tlenek grafenu	-	7	pokojowa	-	18,6	[94]
Biowęgiel ze słomy ryżowej	20,6	6	25	0,4	48,8	[83]

W tabeli 2.3. zestawiono różne adsorbenty do badań adsorpcji cyprofloksacyny Adsorpcja cyprofloksacyny była badana z zastosowaniem biowęgli, nanocząstek CuO i ZnO, nanorurek węglowych, kompozytów, węgla aktywnego, tlenku grafenu, MOF-ów. Odpady pozostałości roślinnych *Astragalus mongholicus* poddano wygrzewaniu w temperaturze 200, 400, 500, 600, 700 i 800ºC w celu otrzymania biowęgli. Wyniki badań adsorpcji cyprofloksacyny wykazały, że największą pojemność adsorpcyjną otrzymano dla biowęgla otrzymywanego w temp. 800ºC i wynosiła 42,9 mg/g [87]. W przypadku zastosowania cząstek

alginianowych z niklem pojemność adsorpcyjna cyprofloksacyny wynosiła 135,2 mg/g [89]. Dużo wyższą wartość pojemności adsorpcyjnej cyprofloksacyny uzyskano stosując nanocząstki CuO (105 mg/g) w porównaniu do ZnO (0,16 mg/g) [88,91]. Pojemność adsorpcyjna cyprofloksacyny z wykorzystaniem materiałów węglowych: węgla aktywnego, nanorurek węglowych i wielościennych nanorurek węglowych wynosiła odpowiednio: 231, 135 i 177,8 mg/g [92,93]. Do adsorpcji cyprofloksacyny również zastosowano magnetyczny kompozyt otrzymany z hydroksyapatytu, kwasu tereftalowego i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i uzyskano pojemność adsorpcyjną równą 112,4 mg/g [70].

Tab. 2.4. Różne adsorbenty stosowane do adsorpcji sulfametoksazolu.

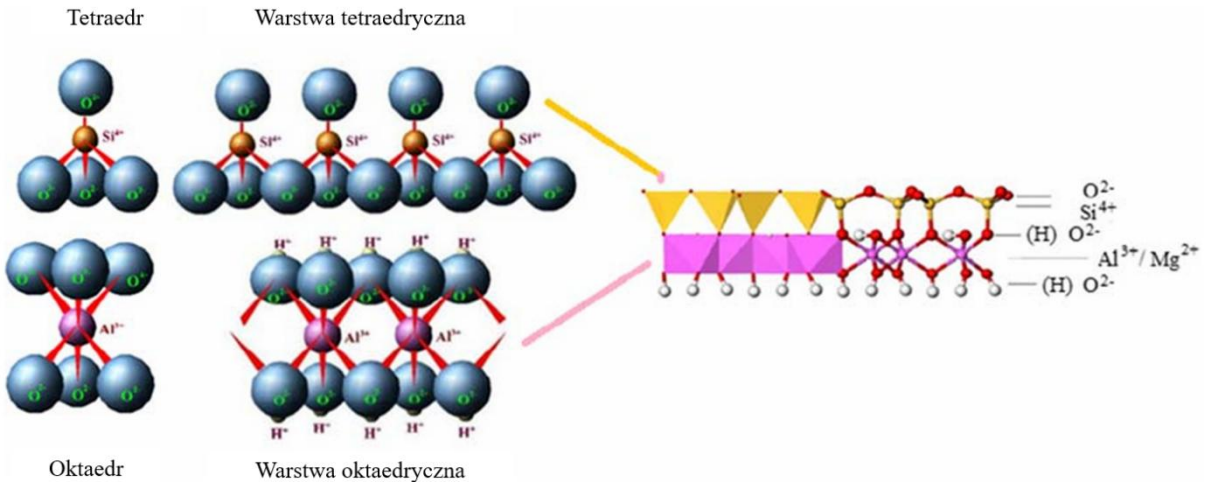
Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp. (°C)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
Nanorurki węglowe	-	7	25	-	29,1	[95]
Węgiel aktywny	756	6	25	-	386,8	[64]
Grafen	-	-	25	1	103,0	[96]
Tlenek grafenu	123	-	25	1	127,0	[96]
Kompozyt nanorurek węglowych z $CoFe_2O_4$	132	3,1	25	0,1	33,7	[97]
		5,7	25	0,1	354,0	[97]
Magnetyczny biowęgiel z trocin sosny	125,8	4,5	25	-	19,1	[98]
		6,5	25	-	12,9	[98]
Azotek boru modyfikowany węglem	3,2	7	20	0,2	22,7	[99]
Biowęgiel z bagasy z trzciny cukrowej	1099	5,4	30	-	400	[100]
Biowęgiel ze skórek pomarańczy	0,4	7	25	5	1,0	[101]
Biowęgiel z zużytych fusów kawowych	1,4	7	25	5	2,1	[101]
Kompozyt chitozan/ Biowęgiel ze skórek pomarańczy	2,2	7	25	5	2,2	[101]
Kompozyt chitozan/ Biowęgiel z zużytych fusów kawowych	1,8	7	25	5	4,5	[101]
Grafityzowany biowęgiel z bagasy impregnowany żelazem	605,6	5	25	0,2	205,0	[102]
Biowęgiel z bagasy	496,0	5	25	0,2	35,4	[102]
Celuloza łodygowa zawierająca fosfor	1,4	7	pokojowa	-	1,4	[103]

W tabeli 2.4. zestawiono różne adsorbenty do badań adsorpcji sulfametoksazolu. Badania adsorpcji sulfametoksazolu prowadzono z wykorzystaniem biowęgli, kompozytów, węgla aktywnego, nanorurek węglowych, magnetycznego biowęgla, modyfikowanych substancji. Pojemność adsorpcyjna sulfametoksazolu na węglu aktywnym wynosiła 386,8 mg/g

[64], a w przypadku nanorurek węglowych wartość ta była niższa i wynosiła 29,1 mg/g [95]. Przy zastosowaniu tlenku grafenu i grafenu jako adsorbentów sulfametoksazolu uzyskano pojemności adsorpcyjne odpowiednio 127 i 103 mg/g [96]. Azotek boru modyfikowany węglem miał pojemność adsorpcyjną względem sulfametoksazolu wynoszącą 22,7 mg/g [99]. Magnetyczny adsorbent otrzymano z biowęgla z bagasy, którą impregnowano żelazem, sprawdzano m.in. różne temperatury pirolizy: 400, 600, 800 i 900ºC. Najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla materiału, którego temp. pirolizy wynosiła 800ºC – 205 mg/g. Natomiast niemodyfikowany biowęgiel z bagasy otrzymano przez pirolizę w temp. 800 ºC miał pojemność adsorpcyjną względem sulfametoksazolu wynoszącą 35,4 mg/g [102]. W przypadku kompozytów chitozanu z skórką pomarańczy lub zużytymi fusami kawowymi otrzymano pojemności adsorpcyjne odpowiednio 2,2 i 4,5 mg/g [101].

2.1. Adsorpcja z wykorzystaniem minerałów ilastych

Minerały ilaste są jednymi z tańszych adsorbentów znajdujących zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych jak i nieorganicznych [66]. Charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, wysoką zdolnością do wymiany jonowej, wysoką skutecznością usuwania oraz selektywnością [104]. Posiadają złożoną i podatną na modyfikacje strukturę i nie powodują wtórnego zanieczyszczenia [105]. Klasyfikowane są zazwyczaj według ich struktury oraz typu warstwy. Minerały ilaste zbudowane są z dwóch jednostek strukturalnych: jednej lub dwóch tetraedrycznych krzemianowych oraz jednej warstwy oktaedrycznej glinowej lub magnezowej (rys. 2.1.). Struktura ta nadaje minerałom właściwości takie jak zdolność do wymiany kationów i zdolności adsorpcyjne [66,106,107].



Rys. 2.1. Struktura warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych [106].

Haloizyt i kaolinit są minerałami zbudowanymi z jednej warstwy tetraedrycznej krzemowej i jednej warstwy oktaedrycznej glinowej. W kaolinicie warstwy te są połączone poprzez wspólne koordynacyjne atomy tlenu. Ponadto warstwy krzemowa i glinowa mogą być połączone poprzez sieć wiązań wodorowych. Warstwy te oddziałują ze sobą kumulując się i tworząc płytki składające się z 50–200 warstw o grubości 40–100 nm [108]. W przypadku haloizytu pomiędzy sąsiednimi warstwami znajduje się monowarstwa cząsteczek wody [109,110]. Ponadto w odróżnieniu do kaolinitu, haloizyt tworzy głównie struktury rurkowe o długości 0,5–1,5 μm, średnicy wewnętrznej 20–30 nm i średnicy zewnętrznej 30–70 nm przypominające nanorurki węglowe. Na powierzchni zewnętrznej występują grupy Si-O-Si, a wewnętrznej Al-OH. Ważną zaletą nanorurek haloizytowych jest ich dobra biokompatybilność, co oznacza że nie są toksyczne dla ludzi [109,111-114].

Jest wiele prac dotyczących adsorpcji antybiotyków z wykorzystaniem minerałów ilastych. Największą uwagę poświęcono badaniu oddziaływań antybiotyków z montmorylonitem. Jednak istotną wadą stosowania montmorylonitu jest jego zdolność do zlepiania się pod wpływem kontaktu z wodą i tendencja do eksfoliacji, co znacznie komplikuje proces separacji po adsorpcji [45,115,116]. W tabeli 2.5. zebrano minerały stosowane do adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu.

Tab. 2.5. Minerały stosowane do adsorpcji wybranych antybiotyków.

Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp (˚C)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
tetracyklina						
kaolinit	11,7	4	25	100	4,0	[117]
haloizyt	65,0	-	-	10	34,2	[118]
montmorylonit	31,8	4,5	25	5	355	[118,119]
	93,1	4,5	25	5	460	[118,119]
	65,0	7	-	5	462	[120]
	84,0	5,5	25	0,14	341,8	[121]
	114,2	-	-	1	263	[5]
	-	-	25	4	84	[122]
	247,0	1	25	0,03	526	[2]
	23	-	25	5	408,9	[55]
Doksycyklina						
bentonit	-	-	25	-	119,9	[45]
montmorylonit	53,9	2,6	25	2	384	[123]
pałygorskit	105,7	2,6	25	2	120	
sepiolit	149,0	2,6	25	2	160	
kaolinit	-	6	-	0,67	10	[76]
Cyprofloksacyna						
montmorylonit	93,1	4,5-5,5	-	10	395	[124]
	35,0	3	otoczenia	5	400	[125]
	35,0	11	otoczenia	5	520	[125]
	67,0	6	20	0,25	377,6	[126]
	65,2	-	-	10	330	[127]
	72,2	7	-	-	128	[128]
	-	-	25	2	0,6	[129]
	125,7	5	25	-	44,9	[130]
	125,7	8	25	-	33,7	[130]
bentonit	-	4,5	-	2,5	147,1	[131]
rektoryt	363,0	4,5-5,5	-	10	135,9	[124]
illit	-	4,5-5,5	-	10	33	[124]
kaolinit	7,4	5	25	-	31,0	[130]
	7,4	8	25	-	21,5	[130]
	22	3-4,5	pokojowa	100	6,3	[132]
	10,0	-	-	20	6,5	[133]
haloizyt	47,0	-	30	1	21,7	[111]
	45,5	5-6	20	1,66	25,1	[109]
	65,0	-	-	10	27,8	[118]
pałygorskit-montmorylonit	104,4	-	-	8	107	[134]
Sulfametoksazol						
pałygorskit	115,0	-	pokojowa	1	260	[33]

Montmorylonit stosowano do adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny oraz sulfametoksazolu. W przypadku zastosowania montmorylonitu do adsorpcji tetracykliny w literaturze uzyskiwano wysokie wartości pojemności adsorpcyjnej sięgające 526 mg/g [2] dla doksycykliny 384 mg/g [45] i 520 mg/g dla cyprofloksacyny [125]. Natomiast przy zastosowaniu montmorylonitu o masie 2,5 g/dm^3 jako adsorbentu sulfametoksazolu stopień usuwania nie przekraczał 10% [135]. Haloizyt badano pod kątem adsorpcji tetracykliny

i cyprofloksacyny i uzyskiwano mniejsze wartości pojemności adsorpcyjnej w porównaniu do montmorylonitu. W przypadku cyprofloksacyny pojemność adsorpcyjna względem haloizytu mieściła się w zakresie 21,7-27,8 mg/g [109,111,118]. Kaolinit wykorzystano do adsorpcji tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny. Pojemności adsorpcyjne w przypadku cyprofloksacyny dla kaolinitu mieściły się w zakresie 6,3-31 mg/g [130,132,133], a dla tetracykliny i doksycykliny wynosiły odpowiednio 4 i 10 mg/g [77,117]. Bentonit zastosowano jako adsorbent doksycykliny i cyprofloksacyny i otrzymano pojemności adsorpcyjne odpowiednio 119,9 oraz 147,1 mg/g [45,131]. Pałygorskit stosowano jako pojedynczy adsorbent do adsorpcji sulfametoksazolu, a także w mieszaninie z montmorylonitem do adsorpcji cyprofloksacyny. Pojemność adsorpcyjna pałygorskitu względem sulfametoksazolu wynosiła 260 mg/g, a mieszaniny minerałów względem cyprofloksacyny 107 mg/g [33,134].

2.2. Adsorpcja z wykorzystaniem kompozytów mineralno-węglowych

Coraz większą uwagę zyskują kompozyty zawierające minerały ilaste, których przygotowanie polega na połączeniu dwóch lub więcej różnych materiałów. Zastosowanie połączenia węgla aktywnego z minerałami ilastymi może ułatwić synergiczne wykorzystanie ich zdolności adsorpcyjnych [106,116]. Naturalne i zmodyfikowane minerały ilaste wykazują znaczący potencjał w usuwaniu zanieczyszczeń nieorganicznych, takich jak metale ciężkie, amoniak, a także związków organicznych (barwników, antybiotyków i związków aromatycznych) [136,137].

Materiały węglowe w porównaniu z minerałami ilastymi charakteryzują się bardziej zaawansowanymi parametrami, takimi jak wysoka powierzchnia właściwa, dobrze rozwinięta struktura porowata, bogactwo grup funkcyjnych oraz znacząca stabilność chemiczna [65]. Węgle aktywne są jednymi z najczęściej przedstawianych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków, posiadają jednak wady takie jak wysoki koszt produkcji i regeneracji [10]. Dobór źródła węgla stanowi fundamentalne znaczenie warunkujące zarówno koszty procesu, jak i właściwości kompozytu mineralno-węglowego [138]. Połączenie minerału ilastego z np. wytłokami owocowymi może umożliwić otrzymanie kompozytu o zwiększonej efektywności adsorpcyjnej w porównaniu do właściwości poszczególnych składników. Przemysł przetwórstwa jabłek generuje około 20 milionów ton odpadów rocznie na skalę globalną. Wytłoki jabłkowe, obejmujące skórki, miąższ, łodygi oraz nasiona, są bogate we włókna nierozpuszczalne (lignina, celuloza i hemiceluloza) oraz

rozpuszczalne frakcje, w tym pektyny, β-glukany, galaktomannany i niedegradowalne oligosacharydy. Około 80% biodegradowalnej masy jabłkowej jest składowane, spalane lub kompostowane, co generuje dodatkowe koszty i wywiera negatywny wpływ na środowisko. Wykorzystanie tych odpadów jako źródła węgla mogłoby uczynić ten proces bardziej opłacalnym i ekologicznym [139].

Takie kompozyty mineralno-węglowe nie wymagają skomplikowanej procedury syntezy. Ponadto, odpady z przetwórstwa owocowego służące jako prekursor węgla stanowią odpad przemysłowy, a minerały ilaste występują w przyrodzie w dużych ilościach [136,137].

Tab. 2.6. Kompozyty mineralno-węglowe do usuwania wybranych antybiotyków.

Kompozyt mineralno-węglowy		S_{BET} (m^2/g)	pH	Temp (˚C)	Masa adsorbentu (g/dm^3)	Pojemność adsorpcyjna (q_m) (mg/g)	Odnośnik literaturowy
Minerał	Prekursor węgla						
tetracyklina							
Attapulgit	zużyta ziemia bieląca	39,5	-	25	1	297,9	[140]
Attapulgit	zużyty olej spożywczy	-	3,7	-	-	256,5	[138]
Bentonit	chitozan i alginian sodu	-	5,5	25	-	178,7	[141]
Doksycyklina							
Bentonit	ligninowa żywica ksantatową	-	-	25	-	438,75	[45]
Bentonit	odpady komunalne	7	6	25	1	190	[142]
Montmorylonit	odpady komunalne	6,51	5	25	1	167,4	[115]
Cyprofloksacyna							
Bentonit	chitozan/ węgiel aktywny	94,81	-	-	-	39,1	[143]
Montmorylonit	octan celulozy	-	6	35	2	13,8	[144]
Sulfametoksazol							
Montmorylonit	biowęgiel	93,7	-	25	-	0,63	[145]
Kaolinit		88,1	-	25	-	0,62	[145]
Goethyt		89,9	-	25	-	0,68	[145]

W tabeli 2.6. zebrano przykłady kompozytów mineralno-węglowych otrzymanych z wykorzystaniem różnych źródeł węgla, które następnie zastosowano jako adsorbenty tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu.

Do adsorpcji tetracykliny zastosowano kompozyty, w których jako nośniki mineralne zastosowano attapulgit i bentonit. Kompozyt attapulgitowo-węglowy otrzymano z zużytej

ziemi bielącej będącej produktem ubocznym procesu rafinacji surowego oleju roślinnego. Stosowano różne temperatury wygrzewania: 200, 300, 400, 500 i 600ºC, następnie kompozyty testosowano pod kątem usuwania tetracykliny. Badania wykazały, że największe wartości pojemności adsorpcyjnej otrzymano dla adsorbentu wygrzewanego w temp. 300ºC i wynosiła 297,9 mg/g [140]. Jako prekursor węglowy do otrzymania kompozytu attapulgitowo-węglowego wykorzystano także zużyty olej spożywczy. Mieszaninę attapulgitu z odpadowym olejem wygrzewano w temp. 200, 300, 400, 500 i 600ºC. W tym przypadku również temp. 300ºC okazała się być optymalna, pojemność adsorpcyjna tetracykliny wynosiła 256,5 mg/g [138]. Do adsorpcji tetracykliny otrzymano również kompozyt z bentonitem wykorzystując chitozan i alginian sodu, pojemność adsorpcyjna tego antybiotyku wynosiła 178,7 mg/g [141].

Do adsorpcji doksycykliny zastosowano kompozyt bentonitowo-węglowy z ligninową żywicą ksantatową jako prekursorem węgla. Wyznaczona pojemność adsorpcyjna doksycykliny dla tego kompozytu była ok. 3,7 razy wyższa (438,75 mg/g) w porównaniu do bentonitu (119,93 mg/g) [45].

Kompozyty mineralno-węglowe do adsorpcji cyprofloksacyny otrzymano z minerałów bentonitu i montmorylonitu. Odpady komunalne, które poddano wstępnej pirolizie w temp. 450ºC zmieszano z bentonitem i następnie znowu wygrzewano mieszaninę w temp. 450ºC. Taki kompozyt miał pojemność adsorpcyjną względem cyprofloksacyny wynoszącą 190 mg/g, (ok. 40% wyższa w porównaniu do pirolizowanych odpadów komunalnych) [142]. W literaturze wykorzystano również odpady komunalne, z których wyodrębniono frakcję organiczną, poddano ją pirolizie, a następnie zmieszano z montmorylonitem w celu przygotowania kompozytu. Otrzymany materiał zastosowano do adsorpcji cyprofloksacyny, a jego maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła 167,36 mg/g [115]. Do usuwania cyprofloksacyny zaproponowano również magnetyczny adsorbent z bentonitu, chitozanu, węgla aktywnego i nanocząstek Fe_3O_4, którego pojemność adsorpcyjna wyniosła 39,10 mg/g [122].

Do adsorpcji sulfametoksazolu zastosowano kompozyty mineralno-węglowe z montmorylonitu, kaolinitu, goetytu i biowęgla ze słomy pszennej jako prekursora węglowego. Słomę pszenną poddano wstępnej pirolizie w temp. 400 i 700ºC i następnie mieszano z minerałami w temp. 20-30ºC przez 24 godz. i wytrząsano przez 7 dni. Wyższe wartości pojemności adsorpcyjnych otrzymano dla kompozytów mieszanych z biowęglem uzyskanym w temp. 700ºC. Pojemności adsorpcyjne względem sulfametoksazolu wzrastały w kierunku kaolinit < montmorylonit < goethyt [145].

W literaturze naukowej brak jest artykułów dotyczących syntezy adsorbentów opartych na odpadach jabłkowych i minerałach. Zastosowanie takich odpadów jako źródła węgla mogłoby być interesującą alternatywą dla stosowanych dotychczas kompozytów mineralno-węglowych jako adsorbentów.

III. Cel i zakres badań

Celem badań niniejszej rozprawy jest synteza kompozytów mineralno-węglowych oraz zastosowanie ich do adsorpcji wybranych antybiotyków z wody. Jako adsorbaty wytypowane zostały: tetracyklina, doksycyklina (z grupy tetracyklin), cyprofloksacyna (z grupy fluorochinolonów) oraz sulfametoksazol (z grupy sulfonamidów).

Badania te podzielono na etapy, które zestawiono na schemacie (rys. III.1.):

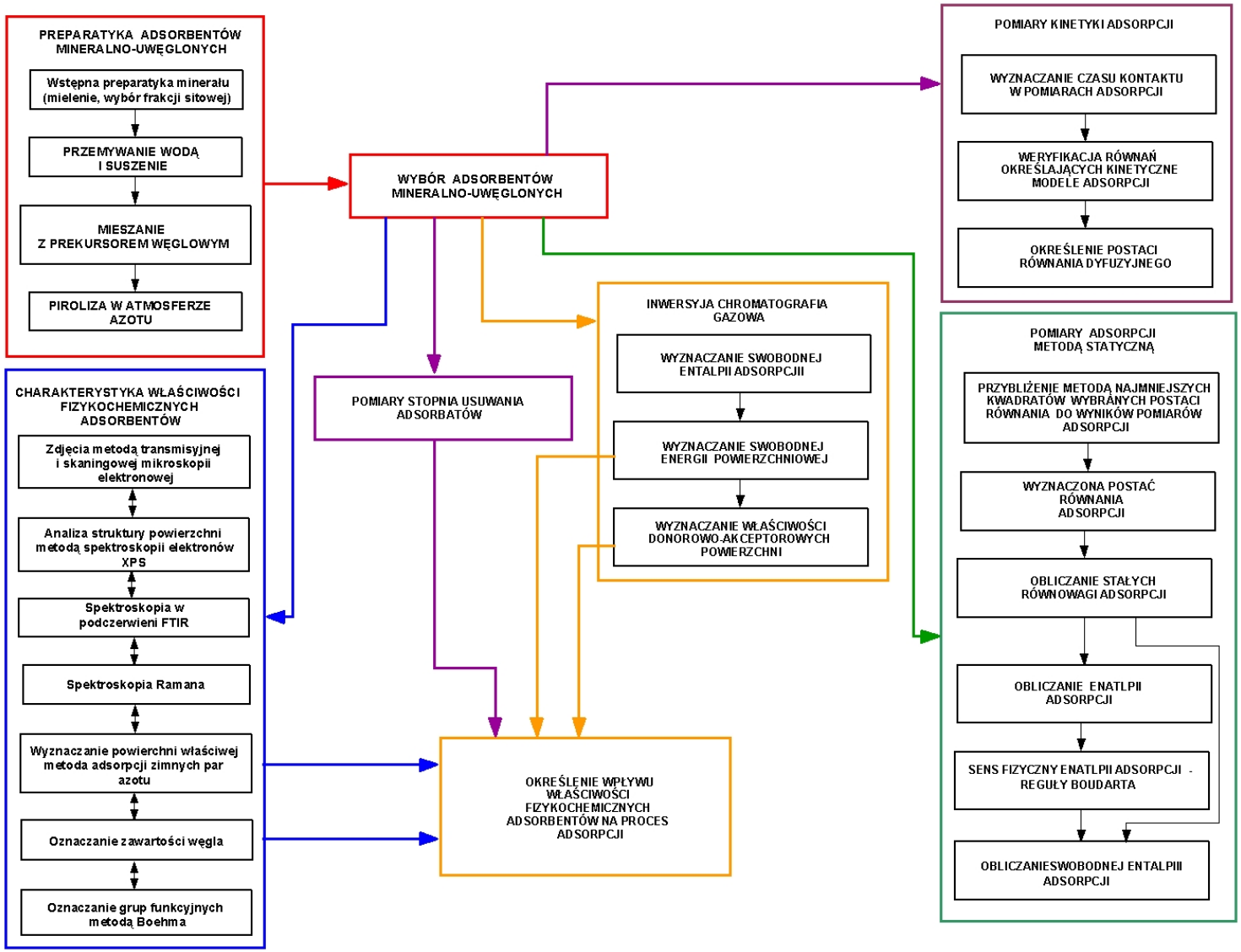
1. Opracowanie syntezy adsorbentów mineralno-węglowych, dla których prekursorem węgla są odpady przetwórstwa owocowego, a nośnikiem mineralnym haloizyt z kopalni „Dunino'', nanorurki haloizytowe i kaolinit.
2. Wybór adsorbentów do dalszych badań.
3. Charakterystyka fizykochemicznych właściwości adsorbentów mineralno-węglowych:

a) wyznaczenie parametrów struktury porowatej otrzymanych kompozytów metodą niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu,
b) określenie zawartości węgla w otrzymanych adsorbentach mineralno-węglowych,
c) zbadanie struktury, morfologii i właściwości fizykochemicznych adsorbentów mineralno-węglowych metodami: SEM, EDS, FT-IR, spektroskopia Ramana, XPS, grupy Boehma oraz IGC.

4. Pomiary adsorpcji wytypowanych antybiotyków na wybranym optymalnym adsorbencie:

a) zbadanie wpływu masy adsorbentu,
b) wpływu początkowego pH roztworu tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu,
c) sprawdzenie wpływu wielkości powierzchni właściwej, stopnia pokrycia węglem oraz wyznaczonych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej: składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz właściwości donorowo-akceptorowych wybranych adsorbentów na stopień adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu oraz wybór optymalnego adsorbentu do dalszych badań.
d) wpływu początkowego stężenia roztworu tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu (wyznaczenie izoterm adsorpcji),

e) wpływu czasu kontaktu adsorbentu z adsorbatem (wyznaczenie czasu kontaktu w pomiarach adsorpcji, weryfikacja równań określających kinetyczne modele adsorpcji, określenie postaci równania dyfuzyjnego)
f) wpływu temperatury (obliczenie stałych równowagi adsorpcji, entalpii adsorpcji i sprawdzenie sensu fizycznego entalpii adsorpcji z użyciem kryterium entropowego Boudarta).



Rys. III.1. Schemat ideowy preparatyki, charakterystyki i oznaczenia właściwości adsorpcyjnych kompozytów mineralno-węglowych.

IV. Część doświadczalna

3. Odczynniki chemiczne i materiały

Do przeprowadzenia badań wykorzystano następujące materiały i odczynniki:

- chlorowodorek tetracykliny, Pol-Aura,
- hyklan doksycykliny, Pol-Aura,
- cyprofloksacyna, Sigma-Aldrich,
- sulfametoksazol, Pol-Aura,
- haloizyt z kopalni Dunino (HS), Legnica, Dolny Śląsk, Polska,
- nanorurki haloizytowe (HNT) Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy,
- kaolinit (KT), Sigma-Aldrich,
- odpady owocowe z gminy Obrazów,
- azot 5.0 Linde Gaz, Kielce, Polska,
- kwas chlorowodorowy (HCl) cz. d. a. – firma Avantor,
- wodorotlenek sodu (NaOH) cz.d.a. – firma Avantor,
- chlorek sodu (NaCl) cz.d.a. – firma Avantor,
- węglan sodu Na_2CO_3, cz.d.a. – firma Avantor,
- wodorowęglan sodu $NaHCO_3$, cz.d.a. – firma Avantor,
- etanolan sodu cz. ≥ 96% – firma VWR,
- aceton cz. d. a.,
- heksan cz. ≥ 96% (HPLC) – firma Sigma-Aldrich,
- heptan cz. ≥ 96% (HPLC) – firma Sigma-Aldrich,
- oktan cz.d.a. 98% – firma Sigma-Aldrich,
- nonan cz.d.a. 99% – firma Sigma-Aldrich,
- octan etylu cz. ≥ 99,9% (HPLC,GC) – firma Sigma- Aldrich,
- aceton cz. ≥ 99,9% (HPLC,GC) – firma Sigma- Aldrich,
- acetonitryl cz. ≥ 99,9% (HPLC,GC) – firma Sigma- Aldrich,
- woda dejonizowana (1,74 $\mu S \cdot cm^{-1}$, 25°C).

4. Aparatura pomiarowa

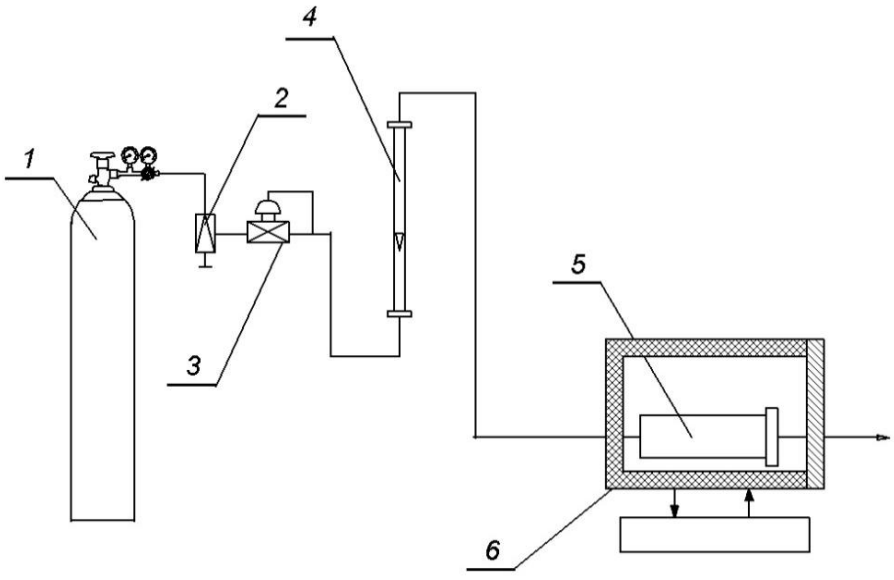
Aparatura pomiarowa i sprzęt pomocniczy:

- spektrofotometr UV-VIS 1800 firmy Shimadzu,
- spektrometr Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR,
- spektrometr Perkin-Elmer Spectrum 400 Raman,
- objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA) ze specjalistycznym oprogramowaniem,
- inwersyjny chromatograf gazowy IGC SEA – Inverse Gas Chromatography & Surface Energy Analyzer,
- inkubator z wytrząsaniem Biosan ES-20,
- wytrząsarka laboratoryjna GFL 3018,
- piec firmy Nabertherm TYP L9/B/180 z dwoma narostami temperatur,
- wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy SUPRA 35 firmy ZEISS wyposażony w system mikroanalizy EDS,
- laboratoryjny pH metr Elmetron CP-411,
- Titrator TitroLine easy (SCHOTT Instruments GmbH),
- łaźnia ultradźwiękowa Polsonic,
- suszarka laboratoryjna SLW 115 STD,
- dejonizator wody Direct-Q UV MerckMillipore,
- filtry strzykawkowe,
- wagi laboratoryjne,
- mieszadła laboratoryjne,
- szkło laboratoryjne, kolby miarowe, kolby stożkowe, zlewki, pipety, sączki, itp.

5. Preparatyka kompozytów mineralno-węglowych

Do otrzymania kompozytów mineralno-węglowych wykorzystano minerały: haloizyt surowy pochodzący z kopalni Dunino (HS), nanorurki haloizytowe (HNT) i kaolinit (KT) o średnicy ziaren 0,2-0,32 mm. Minerały przemywano wodą destylowaną i suszono. Następnie odpady owocowe mieszano z odpowiednim minerałem w stosunku masowym 9:1 i 18:1 do równomiernego rozprowadzenia składników. Uzyskane mieszaniny umieszczano w łódkach kwarcowych, które wprowadzano do retorty stalowej (nr 5 rys. 5.1.) zapobiegającej dostępowi powietrza. Wygrzewanie prowadzono w piecu z programatorem temperatury (nr 6 rys. 5.1.) w warunkach podanych w tabeli 5.1. Adsorbenty po wygrzewaniu w końcowej temperaturze studzono w ochronnej atmosferze azotu, a następnie mielono.

Uzyskane materiały oznaczono symbolami CHS1a, CHNT1a, CKT1a, CHS1b, CHNT1b, CKT1b, CHS2a, CHNT2a i CKT2a. Pirolizie w tych samych warunkach poddano również odpady owocowe bez minerału, próbki te oznaczono jako P500 i P800. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Schemat aparatury do wytwarzania materiałów mineralno-uwęglonych.
1 – butla z azotem, 2 – regulator przepływu, 3 – stabilizator przepływu, 4 – rotametr, 5 – retorta stalowa, 6 – piec z programatorem temperatury.

Tab. 5.1. Warunki prowadzenia syntez kompozytów mineralno-węglowych.

Adsorbent	Stosunek masowy odpadów owocowych do minerału	Warunki syntezy
CHS1a CHNT1a CKT1a	9:1	N_2 800°C (5°C/min) 1 godzina
CHS1b CHNT1b CKT1b		N_2 500°C (5°C/min) 1 godzina
CHS2a CHNT2a CHNT2a	18:1	N_2 800°C (5°C/min) 1 godzina

*a – temperatura wygrzewania 800°C, b – temperatura wygrzewania 500°C
1 – stosunek masowy 9:1, 2 – stosunek masowy 18:1

6. Wstępne pomiary adsorpcji antybiotyków z wody

6.1. Metodyka badań adsorpcji antybiotyków

W celu wyboru kompozytu mineralno-węglowego o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych wykonano wstępne pomiary adsorpcji wybranych antybiotyków w warunkach statycznych. Równolegle wykonano pomiary dla minerałów niepoddanych modyfikacji oraz poddanych pirolizie odpadów owocowych. Badania adsorpcji przeprowadzono wykorzystując metodę spektrofotometryczną. Widma absorpcji w zakresie UV-VIS rejestrowano przy zastosowaniu spektrofotometru UV-VIS Shimadzu UV-1800. Absorbancję roztworów mierzono przy następujących długościach fali: 357 nm dla tetracykliny, 345 nm dla doksycykliny, 271 nm dla cyprofloksacyny i 261 nm dla sulfametoksazolu. Stężenia roztworów antybiotyków odczytywano z doświadczalnych krzywych kalibracji, których współczynnik regresji wynosił 0,999.

Dla tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny stosowano masę adsorbentu 0,05 g, a dla sulfametoksazolu 0,1 g. Odważone adsorbenty umieszczano w kolbach stożkowych (poj. 100 cm^3) i następnie dodawano do nich 50 cm^3 roztworu antybiotyku. Tak przygotowane kolby stożkowe poddawano wytrząsaniu w temp. 25°C przez 24 godziny (z szybkością mieszania 120 rpm). Po tym czasie roztwór adsorbatu pobierano wykorzystując filtr strzykawkowy i mierzono absorbancję roztworu przy odpowiedniej długości fali.

Wszystkie eksperymenty powtórzono 3-krotnie i uwzględniono średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników. Stopień usuwania obliczono z równania (6.1):

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \tag{6.1}$$

gdzie:

%R – stopień usuwania antybiotyku,

C_0 – stężenie początkowe antybiotyku przed adsorpcją (mg/dm^3),

Ilość zaadsorbowanego antybiotyku q_e (mg/g) wyznaczono korzystając z równania (6.2):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \tag{6.2}$$

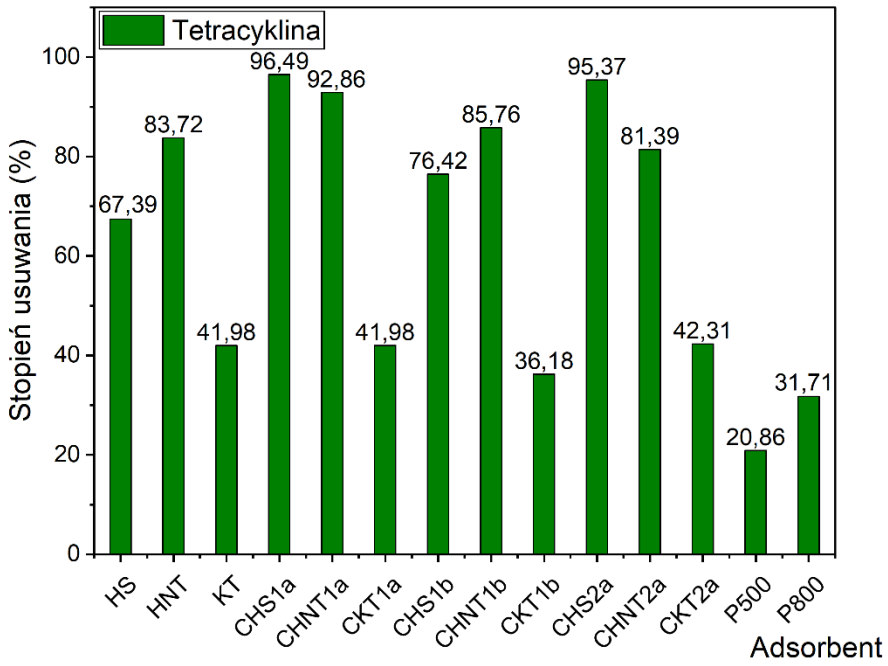
gdzie:

m – masa adsorbentu (g),

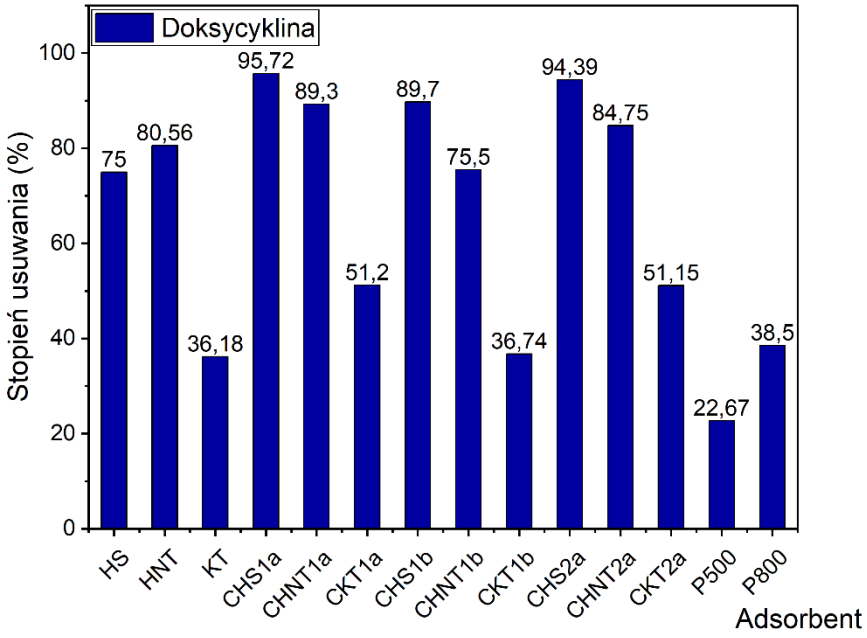
V – objętość roztworu antybiotyku (dm^3).

6.2. Wpływ rodzaju adsorbentu na proces adsorpcji

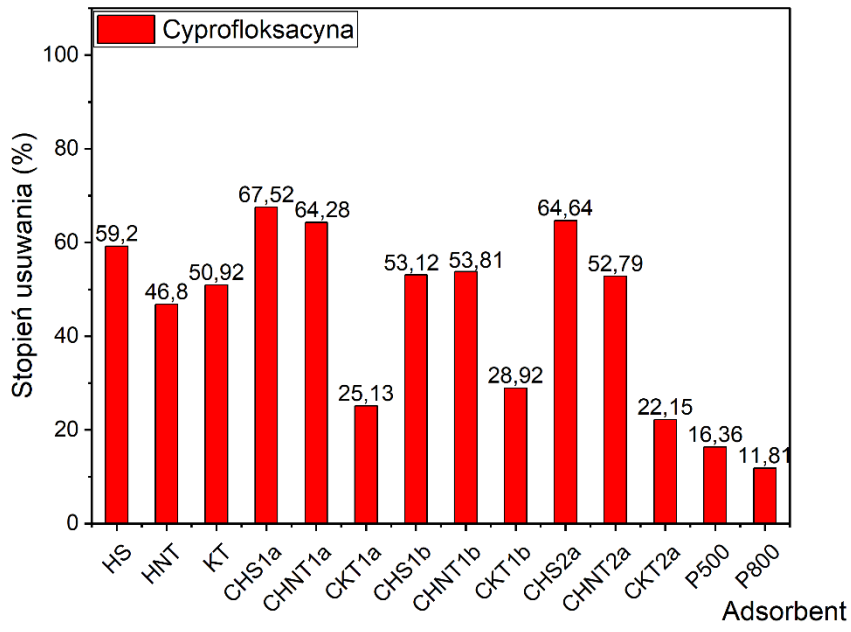
Wyniki badania wpływu rodzaju adsorbentu przedstawiono na rysunkach 6.1.-6.4. W przypadku kompozytów węglowo-haloizytowych zaobserwowano wzrost stopnia usuwania w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów. Kompozyty z kaolinitem jako nośnikiem mineralnym, kaolinit i poddane pirolizie owoce nie usuwały skutecznie wszystkich badanych antybiotyków.



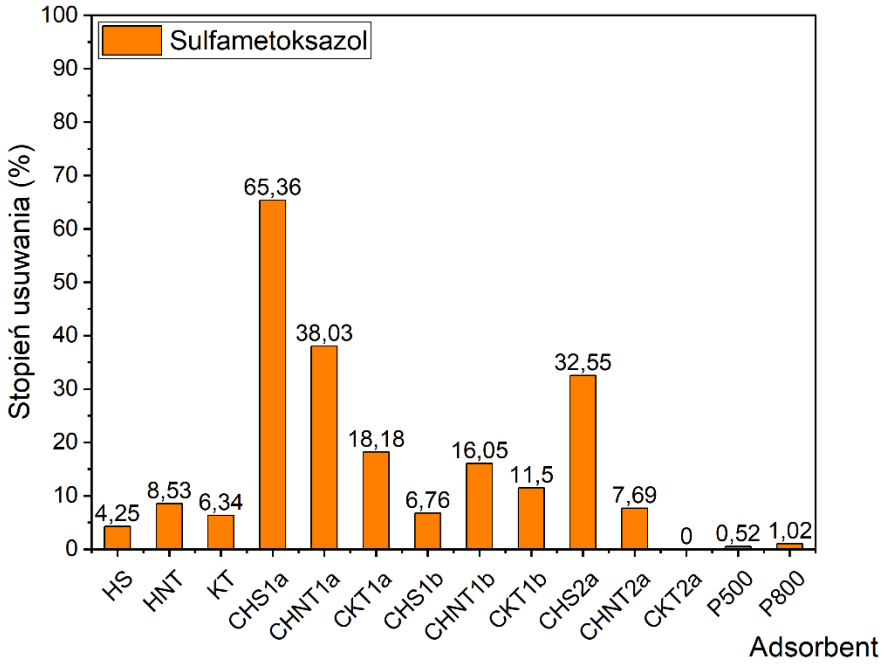
Rys. 6.1. Zależność stopnia usuwania tetracykliny od adsorbentu (masa adsorbentu: 0,05 g, stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 6.2. Zależność stopnia usuwania doksycykliny od adsorbentu (masa adsorbentu: 0,05 g, stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 6.3. Zależność stopnia usuwania cyprofloksacyny od adsorbentu (masa adsorbentu: 0,05 g, stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 6.4. Zależność stopnia usuwania sulfametoksazolu od adsorbentu (masa adsorbentu: 0,1 g, stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).

Antybiotyki pochodzące z tej samej grupy: tetracyklina i doksycyklina wykazywały zbliżone wartości stopnia usuwania względem badanych adsorbentów. Dla tetracykliny wartości stopnia usuwania mieściły się w zakresie 20,86-96,49% i zwiększały się w kierunku: P500 < P800 < CKT1b < KT = CKT1a < CKT2a < HS < CHS1b < CHNT2a < HNT < CHNT1b < CHNT1a < CHS2a < CHS1a. Dla doksycykliny wartości stopnia usuwania mieściły się w zakresie 22,67-95,72% i zwiększały się w kierunku: P500 < KT < CKT1b < P800 < CKT2a < CKT1a < HS < CHNT1b < HNT <CHNT2a < CHNT1a < CHS1b < CHS2a < CHS1a.

W przypadku cyprofloksacyny wartości stopnia usuwania mieściły się w zakresie 11,81-67,52% i zwiększały się w kierunku: P800 < P500 <CKT2a < CKT1a < CKT1b < HNT < KT < CHNT2a < CHS1b <CHNT1b < HS < CHNT1a < CHS2a < CHS1a.

W przypadku sulfametoksazolu zastosowanie kompozytów spowodowało znaczne zwiększenie wartości stopnia usuwania tego antybiotyku w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów. Szczególny wzrost odnotowano dla kompozytu CHS1a (ok. 62% wzrost w porównaniu do HS). Wartości stopnia usuwania sulfametoksazolu mieściły się w zakresie 0-65,36% i zwiększały się w kierunku: CKT2a < P500 < P800 < HS < KT < CHS1b < CHNT2a < HNT < CHNT1b < CKT1a < CHS2a < CHNT1a < CHS1a.

Zastosowanie większego stosunku masowego odpadów owocowych do minerału: 18:1 nie poprawiało znacząco skuteczności usuwania badanych antybiotyków. W związku z tym w dalszych badaniach charakterystyki powierzchni adsorbentów skupiono się na materiałach otrzymywanych w stosunku masowym odpadów owocowych do minerału: 9:1, a do dalszych analiz procesu adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody wybrano kompozyt CHS1a, dla którego osiągano największe wartości stopnia usuwania każdego z badanych antybiotyków.

7. Charakterystyka kompozytów mineralno-węglowych

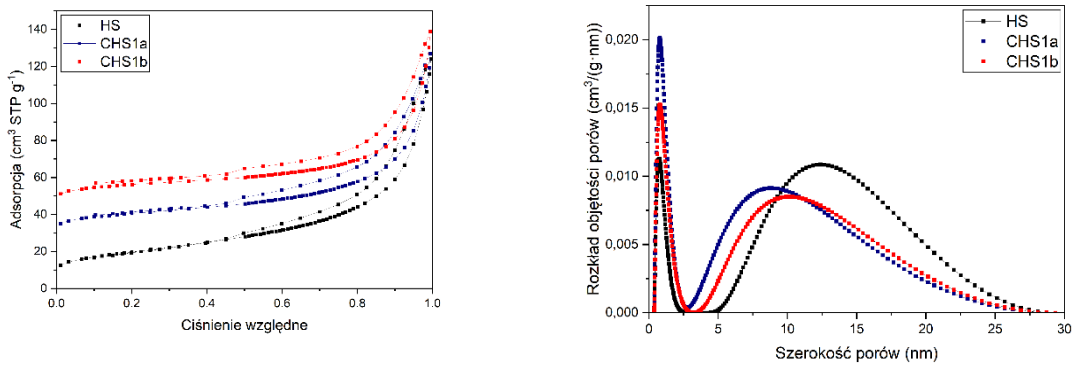
7.1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu

Parametry struktury porowatej zostały wyznaczone za pomocą niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji/desorpcji azotu przy zastosowaniu objętościowego analizatora adsorpcji ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Badania zostały wykonane w Laboratorium Badań Strukturalnych, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Teoretycznej Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Próbki minerałów, kompozytów mineralno-węglowych oraz pirolizowanych odpadów owocowych przed wykonaniem pomiarów odgazowywano przez 2 godziny pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 200˚C.

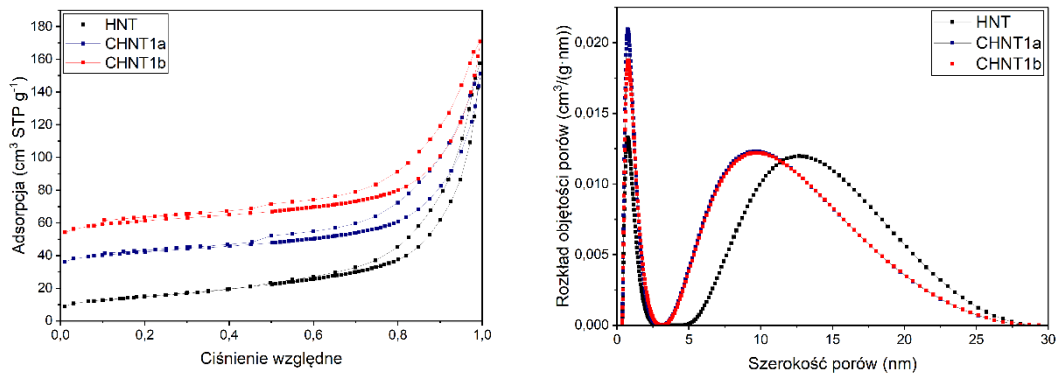
Powierzchnia właściwa (S_{BET}) została wyznaczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono w zakresie ciśnień względnych 0,05–0,2. Przy wyznaczaniu wartości powierzchni właściwych uwzględniono powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie, (która jest równa 0,162 nm^2). Całkowita objętość porów (V_t) została wyznaczona z punktu izotermy, odpowiadającemu ciśnieniu względnemu równemu 0,99. Objętość mikroporów ($V_{mi}{}^{DFT}$), objętości ultramikroporów ($V_{ul}{}^{DFT}$) oraz objętości mezoporów ($V_{me}{}^{DFT}$), wyznaczono metodą DFT (metodą Teorii Funkcjonału Gęstości). Wymiary mikroporów (w_{mi}) i wymiary mezoporów (w_{me}) wyznaczono z maksimum funkcji rozkładu DFT (metoda Teorii Funkcjonału Gęstości). Obliczenia wykonano z wykorzystaniem programu SAIEUS (firmy Micromeritics). [146,147].

Na rysunkach 7.1.–7.3. przedstawiono izotermy adsorpcji-desorpcji azotu oraz rozkład wielkości porów dla badanych materiałów. W przypadku P500 i P800 ze względu na bardzo

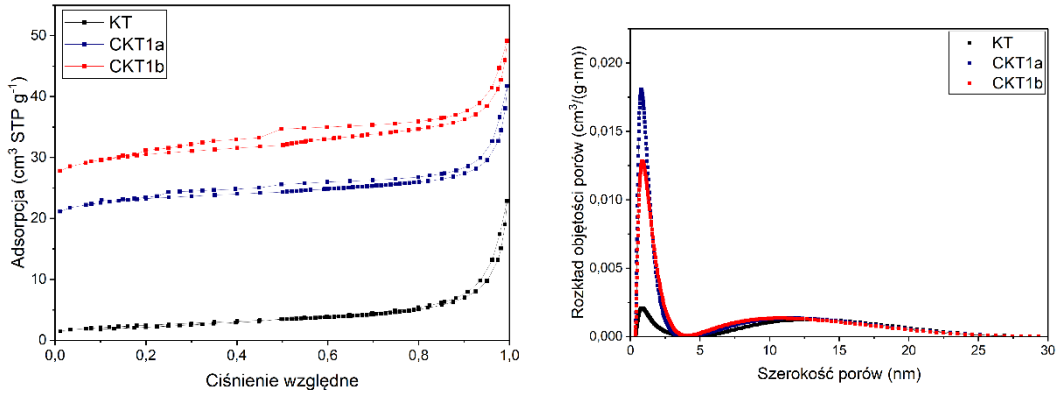
małe wartości powierzchni właściwej ich izotermy wraz z rozkładem objętości porów zostały pominięte. Izotermy adsorpcji dla kompozytów haloizytowo-węglowych i wyjściowych minerałów należą do typu IV zgodnie z klasyfikacją IUPAC, co potwierdza ich mezoporowaty charakter. W przypadku kaolinitu i jego kompozytów ich izotermy również można przypisać do typu IV, jednak pętla histerezy jest w ich przypadku znacznie węższa. Wykresy przedstawiające funkcje rozkładu objętości porów dla minerałów i kompozytów posiadają dwa maksima, które odpowiadają mikroporom i mezoporom. Parametry struktury badanych materiałów zestawiono w tabeli 7.1. W przypadku wszystkich kompozytów powierzchnia właściwa (S_{BET}) była wyższa w porównaniu do wyjściowego minerału. Wartości powierzchni właściwej mieszczą się w zakresie 0,90-77,01 m^2/g i wzrastają w kolejności: P500 < P800 < KT < CKT1b < CKT1a < HS < HNT < CHS1b < CHS1a < CHNT1b < CHNT1a. Całkowita objętość porów (V) mieści się w zakresie 0,0009-0,2202 cm^3/g. Wartości V dla materiałów HS i HNT były wyższe w porównaniu do kompozytów CHS1a, CHS1b, CHNT1a i CHNT1b. Natomiast kompozyty zawierające kaolinit CKT1a i CKT1b charakteryzują się zwiększoną całkowitą objętością porów w porównaniu do niemodyfikowanego kaolinitu. Objętości ultramikroporów mają wyższe wartości w przypadku kompozytów CHS1a, CHNT1a i CKT1a w porównaniu do kompozytów otrzymywanych w niższej temperaturze: CHS1b, CHNT1b i CKT1b. W przypadku HS, HNT i KT wymiar mezoporów wynosi ok. 12 nm, dla kompozytów wartości wymiaru mezoporów uległy zmniejszeniu, analogicznie jak dla objętości mezoporów. Procent mezoporowatości mieści się w przedziale 32-100% i zwiększa się w kierunku: P800 < CKT1a < CKT1b < CHS1a < CHNT1a = CHS1b < CHNT1b < KT < HS = HNT < P500.



Rys. 7.1. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkład objętości porów dla próbki HS i nanokompozytów węglowo-haloizytowych.



Rys. 7.2. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkład objętości porów dla próbki HNT i nanokompozytów węglowo-haloizytowych.



Rys. 7.3. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkład objętości porów dla próbki KT i nanokompozytów węglowo-kaolinitowych.

Tab. 7.1. Parametry strukturalne badanych materiałów.

Adsorbent	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	V_{ul}^{DFT} (cm^3/g)	V_{mi}^{DFT} (cm^3/g)	V_{me}^{DFT} (cm^3/g)	w_{mi}^{DFT} (nm)	w_{me}^{DFT} (nm)	Mezo-porowatość $(\%)^{DFT}$
HS	45,60	0,1925	0,0022	0,0091	0,1812	0,7469	12,3868	94
HNT	53,65	0,2202	0,0026	0,0112	0,2064	0,7636	12,6637	94
KT	8,90	0,0294	0,0004	0,0022	0,0268	0,8342	12,9469	91
CHS1a	71,38	0,1534	0,0037	0,0187	0,1310	0,7806	8,8899	85
CHNT1a	77,01	0,1908	0,0040	0,0183	0,1685	0,7636	9,7121	88
CKT1a	45,02	0,0434	0,0033	0,0175	0,0226	0,7981	11,5916	52
CHS1b	56,78	0,1393	0,0027	0,0145	0,1221	0,7981	10,1513	88
CHNT1b	74,89	0,1882	0,0034	0,0175	0,1673	0,7806	9,7121	89
CKT1b	36,42	0,0402	0,0021	0,0141	0,0240	0,8719	10,8476	60
P800	6,26	0,0044	0,0004	0,0026	0,0014	0,8528	14,1443	32
P500	0,90	0,0009	-	-	0,0009	-	18,0396	100

S_{BET} - powierzchnia właściwa; V - całkowita objętość porów w jednym punkcie obliczona przy $p/p_0 = 0,99$; Mezoporowatość - procent objętości mezoporów w stosunku do całkowitej objętości porów. V_{ul}^{DFT} – objętość ultramikroporów wyznaczona metodą DFT (szerokość porów < 0,7 nm), V_{mi}^{DFT} – objętość mikroporów wyznaczona metodą DFT (szerokość porów < 2 nm), V_{me}^{DFT} – objętość mezoporów ($V_{me}^{DFT} = V - V_{mi}^{DFT} - V_{ul}^{DFT}$)

Kompozyty węglowo-mineralne charakteryzują się bardziej rozwiniętą porowatością niż minerały niemodyfikowane, co może być związane z naniesieniem węgla na powierzchnię minerału. Wartości parametrów struktury odpadów owocowych poddanych pirolizie w temp. 500°C i 800°C (bez nośnika mineralnego) były dużo niższe od otrzymanych kompozytów. Otrzymane materiały charakteryzują się rozwiniętą mezoporowatością za wyjątkiem P800, którego udział mezoporowatości wynosi 32%.

7.2. Określenie zawartości węgla

W celu oznaczenia zawartości węgla tygle zostały wyprażone do stałej masy w temperaturze 800ºC, a badane adsorbenty wysuszono przez 24 godz. w temp 105ºC aby usunąć wilgoć. Następnie odważono 1 g adsorbentu, umieszczono w tyglu i wprowadzono do nagrzanego do 800ºC pieca. Próbki adsorbentów ogrzewano przez 90 minut w tej temperaturze. Po tym czasie próbki wyjęto z pieca, ochłodzono i zważono, i powtórnie prażono przez 15 minut w temp. 800ºC. Powtórne prażenie prowadzono aż do osiągnięcia stałej masy (Δm = 0,001 g). Uzyskane zawartości węgla w próbkach adsorbentów mineralno-węglowych przedstawiono w tabeli 7.2.

Tab. 7.2. Zawartość węgla w badanych adsorbentach mineralno-węglowych.

Adsorbent	Zawartość węgla (%)
CHS1a	79,4
CHNT1a	84,8
CKT1a	85,7
CHS1b	79,0
CHNT1b	76,1
CKT1b	79,1

Zawartość węgla w kompozytach mineralno-węglowych wyniosła od 76,1 do 85,7% i zwiększała się w kierunku CHNT1b < CHS1b < CKT1b < CHS1a < CHNT1a < CKT1a. Kompozyty mineralno-węglowe otrzymane z zastosowaniem wyższej temperatury (800ºC) mają większą zawartość węgla w porównaniu do kompozytów otrzymanych w niższej temperaturze (500ºC), co sugeruje że wyższa temperatura bardziej sprzyja osadzaniu się węgla na powierzchni adsorbentu.

7.3. Analiza SEM/EDS

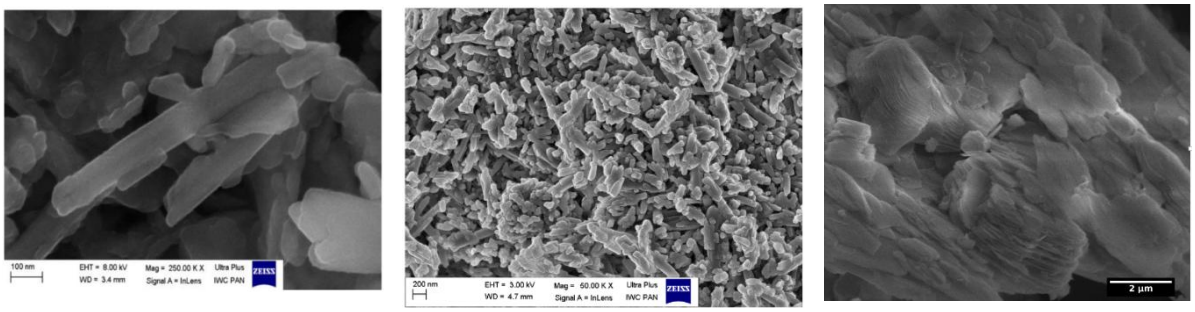
Analizę SEM/EDS kompozytów węglowo-mineralnych CHS1a, CHS1b, CHNT1a, CHNT1b, CKT1a, CKT1b i KT wykonano przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35 firmy ZEISS wyposażonego w system mikroanalizy EDS. Skaningowy mikroskop był wyposażony w następujące detektory: SE (elektronów wtórnych), In-Lens (elektronów wtórnych-wewnątrz soczewkowy) i BSE (elektronów wstecznie rozproszonych). Analiza SEM/EDS została wykonana na Wydziale Mechaniczno-Technologicznym w Politechnice Śląskiej.

Analizę SEM/EDS minerałów HNT, HS wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Ultra Plus. Mikroskop był wyposażony w dwa detektory elektronów wtórnych – detektor In-Lens EsB (Energy Selective Backscattered) i detektor AsB (Annular Backscatter) oraz w system mikroanalizy Bruker Quantax 400 EDS, zawierający ultraszybki detektor o powierzchni czynnej 30 mm^2 i rozdzielczości energetycznej 127 eV. Analiza SEM/EDS została wykonana w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk.

Obrazy SEM próbek HNT, HS, KT i ich kompozytów przedstawiono na rysunkach 7.4. oraz 7.5. Analiza SEM/EDS potwierdziła osadzenie się węgla na powierzchni minerału. Próbka CHNT1a składa się głównie z cząstek rurkowych pokrytych nieregularnymi cząstkami o różnych kształtach. W przypadku próbki CHS1a jest mniej obecnych cząstek rurkowych

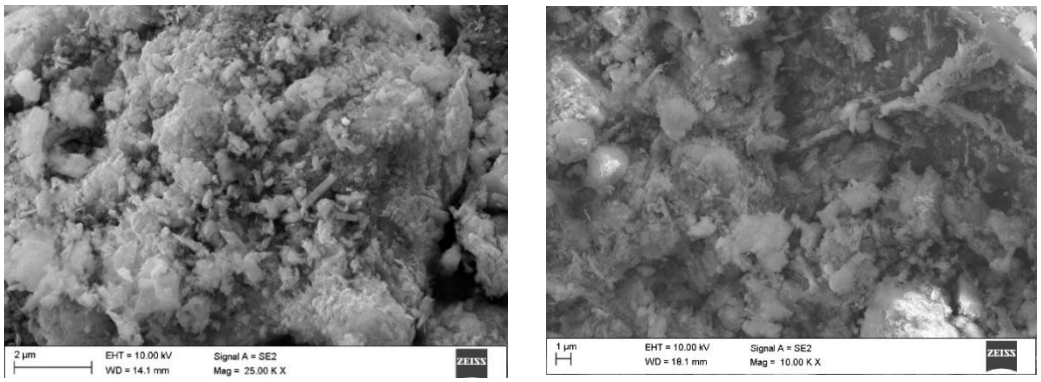
i widoczne są większe nieregularne cząstki pokrywające haloizyt. Próbka CKT1a różni się od pozostałych, na obrazie widoczne są liczne płaskie cząstki kaolinitu, które pokrywają drobne fragmenty. Obrazy SEM próbek CHNT1b i CHS1b są podobne do obrazów kompozytów węglowo-haloizytowych otrzymanych w wyższej temperaturze, jednak cząstki pokrywające haloizyt są większe. W przypadku kompozytów węglowo-kaolinitowych obrazy dla próbek otrzymanych w temperaturach 500°C i 800°C są do siebie zbliżone. Obecność węgla została potwierdzona we wszystkich kompozytach (tabela 7.3.). Zawartość węgla wzrastała od 6,4% do 30,8% i zwiększała się w kierunku CKT1b < CKT1a < CHS1b < CHNT1b < CHS1a < CHNT1a. W kompozytach stwierdzono także obecność pierwiastków charakterystycznych dla minerałów takich jak glin, krzem i tlen.

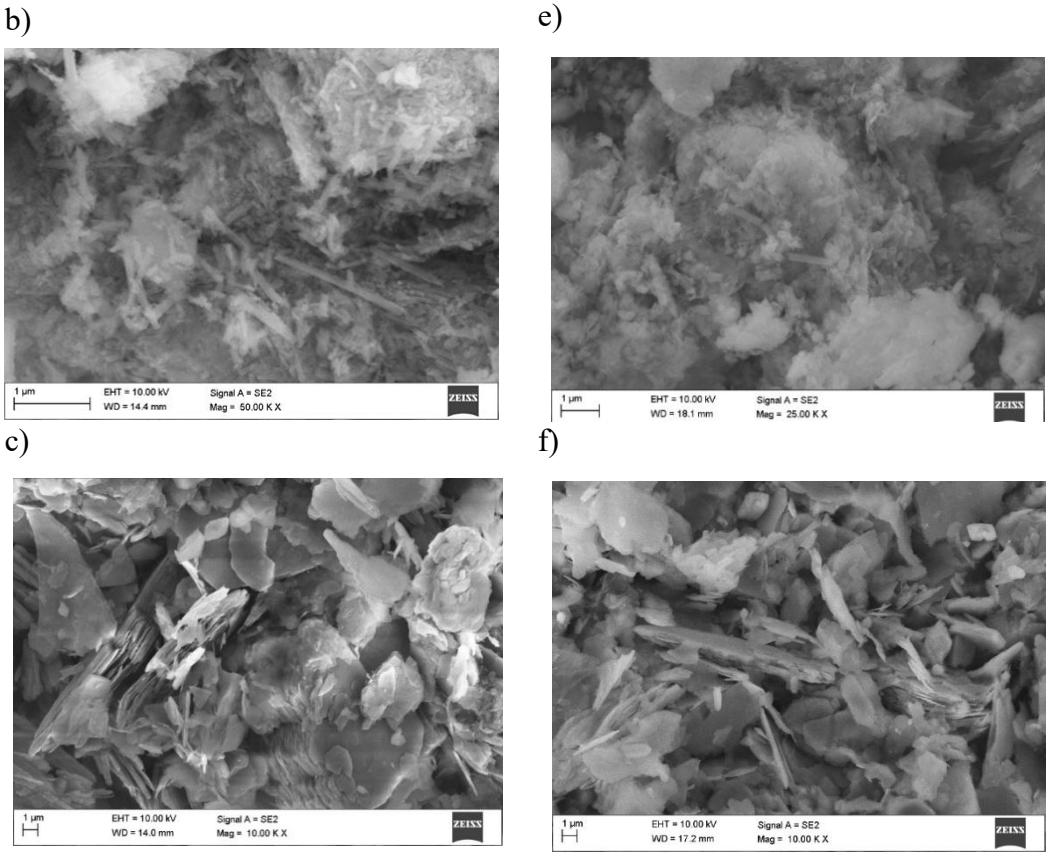
a) b) c)



Rys. 7.4. Obrazy SEM a) HS, b) HNT, c) KT.

a) d)



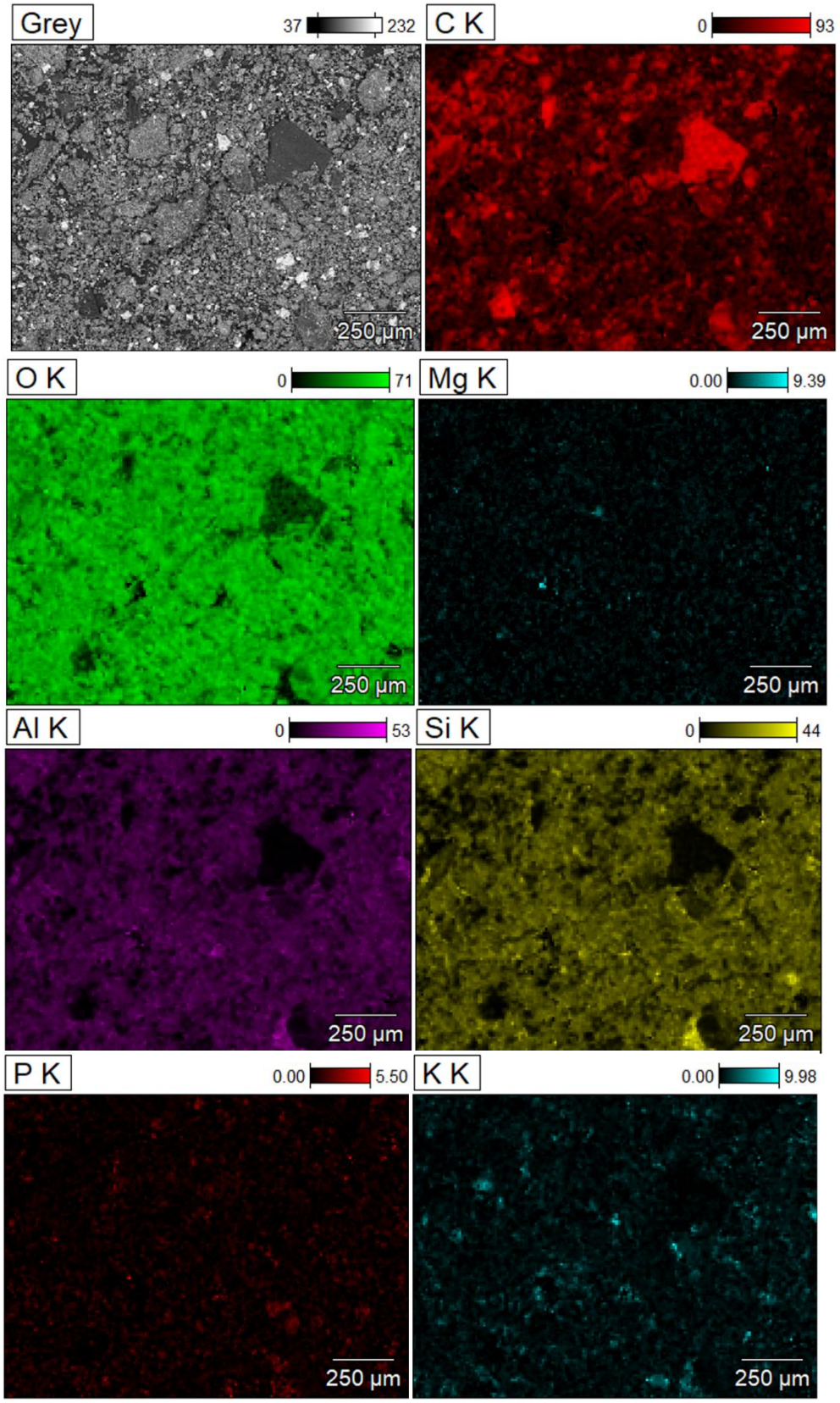


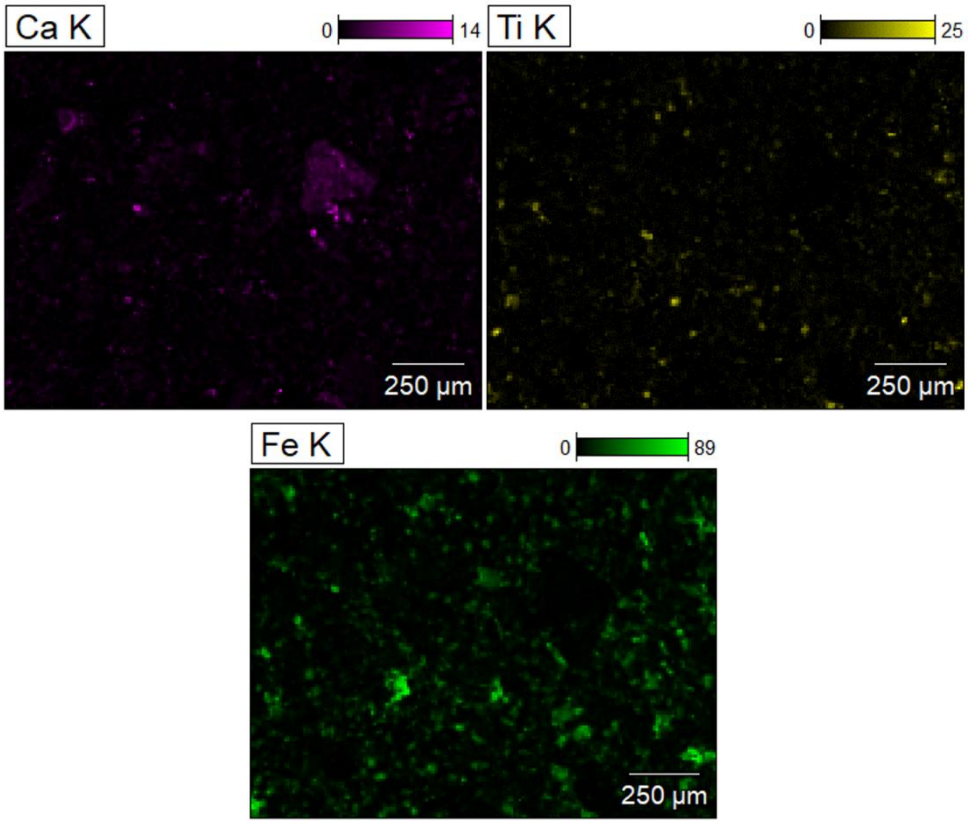
Rys. 7.5. Obraz SEM a) CHS1a, b) CHNT1a, c) CKT1a, d) CHS1b, e) CHNT1b, f) CKT1b.

Tab. 7.3. Zawartość pierwiastków w kompozytach węglowo-mineralnych i minerałach wyznaczona na podstawie analizy EDS.

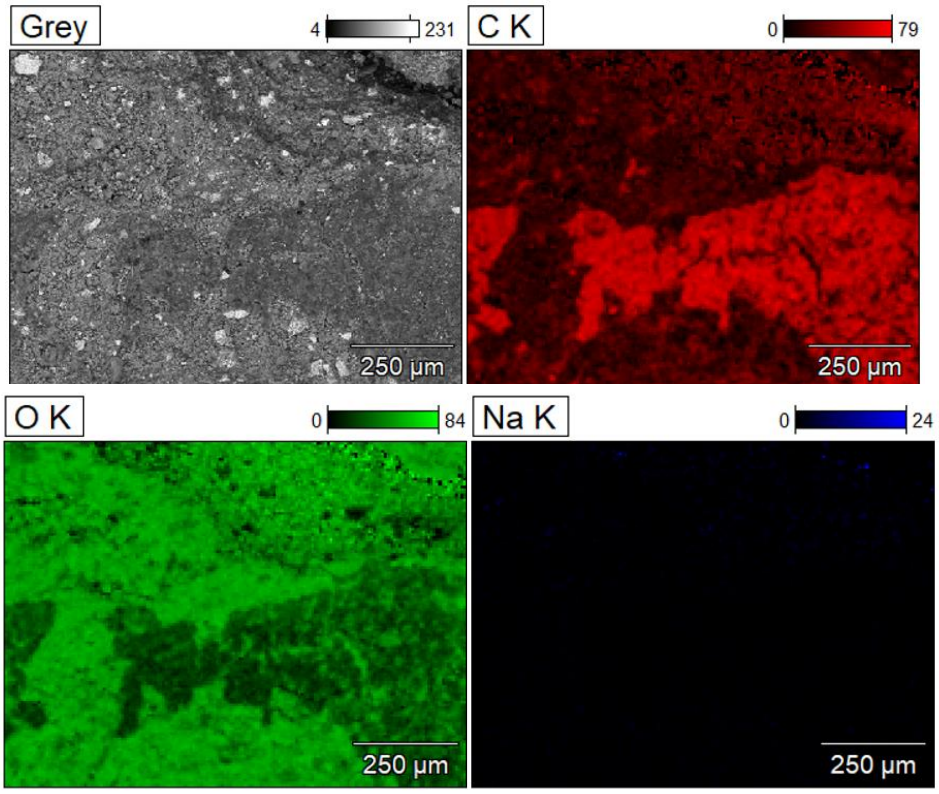
Kompozyt	Zawartość (%)								
	C	O	Al	Si	P	K	Fe	Ti	Ca
HS	-	50,1	16,5	13,8	0,3	-	5,2	0,9	0,3
HNT	-	49,0	25,1	25,9	-	-	-	-	-
KT	-	55,6	20,8	23,6	0,03	0,12	0,64	0,95	-
CHS1a	27,2	34,6	11,3	13,4	0,3	1,0	9,9	1,1	-
CHNT1a	30,8	39,6	14,1	13,2	0,5	1,1	0,7	-	-
CKT1a	14,1	41,4	18,3	21,5	0,3	2,9	0,5	0,6	-
CHS1b	14,3	38,2	15,5	17,8	0,4	1,8	8,3	0,9	-
CHNT1b	16,3	47,4	17,3	17,0	0,6	1,3	-	-	-
CKT1b	6,4	48,6	20,5	23,1	1,4	-	-	-	-

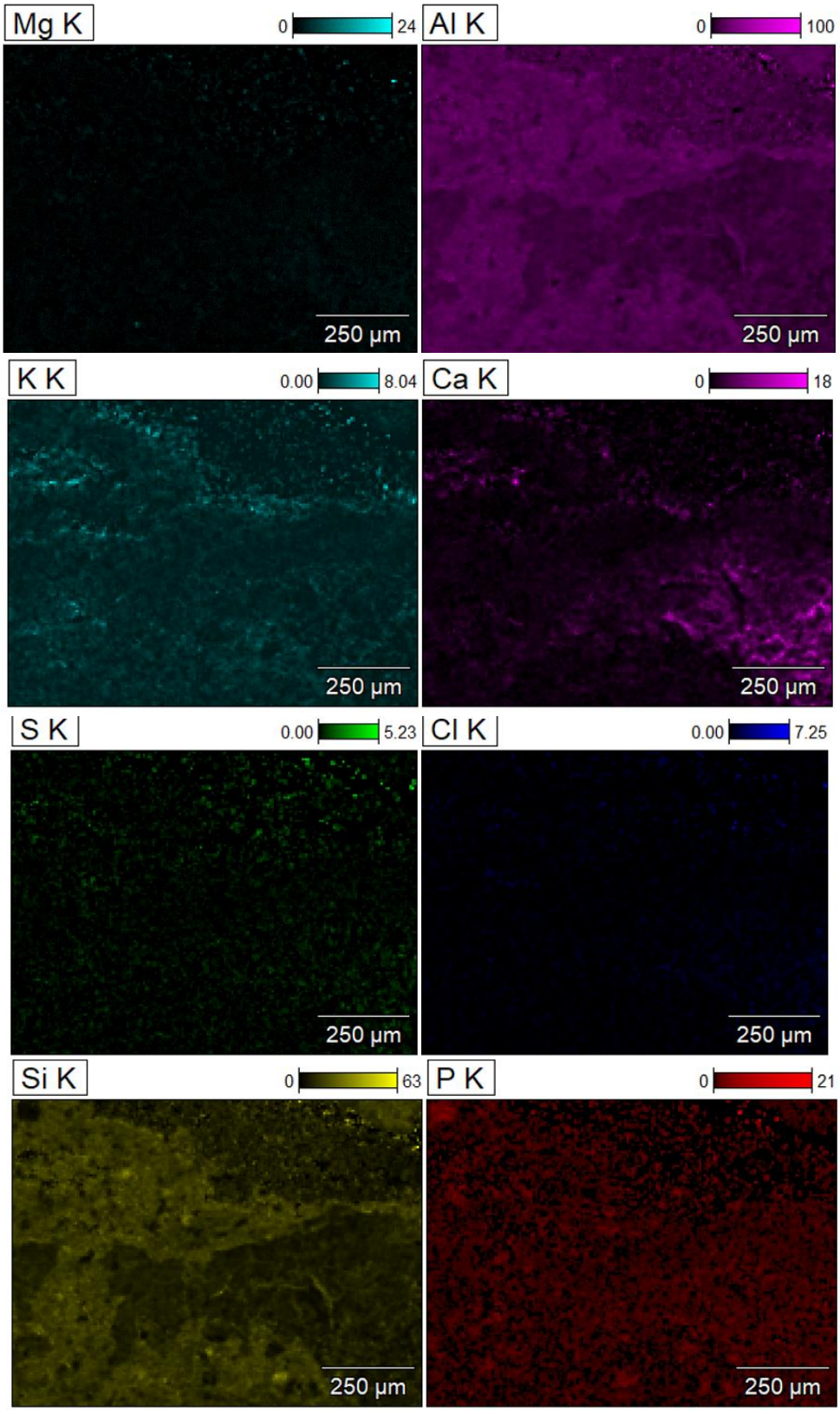
Dla adsorbentu CHS1a przedstawiono także mapowanie składu pierwiastkowego w dwóch warunkach: przy stosowaniu napięcia przyspieszającego 20,0 kV i powiększeniu 200x,obszar analizy obejmował 512x384 piksele, przy rozdzielczości obrazu 3,23 µm/piksel (rys. 7.6.) i przy stosowaniu napięcia przyspieszającego 20,0 kV i powiększeniu 300x, obszar analizy obejmował 512x384 piksele, przy rozdzielczości obrazu 2,16 µm/piksel (rys. 7.7.).

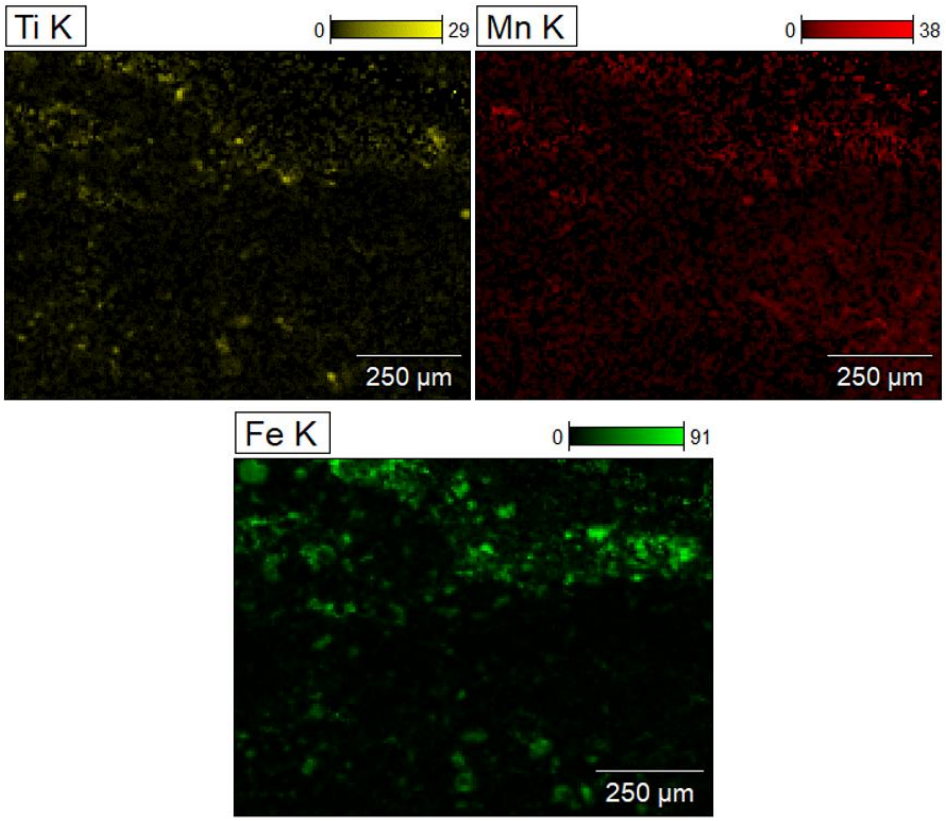

Grey
37
232
250 µm
C K
0
93
250 µm
O K
0
71
250 µm
Mg K
0.00
9.39
250 µm
Al K
0
53
250 µm
Si K
0
44
250 µm
P K
0.00
5.50
250 µm
K K
0.00
9.98
250 µm



Rys. 7.6. Rozkład pierwiastków na powierzchni kompozytu CHS1a (rozdzielczość 3,23 µm/piksel).




Mg K
0
24
250 µm
Al K
0
100
250 µm
K K
0.00
8.04
250 µm
Ca K
0
18
250 µm
S K
0.00
5.23
250 µm
Cl K
0.00
7.25
250 µm
Si K
0
63
250 µm
P K
0
21
250 µm



Rys. 7.7. Rozkład pierwiastków na powierzchni kompozytu CHS1a (rozdzielczość 2,16 µm/piksel).

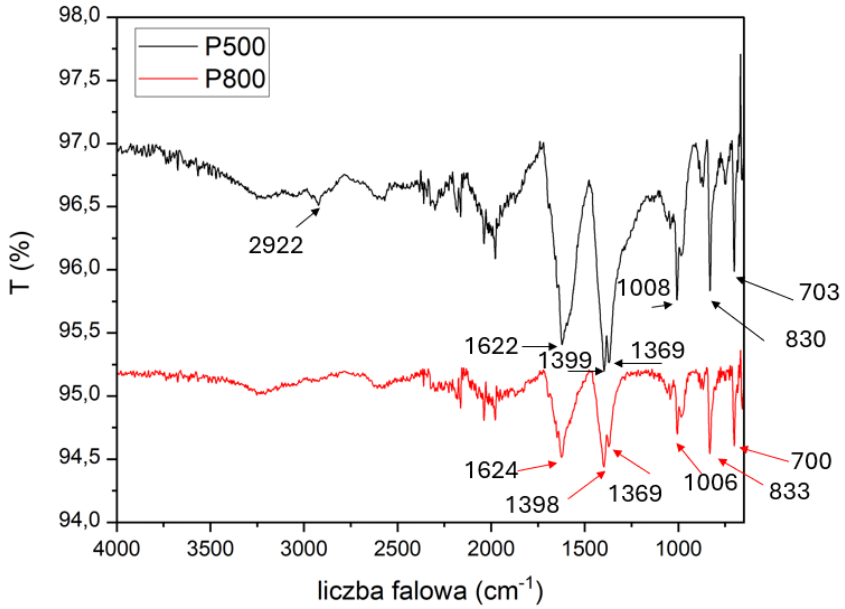
Mapowanie wykonane zarówno z rozdzielczością 2,16 µm/piksel oraz 3,23 µm/piksel ukazuje nierównomierne rozłożenie poszczególnych pierwiastków, które może wynikać z jego złożonego charakteru mineralno-organicznego. Tlen, glin i krzem obecne są w całym obszarze, co potwierdza obecność haloizytu. W miejscach, gdzie węgla jest najwięcej, zawartość tlenu, glinu i krzemu jest mniejsza. Fosfor i potas pojawia się praktycznie na całej powierzchni materiału. Widoczne są również pierwiastki stanowiące naturalne zanieczyszczenie haloizytu kopalnianego – żelazo i tytan. Fosfor, magnez, wapń, siarka, sód, potas, chlor mogą pochodzić z odpadów owocowych lub mogły stanowić pozostałości stosowanych w ogrodnictwie nawozów [148-150]. Analiza wykazała również obecność zanieczyszczeń przypadkowych, takich jak mangan.

7.4. Widma absorpcji w zakresie podczerwieni FT-IR

Widma w zakresie podczerwieni (4000-650 cm^{-1}) zarejestrowano za pomocą spektrometru Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR z monolitycznym kryształem diamentu (niezbędnym do rejestrowania widm odbiciowych i przystawką ATR). Próbki materiałów przed pomiarem wysuszono i zmielono w moździerzu agatowym. Dla każdej próbki wykonano 120 skanów z rozdzielczością 4 cm^{-1}.

Na rysunkach 7.8-7.11. przedstawiono widma w podczerwieni minerałów (HS, HNT, KT), kompozytów węglowo-mineralnych (CHS1a, CHNT1a, CKT1a, CHS1b, CHNT1b, CKT1b) i poddanych pirolizie odpadów owocowych (P500, P800). W tabelach 7.4.-7.7. zestawiono dokładne położenia pasm charakterystycznych dla próbek oraz odpowiadające im rodzaje drgań.

Widma materiałów otrzymanych w procesie pirolizy odpadów owocowych w temp. 500°C i 800°C są do siebie bardzo zbliżone. Pasmo pojawiające się dla próbki P500 przy 2922 cm^{-1} związane jest z obecnością drgań rozciągających wiązań C-H w grupach alkilowych alifatycznych, charakterystycznych dla hemicelulozy i celulozy [151,152]. Pasmo przy liczbie falowej 1622 (lub 1624) cm^{-1} może być przypisane obecności drgań rozciągających wiązań C=C w szkielecie aromatycznym, typowym dla układów benzenowych i innych struktur aromatycznych [152-154]. Obecność pasma przy 1369 cm^{-1} jest związane z asymetrycznymi drganiami zginającymi wiązań C-H [153]. Natomiast pasmo przy 830 (833) cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym wiązań C-H poza płaszczyzną pierścienia aromatycznego [154,155].



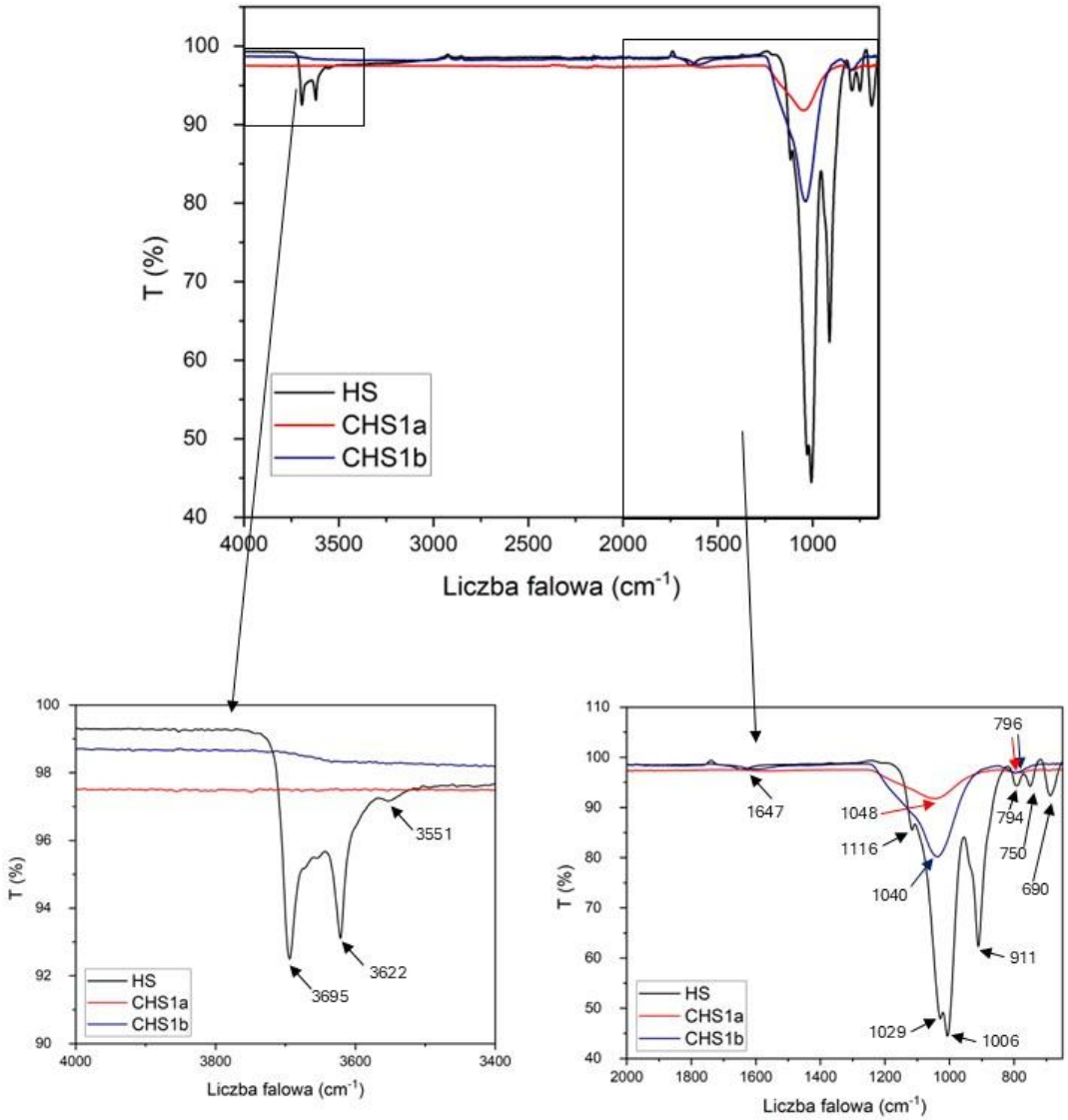
Rys. 7.8. Widma FT-IR w zakresie 4000-650 cm^{-1} dla P500 i P800.

Tab. 7.4. Pasma charakterystyczne dla P500 i P800 oraz odpowiadające im rodzaje drgań.

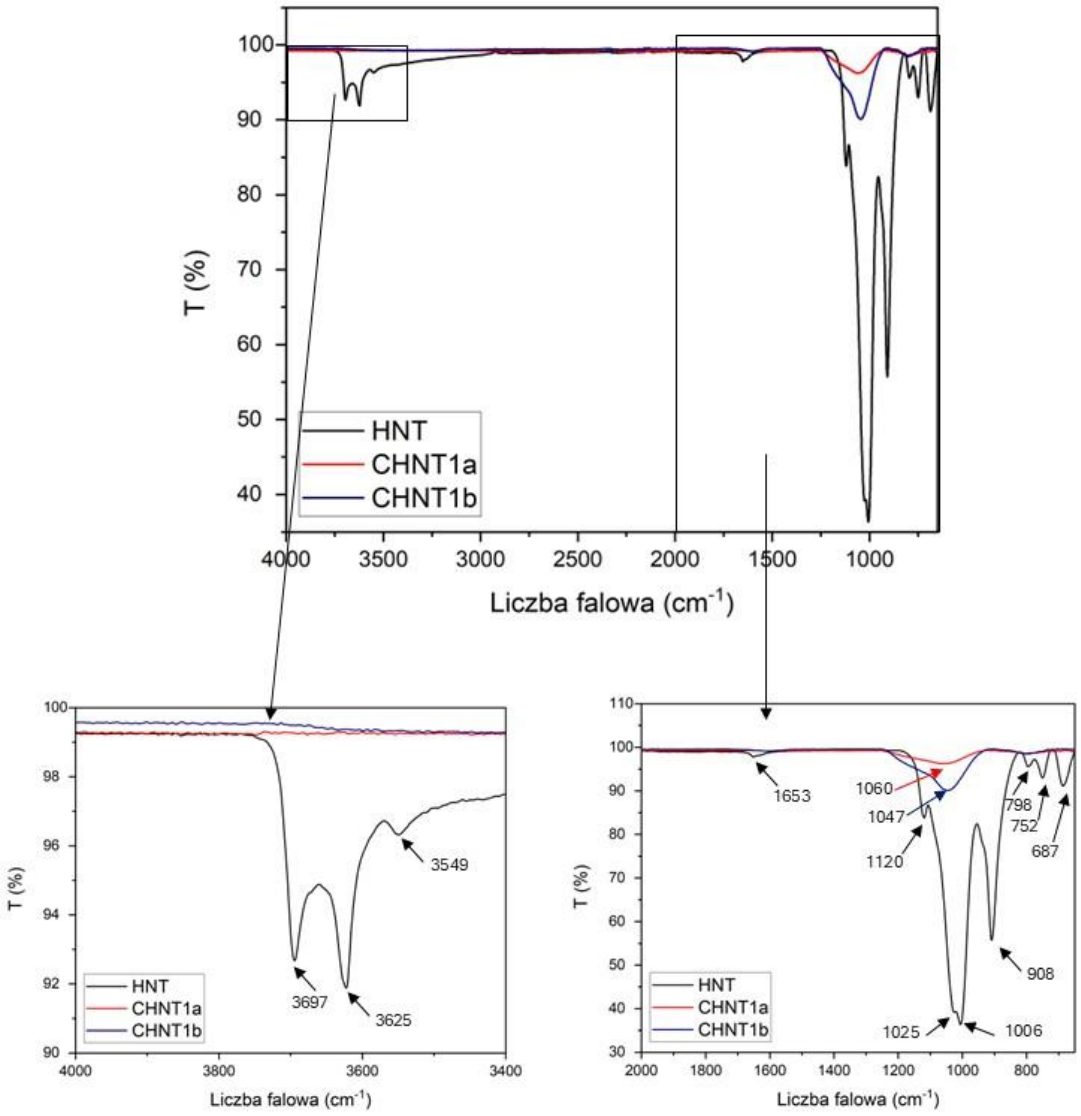
Liczba falowa (cm^{-1})	Adsorbent		Drgania	Odnośnik literaturowy
	P500	P800		
	2922	-	ν_{C-H}	[151-153,156,157]
	1622	1624	$\nu_{C=C}$	[151-153]
	1399	1398	δ_{CH_3}	[156]
	1369	1369	δ_{C-H}	[151,158]
	1008	1006	ν_{C-O}	[157]
	830	833	δ_{C-H}	[154,155]
	703	700	ν_{C-C}	[151]

W widmie haloizytu surowego (rys. 7.9.) i nanorurek haloizytowych (rys. 7.10.) pojawiają się charakterystyczne pasma przy 3695 (3697 cm^{-1}), które odpowiadają drganiom rozciągającym grup hydroksylowych obecnych na powierzchni zewnętrznej haloizytu. Natomiast pasmo przy 3622 (3625 cm^{-1}) przypisuje się drganiom grup hydroksylowych zlokalizowanych wewnątrz warstwy oktaedrycznej. Drganiom rozciągającym grup hydroksylowych wody międzywarstwowej odpowiada obecność pasma przy 3551 (3549 cm^{-1}). Pasmo przy 1647 (1653 cm^{-1}) odpowiada drganiom zginającym wiązania O-H w cząsteczce wody [159,160]. Pasmo przy 1029 i 1025 cm^{-1} związane jest z drganiami rozciągającymi wiązań Si-O-Si. W kompozytach pasmo to uległo przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych 1040-1060 cm^{-1}, co może oznaczać zaburzenie warstwy krzemowej. Pasmo przy 911

(908 cm^{-1}) w odpowiada drganiom deformacyjnym grup hydroksylowych znajdujących się wewnątrz haloizytu [160,161]. Pasmo przy 794 (798 cm^{-1}) odpowiada drganiom translacyjnym grup O-H haloizytu [162]. Porównując intensywność pasm w zakresie liczb falowych 1250-650 cm^{-1} w widmie minerałów i kompozytów haloizytowo-węglowych widać wyraźny spadek, głównie dla kompozytów wygrzewanych w temp. 800C. Zmiany te sugerują na pokrycie węglem powierzchni HS, HNT.



Rys. 7.9. Widma FT-IR w zakresie 4000-650 cm^{-1} dla haloizytu surowego i kompozytów węglowo-haloizytowych.



Rys. 7.10. Widma FT-IR w zakresie 4000-650 cm^{-1} dla nanorurek haloizytowych i kompozytów węglowo-haloizytowych.

Tab. 7.5. Pasma charakterystyczne dla haloizytu surowego i kompozytów węglowo-haloizytowych oraz odpowiadające im rodzaje drgań.

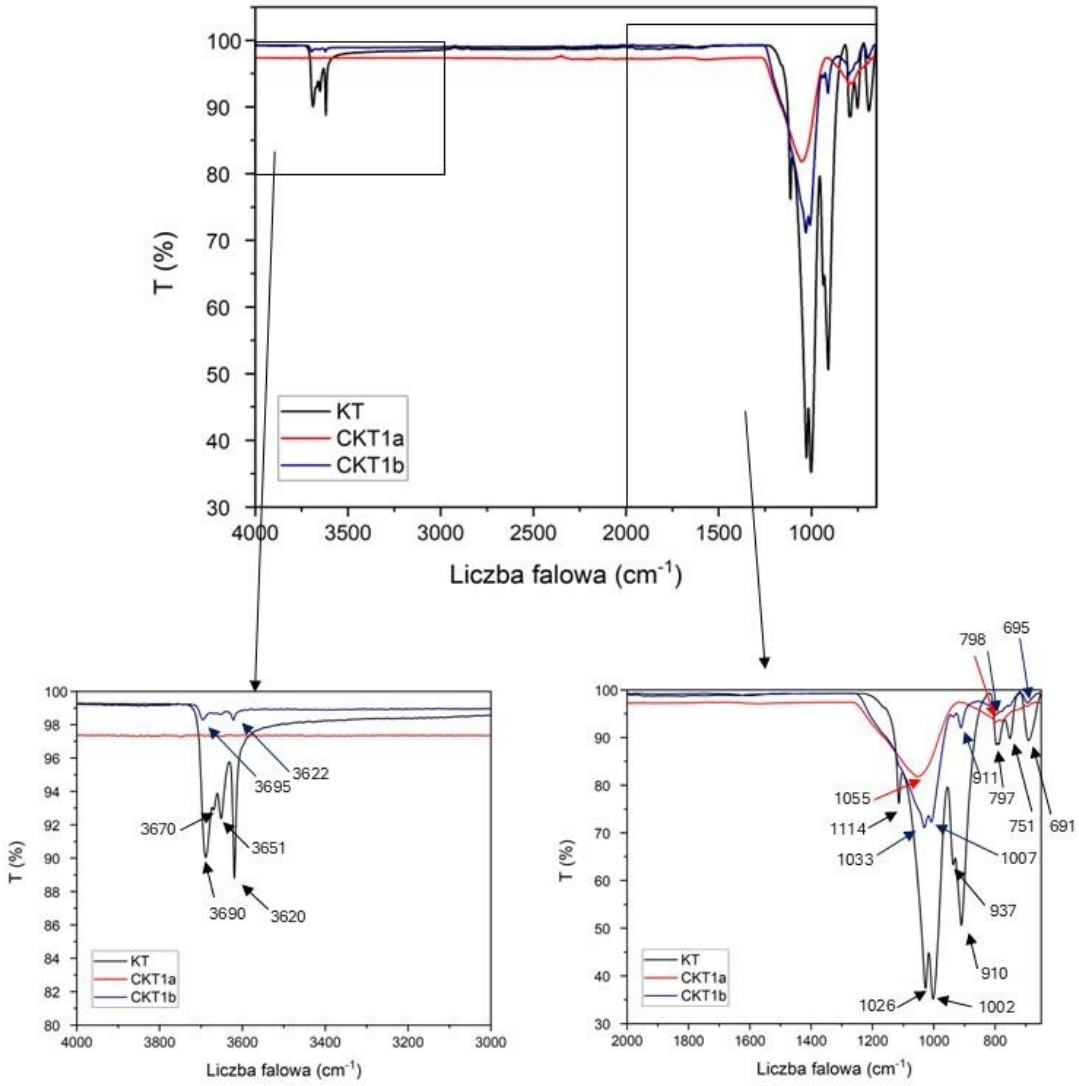
	Adsorbent			Drgania	Odnośnik literaturowy
	HS	CHS1a	CHS1b		
Liczba falowa (cm^{-1})	690	-	-	ν_{Si-O}	[159]
	750	-	-	ν_{Si-O}	[159]
	794	796	796	O-H	[162,163]
	911	-	-	δ_{O-H}	[160,161]
	1006	-	-	$\nu_{Si-O-Si}$	[109]
	1029	1048	1040	$\delta_{Si-O-Si}$	[161]
	1116	-	-	ν_{Si-O}	[164]
	1647	-	-	δ_{O-H}	[159]
	3551			ν_{OH}	[160]
	3622			ν_{Al-OH}	[159,160]
	3695			ν_{Al-OH}	[159,160]

Tab. 7.6. Pasma charakterystyczne dla nanorurek haloizytowych i kompozytów węglowo-haloizytowych oraz odpowiadające im rodzaje drgań.

	Adsorbent			Drgania	Odnośnik literaturowy
	HNT	CHNT1a	CHNT1b		
Liczba falowa (cm^{-1})	687	-	-	ν_{Si-O}	[159]
	752	-	-	ν_{Si-O}	[159]
	798	-	-	O-H	[162,163]
	908	-	-	δ_{O-H}	[161]
	1006	-	-	$\nu_{Si-O-Si}$	[109]
	1025	1060	1047	$\delta_{Si-O-Si}$	[161]
	1120	-	-	ν_{Si-O}	[164]
	1653	-	-	δ_{O-H}	[159]
	3549			ν_{OH}	[160]
	3625	-	-	ν_{Al-OH}	[159,160]
	3697	-	-	ν_{Al-OH}	[159,160]

W widmie kaolinitu (rys. 7.11.) obecne są cztery charakterystyczne pasma w zakresie liczb falowych 3700-3600 cm^{-1}. Pasma przy 3690, 3670 i 3651 cm^{-1} odpowiadają modom rozciągającym grup zewnętrznych Al-OH, a pasmo przy 3620 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym grup hydroksylowych znajdujących się wewnętrznych kaolinitu [165,166]. Pasma te całkowicie zanikają w przypadku kompozytu CKT1a, natomiast trzy z nich pozostają obecne w kompozycie otrzymywanym w niższej temperaturze, jednak ich intensywność jest znacznie niższa w porównaniu do niemodyfikowanego kaolinitu. Pasma obecne przy 937 i 910 cm^{-1} przypisuje się do deformacyjnych drgań grup hydroksylowych, pierwsze pasmo związane jest z grupami obecnymi na powierzchni wewnętrznej, a drugie z wewnętrznymi grupami

hydroksylowymi [166]. Drganiom rozciągającym wiązania Si-O prostopadłym do płaszczyzny warstw przypisuje się pasmo przy 1114 cm^{-1}. Pasma przy 1026 i 1002 cm^{-1} odpowiadają planarnym drganiom rozciągającym wiązań Si-O. Pasma te pojawiają się również w kompozycie CKT1b, jednak uległy one przesunięciu na skutek modyfikacji powierzchni kaolinitu. W kompozycie CKT1a po modyfikacji pasmo przy 1026 cm^{-1} uległo znaczniejszemu przesunięciu (do 1055 cm^{-1}) niż w przypadku CKT1b (do 1033 cm^{-1}), co może być spowodowane otrzymywaniem kompozytu z zastosowaniem wyższej temperatury i większym zaburzeniem warstwy krzemowej. Drganiom deformacyjnym grup Al-OH obecnych wewnątrz minerału przypisuje się pasmo przy 937 cm^{-1} [167].



Rys. 7.11. Widma FT-IR w zakresie 4000-650 cm^{-1} dla kaolinitu i kompozytów węglowo-kaolinitowych.

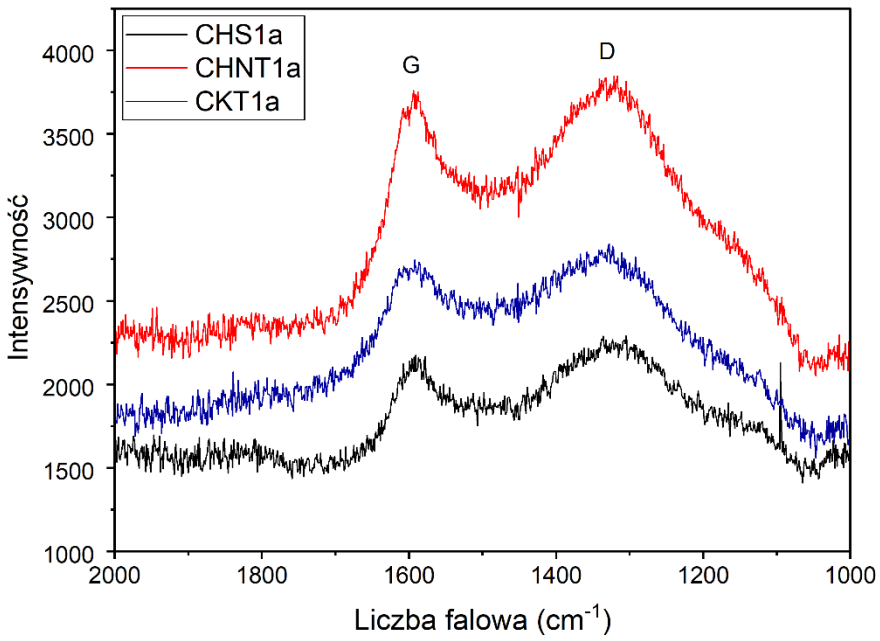
Tab. 7.7. Pasma charakterystyczne dla kaolinitu i kompozytów węglowo-kaolinitowych oraz odpowiadające im rodzaje drgań.

	Adsorbent			Drgania	Odnośnik literaturowy
	KT	CKT1a	CKT1b		
Liczba falowa (cm^{-1})	691	-	695	ν_{Si-O}, $\nu_{Si-O-Al}$	[168]
	751	-	-	δ_{Si-O}	[167]
	797	798	798	O-H	[163]
	910	-	911	δ_{OH}	[166]
	937	-	-	δ_{Al-OH}	[167,169]
	1002	-	1007	ν_{Si-O}	[157,169]
	1026	1055	1033	ν_{Si-O}	[157,169]
	1114	-	-	ν_{Si-O}	[157,169]
	3620	-	3622	ν_{OH}	[165,169]
	3651	-	-	ν_{Al-OH}	[165,169]
	3670	-	-	ν_{Al-OH}	[165,169]
	3690	-	-	ν_{Al-OH}	[165,169]

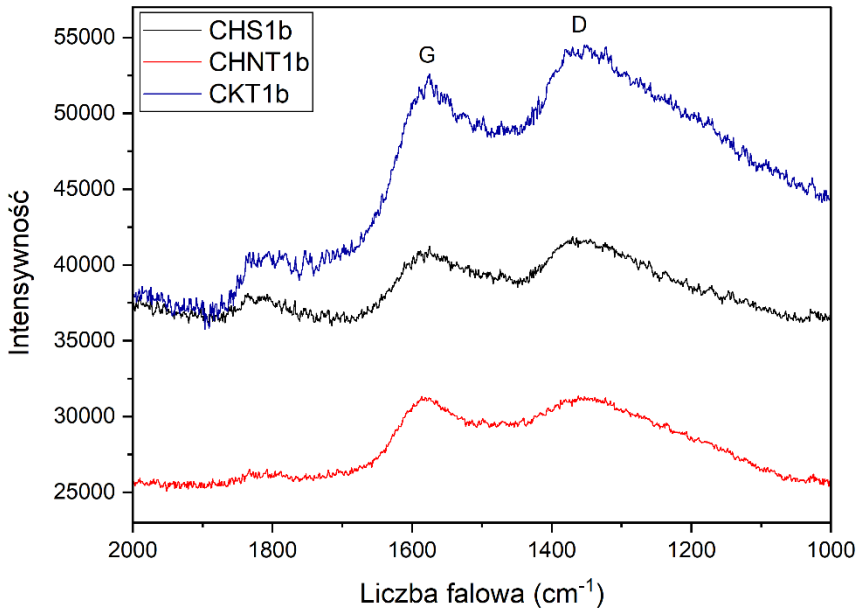
7.5. Widma Ramana

Widma Ramana dla otrzymanych kompozytów węglowo-mineralnych zarejestrowano za pomocą spektrometru Perkin-Elmer Raman Station 400 wyposażonego w detektor CCD i laser z diodą o długości fali 785 nm i mocy 350 mW. Każdą próbkę przed pomiarem wysuszono. Dla każdej próbki wykonano 5 skanów, a czas skanowania wynosił 20 sekund. Rozdzielczość analizy wyniosła 1 cm^{-1}.

Otrzymane widma (rys. 7.12. i 7.13.) zawierają dwa główne piki obecne przy liczbach falowych 1590 cm^{-1} i 1360 cm^{-1}. Pasma te mogą być przypisane do E_{2g} - pasmo G odpowiadające strukturze grafitu oraz A_{1g} - pasmo D odpowiadające defektom. Pasmo G przypisuje się drganiom struktur grafenowych zawierających atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 w strukturach aromatycznych. Z kolei pasmo D przypisuje się nieuporządkowanym strukturom grafenowym (zawierających elementy przypominające struktury diamentowe z atomami węgla o hybrydyzacji sp^3). Występowanie nieuporządkowania może wynikać z obecności struktur mikrokrystalicznych (odmiennych od klasycznych warstw grafitowych), a także występowania heteroatomów, takich jak azot, tlen [170].



Rys. 7.12. Widma Ramana dla kompozytów mineralno-węglowych syntezowanych w temp. 800°C.



Rys. 7.13. Widma Ramana dla kompozytów mineralno-węglowych syntezowanych w temp. 500°C.

Dla każdego widma przeprowadzono dekonwolucję w celu wyznaczenia intensywności pasm G i D. Na podstawie intensywności tych pasm obliczono stopień grafityzacji i współczynnik krystaliczności korzystając z równań 7.1. i 7.2. [170,171]:

$$R = \frac{I_D}{I_G} \tag{7.1}$$

$$K = \frac{I_G}{I_G + I_D} \cdot 100\% \tag{7.2}$$

gdzie: I_G: intensywność integralna pasma G i I_D: intensywność integralna pasma D.

Obliczone wartości parametru R, współczynników krystaliczności i lokalizacja pasm D i G dla badanych kompozytów węglowo-mineralnych zebrano w tabeli 7.8. Pasmo G zawiera się w przedziale 1573-1594 cm^{-1}, a pasmo D w przedziale 1323-1356 cm^{-1}. Pasma D są mniej ostre i bardziej szerokie w porównaniu do pasm G. Udział struktur aromatycznych zawierających atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 rośnie w szeregu: CKT1b < CHS1a < CHNT1a < CHS1b < CHNT1b < CKT1a. Materiał CKT1b charakteryzuje się najwyższą wartością parametru R, co świadczy o największej obecności defektów i nieuporządkowaniu struktury węglowej w tym kompozycie [172].

Tab. 7.8. Obliczone wartości parametru R, współczynników krystaliczności i lokalizacja pasm D i G dla badanych kompozytów węglowo-mineralnych.

Adsorbent	Parametr R	Współczynnik krystaliczności, K (%)	Pasmo G (cm^{-1})	Pasmo D (cm^{-1})
CHS1a	4,50	18,20	1594	1323
CHNT1a	3,29	23,33	1591	1338
CKT1a	1,02	49,59	1573	1326
CHS1b	3,15	24,09	1578	1339
CHNT1b	2,64	27,45	1577	1342
CKT1b	4,79	17,28	1584	1356

7.6. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)

Pomiary XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) dla kompozytów węglowo-mienralnych przeprowadzono za pomocą systemu monoXPS (SPECS). Badania przeprowadzono w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Urządzenie to generuje wiązkę promieni rentgenowskich przez lampę rentgenowską XR50M (anoda Al/Ag) i przeprowadza ją w wiązkę monochromatyczną przy użyciu kwarcowego monokrysztalicznego monochromatora FOCUS 500. Wybijane z materiałów elektrony mierzone są przez analizator elektronów PHOIBOS 100, wyposażony w układy detekcji linii opóźniającej 1D (1D-DLD). Anoda Al zastosowana do pomiaru miała moc lampy 300 W (15 Kv, 20 Ma). Próżnia w komorze analizatora mieściła się w zakresie $6 \cdot 10^{-9}$ do $8 \cdot 10^{-9}$ mbar. Widma kompozytów zostały zarejestrowane przy energii przejścia analizatora elektronów wynoszącej 30 eV, szerokość połówkowa (FWHM) linii Ag3d3/2 dla kalibrującej próbki Ag wynosiła ≈1,0 eV. Masy próbek kompozytów wynosiły ok. 1 g. Analizy jakościowe i ilościowe widm przeprowadzono za pomocą oprogramowania CasaXPS (wer. 2.3) zaopatrzonego w systemem SPECS XPS. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 7.10. oraz 7.11.

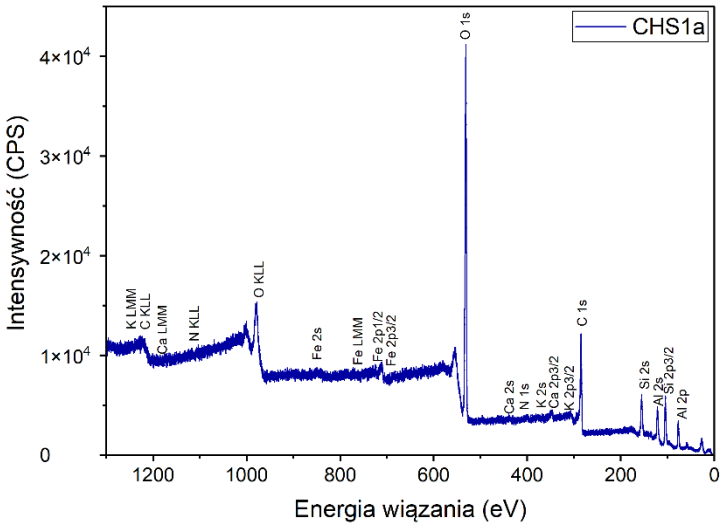
Zbadano kompozyty CHS1a, CHNT1a, CKT1a, CHS1b oraz CHNT1b. W przypadku CKT1b analiza XPS nie mogła zostać skutecznie przeprowadzona. Widma XPS kompozytów przedstawiono na rysunkach 7.14-7.18, zawartość procentową atomową (At%) pierwiastków badanych materiałów zebrano w tabeli 7.9, wyniki analizy piku C1s kompozytów w tabeli 7.10.

Tab. 7.9. Zawartość procentowa atomowa (At%) pierwiastków w kompozytach mineralno-węglowych oznaczona metodą XPS.

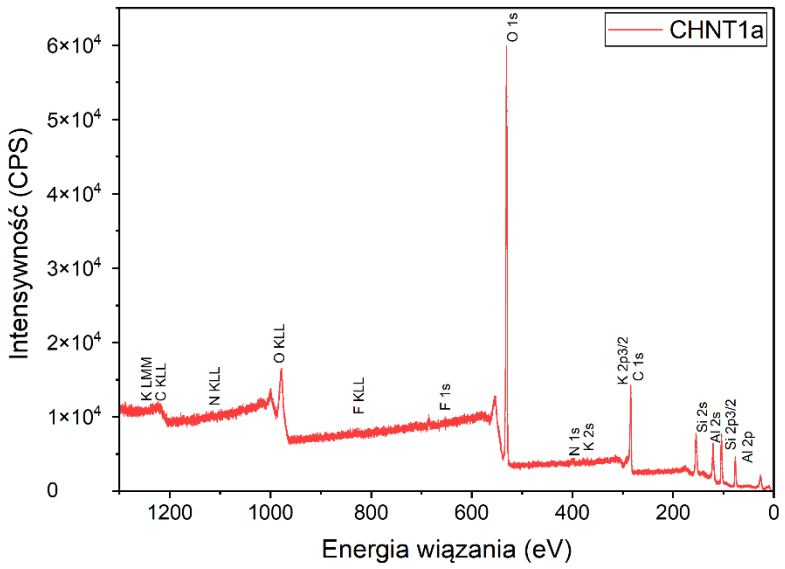
Adsorbent	O [At%]	C [At%]	N [At%]	F [At%]	Al [At%]	Si [At%]	K [At%]	Fe [At%]	P [At%]	Ca [At%]
CHS1a	40,46	28,09	0,67	-	13,91	13,91	0,61	0,84	0,85	0,67
CHNT1a	42,02	26,14	0,98	0,51	13,13	16,60	0,63	-	-	-
CKT1a	38,52	32,63	1,02	-	10,97	15,43	0,63	-	0,29	0,51
CHS1b	42,59	26,96	0,97	-	13,21	14,46	0,47	0,70	-	0,67
CHNT1b	43,14	26,35	1,23	0,49	12,06	16,12	0,61	-	-	-

Tab. 7.10. Wyniki analizy piku C1s, uzyskane dla kompozytów mineralno-węglowych.

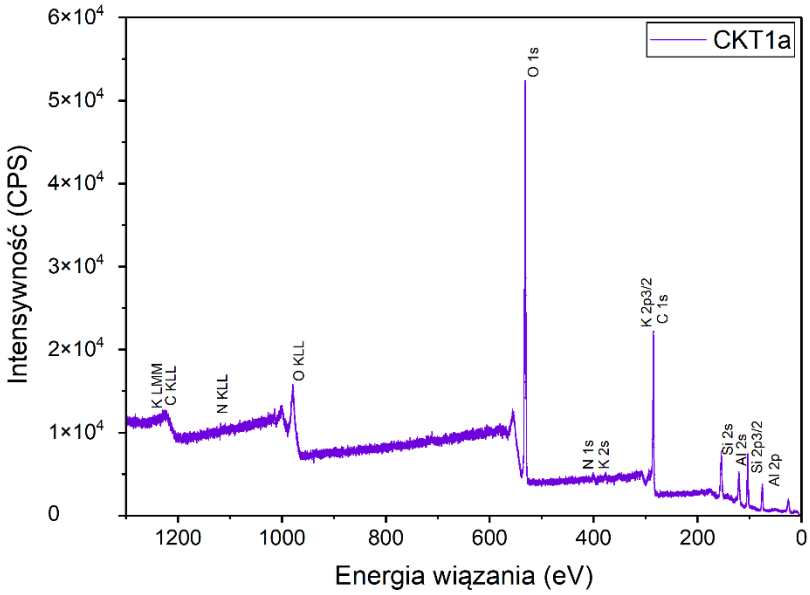
Grupy funkcyjne	FWHM (eV)	Położenie (eV)
	CHS1a	
C-C, C-H	1,90	284,8
C-O	1,90	286,3
C=O	1,90	287,8
O-C=O	1,90	288,8
	CHNT1a	
C-C, C-H	1,90	284,8
C-O	1,90	286,3
C=O	1,90	287,8
O-C=O	1,90	288,8
	CKT1a	
C-C, C-H	1,90	284,8
C-O	1,90	286,3
C=O	1,90	287,8
O-C=O	1,90	288,8
	CHS1b	
C-C, C-H	1,90	284,8
C-O	1,90	286,3
C=O	1,90	287,8
O-C=O	1,90	288,8
	CHNT1b	
C-C, C-H	1,90	284,8
C-O	1,90	286,3
C=O	1,90	287,8
O-C=O	1,90	288,8



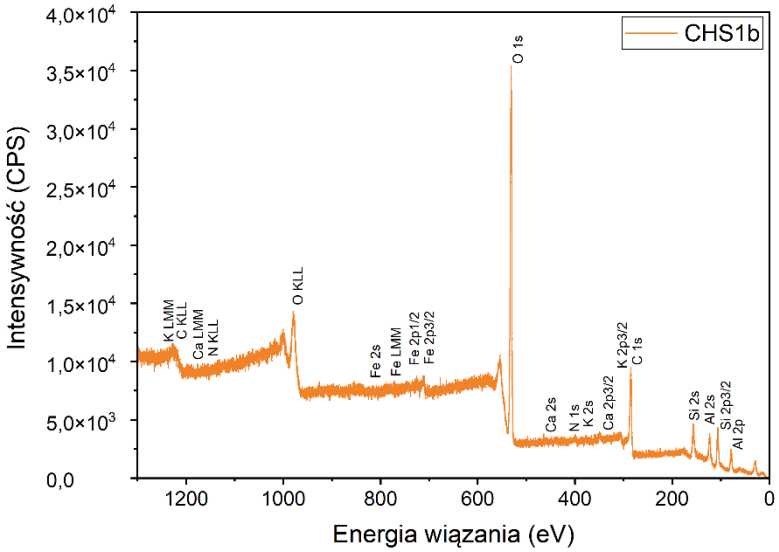
Rys. 7.14. Widmo XPS dla kompozytu CHS1a.



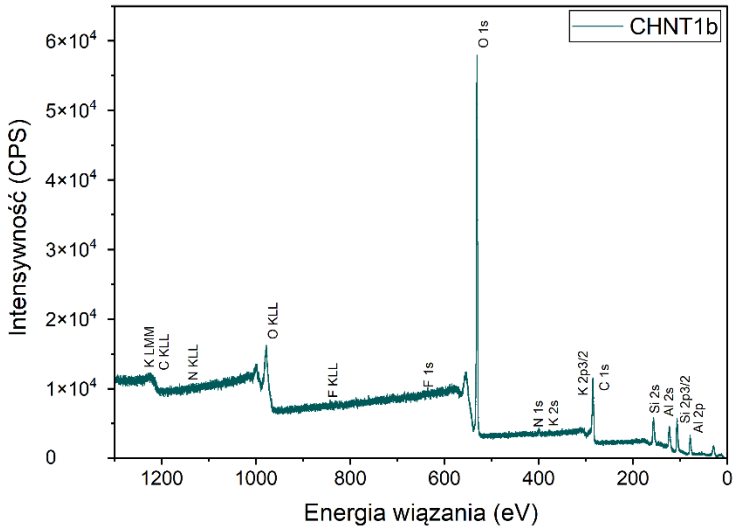
Rys. 7.15. Widmo XPS dla kompozytu CHNT1a.



Rys. 7.16. Widmo XPS dla kompozytu CKT1a.



Rys. 7.17. Widmo XPS dla kompozytu CHS1b.



Rys. 7.18. Widmo XPS dla kompozytu CHNT1b.

W każdym z badanych kompozytów została potwierdzona obecność węgla, a jego zawartość mieściła się od 26,14% do 32,63% i wzrastała w kierunku: CHNT1a < CHNT1b < CHS1b < CHS1a < CKT1a. W składzie kompozytów wykryto pierwiastki typowe dla minerałów ilastych – glin (ok. 13%), krzem (14-16%) i tlen (38-42%). W przypadku kompozytów z haloizytem kopalnianym stwierdzono również obecność żelaza. Analiza piku

węgla C1s pozwoliła przypisać składowe pasma następującym połączeniom: C-C, C-H, C-O, C=O, O-C=O.

7.7. Oznaczanie tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehm'a

W celu scharakteryzowania chemicznej natury badanych materiałów zastosowano miareczkowanie potencjometryczne grup Boehma [173,174]. Służy ono do ilościowego oznaczania grup powierzchniowych zawierających tlen. Metoda Boehma polega na reakcji wymiany jonów H^+ na jony Na^+ z zasad o różnej mocy.

W celu wyznaczenia stężenia kwasowych i zasadowych powierzchniowych grup funkcyjnych zastosowano cztery zasady i kwas solny, których stężenia, pK_a i rodzaje grup jakie neutralizują podano w tabeli 7.11. Do kolb stożkowych poj. 100 cm^3 odważono 0,2 g każdego adsorbentu i następnie dodano do nich 25 cm^3 roztworów podanych w tabeli 7.11. Tak przygotowane próbki zamknięto korkami, umieszczono w inkubatorze (Orbital Shaker – Incubator ES-20, Grant-bio) i wytrząsano przez 48 godz. w temp. 25°C. Po tym czasie roztwory przesączono, pobrano po 10 cm^3 i miareczkowano za pomocą titratora (TitroLine easy) roztworem 0,05M HCl w celu oznaczenia grup kwasowych i roztworem 0,05M NaOH w celu oznaczenia grup zasadowych. Dla każdego z roztworów wyjściowych, które dodawano do adsorbentów wykonano ślepą próbę przez pobranie 10 cm^3 danego roztworu i miareczkowano tak samo jak dla roztworów po przesączeniu.

Tab. 7.11. Stężenia roztworów do badań, pKa i rodzaje neutralizowanych grup tlenowych.

Roztwór	Stężenie (mol/dm^3)	pK_a	Neutralizowane grupy tlenowe
HCl	0,05	-7,0	zasadowe
Roztwór	Stężenie (mol/dm^3)	pK_a	Neutralizowane grupy tlenowe
$NaHCO_3$	0,1	6,4	karboksylowe
Na_2CO_3	0,05	10,3	karboksylowe, laktonowe
NaOH	0,1	15,7	karboksylowe, laktonowe, fenolowe
C_2H_5ONa	0,1	20,6	karboksylowe, laktonowe, fenolowe, karbonylowe

Stężenia poszczególnych grup wyznaczono na podstawie równań (7.3-7.7) [174]:

$$C_{\text{grupy karboksylowe}} = \frac{(V_{śp}-V)\cdot C_t \cdot 2{,}5}{m} \tag{7.3}$$

$$C_{\text{grupy laktonowe}} = \frac{(V_{śp}-V)\cdot C_t \cdot 2{,}5}{m} - C_{\text{grupy karboksylowe}} \tag{7.4}$$

$$C_{\text{grupy fenolowe}} = \frac{(V_{śp}-V)\cdot C_t \cdot 2{,}5}{m} - (C_{\text{grupy karboksylowe}} + C_{\text{grupy laktonowe}}) \tag{7.5}$$

$$C_{\text{grupy karbonylowe}} = \frac{(V_{śp}-V)\cdot C_t \cdot 2{,}5}{m} - (C_{\text{grupy karboksylowe}} + C_{\text{grupy laktonowe}} + C_{\text{grupy fenolowe}}) \tag{7.6}$$

$$C_{\text{grupy zasadowe}} = \frac{(V_{śp}-V)\cdot C_t \cdot 2{,}5}{m} \tag{7.7}$$

gdzie:

C – stężenie odpowiedniej grupy funkcyjnej (mmol/g),

$V_{śp}$ – objętość titranta zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby (dm^3),

V – objętość titranta zużyta na zmiareczkowanie roztworu po przesączeniu (dm^3),

C_t – stężenie roztworu titranta (mol/dm^3),

2,5 – współczynnik rozcieńczenia,

m – masa adsorbenta (g).

Obliczone zawartości poszczególnych grup funkcyjnych zebrano w tabeli 7.12.

Tab. 7.12. Zawartość grup funkcyjnych badanych adsorbentów.

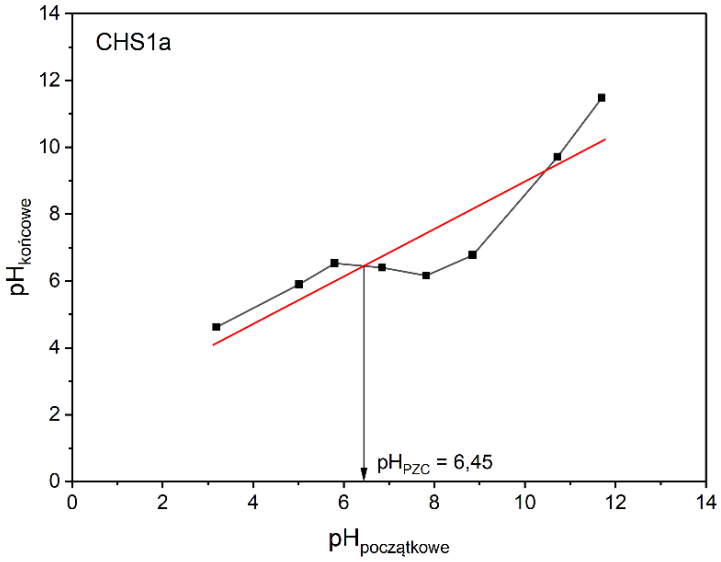
Adsorbent	Stężenia grup funkcyjnych (mmol/g)					
	Grupy kwasowe				Suma grup kwasowych	Suma grup zasadowych
	Karboksylowe	Laktonowe	Fenolowe	Karbonylowe		
CHS1a	-	0,88	0,59	1,57	3,04	1,13
CHNT1a	-	1,47	0,38	1,61	3,46	0,03
CKT1a	-	-	0,38	-	0,38	0,18
CHS1b	-	-	0,69	0,07	0,76	0,58
CHNT1b	-	0,23	0,84	0,45	1,29	0,42
CKT1b	-	-	0,40	-	0,40	0,39
P500	-	-	0,43	-	0,43	1,27
P800	-	-	0,51	-	0,51	1,19

Na powierzchni otrzymanych materiałów obecne są zarówno grupy kwasowe jak i zasadowe. Wykryto grupy kwasowe laktonowe, fenolowe i karbonylowe. Nie wykryto obecności grup karboksylowych w żadnym badanym adsorbencie, natomiast w każdym

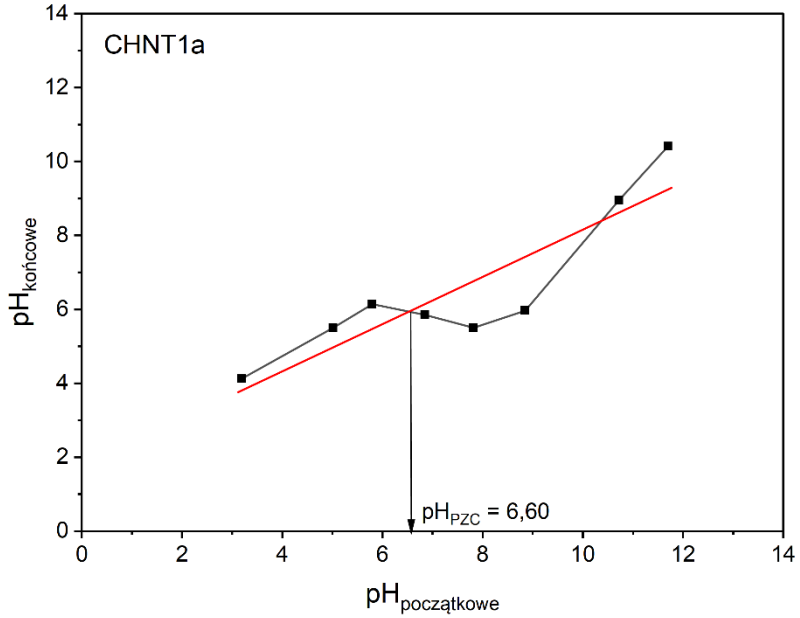
materiale wykryto grupy fenolowe. W przypadku wszystkich kompozytów stężenie grup kwasowych przeważa nad stężeniem grup zasadowych, jedynie dla CKT1b stężenia obu grup są bardzo zbliżone (0,39 ≈ 0,40). Największe stężenie grup kwasowych: 3,04 i 3,46 mmol/g mają odpowiednio CHS1a i CHNT1a. Dla poddanych pirolizie odpadów owocowych przeważa stężenie grup zasadowych nad kwasowymi.

7.8. Wyznaczanie punktu zerowego ładunku (pH_{PZC})

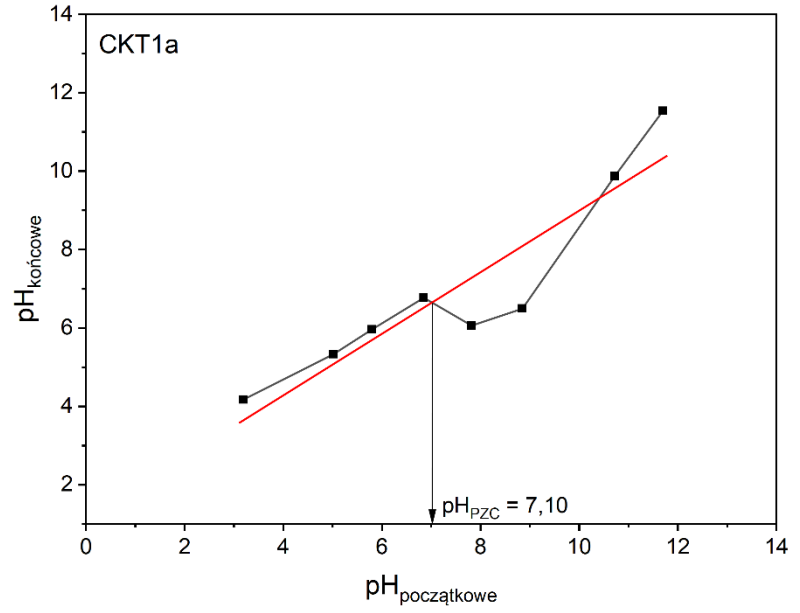
Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) dostarcza informacji o wartości pH, przy którym liczba ładunków dodatnich i ujemnych na powierzchni adsorbentu jest równa. Wartość pH_{PZC} wyznaczono za pomocą metody miareczkowej. W tym celu przygotowano osiem roztworów NaCl 0,01 mol/dm^3 o wartościach pH w przedziale 3-12. Do uzyskania odpowiedniego pH wykorzystano roztwory 0,1 mol/dm^3 HCl, 1 mol/dm^3 HCl i 0,1 mol/dm^3 NaOH, 1 mol/dm^3 NaOH. Następnie do kolb stożkowych poj. 100 cm^3 odważono po 0,15 g kompozytu i dodano po 50 cm^3 0,01 mol/dm^3 roztworu NaCl o różnych wartościach pH. Tak przygotowane próbki mieszano przez 4 godziny w temperaturze 25°C, po czym mieszaninę odsączono i zmierzono wartości pH przesączu. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono zależność $pH_{początkowego}$ od $pH_{końcowego}$ i pH_{PZC} wyznaczono w punkcie przecięcia wykresu zależności $pH_{końcowego}$ od $pH_{początkowego}$ z wykresem, gdzie $pH_{końcowe} = pH_{początkowe}$ [176,177].



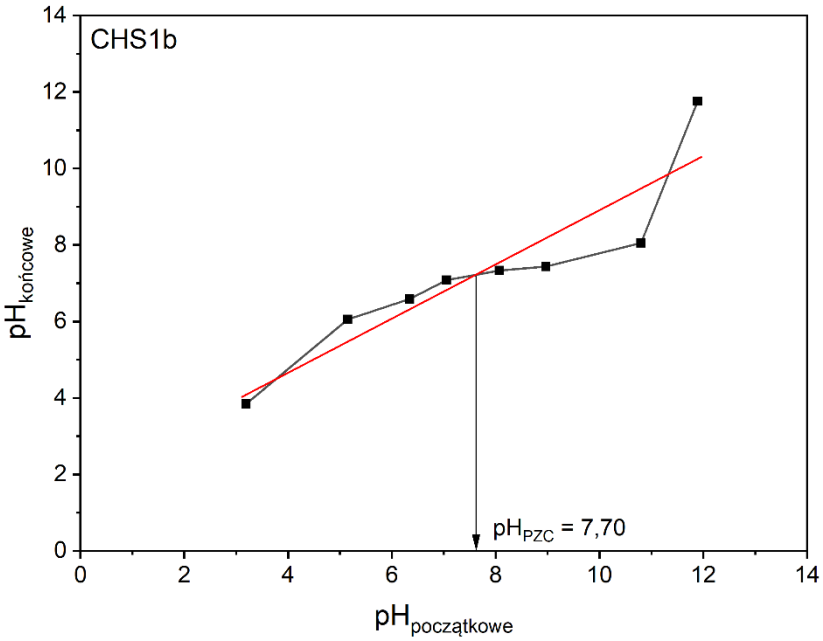
Rys. 7.19. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CHS1a wyznaczony metodą miareczkową.



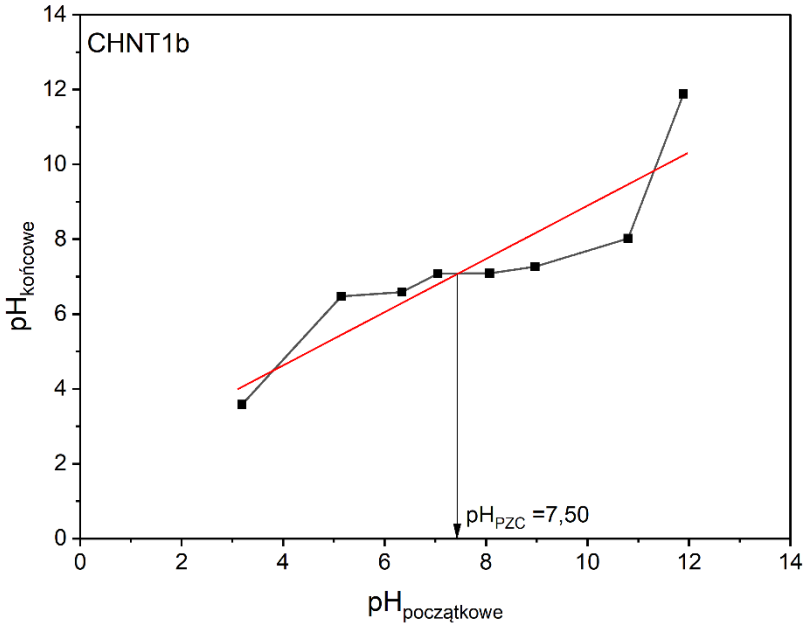
Rys. 7.20. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CHNT1a wyznaczony metodą miareczkową.



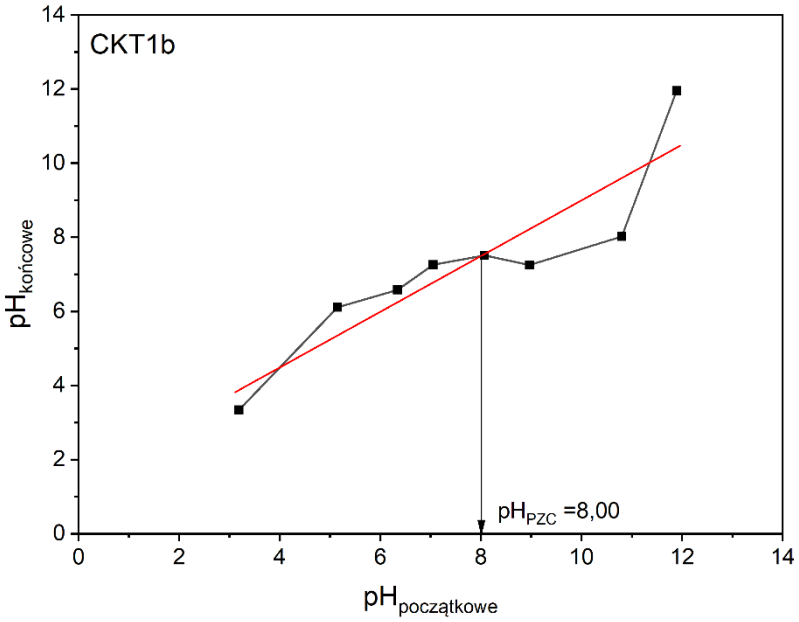
Rys. 7.21. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CKT1a wyznaczony metodą miareczkową.



Rys. 7.22. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CHS1b wyznaczony metodą miareczkową.



Rys. 7.23. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CHNT1b wyznaczony metodą miareczkową.



Rys. 7.24. Punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) kompozytu CKT1b wyznaczony metodą miareczkową.

Uzyskane wartości pH_{PZC} wynosiły 6,45-7,10 dla kompozytów otrzymywanych w temp. 800ºC i 7,50-8,00 dla kompozytów otrzymywanych w temp. 500ºC (rys. 7.19.-7.24.). W roztworze o $pH<pH_{PZC}$ powierzchnia kompozytu jest naładowano dodatnio a w roztworze o $pH>pH_{PZC}$ powierzchnia kompozytu jest naładowana ujemnie. Wartości pH_{PZC} dla kompozytów CHS1a i CHNT1a wskazują na ich słabo kwasowy charakter, a kompozytów CHS1b, CHNT1b i CKT1b na słabo zasadowy charakter. Dla kompozytu CKT1a wartość punktu zerowego ładunku wynosi 7,10 co sugeruje na neutralny charakter powierzchni w roztworze o obojętnym pH.

7.9. Wyznaczanie parametrów adsorpcyjnych kompozytów mineralno-węglowych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC)

Inwersyjna chromatografia gazowa (*Inverse Gas Chromatography*) jest techniką stosowaną do charakterystyki właściwości powierzchniowych materiałów stałych [178]. Charakterystykę badanego materiału wykonuje się z wykorzystaniem odpowiednich rozpuszczalników, które pełnią rolę związków testowych. Na podstawie uzyskanych chromatogramów wyznacza się parametry retencyjne odpowiadające poszczególnym pikom. Powierzchnie ciał stałych wykazują właściwości dyspersyjne (Londona - oddziaływania chwilowy dipol indukowany – dipol indukowany) i specyficzne (niedyspersyjne, pochodzące z oddziaływań grup funkcyjnych o charakterze polarnym). Reakcje oddziaływań zachodzących na powierzchni adsorbentu można opisać przy pomocy: swobodnej energii adsorpcji (ΔG_a) i swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) [179,180].
Swobodna energia adsorpcji (ΔG_a) i swobodna energia powierzchniowa (γ_s) stanowią sumę dwóch składowych: dyspersyjnej i specyficznej.

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{sp} \tag{7.8}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \tag{7.9}$$

Właściwości dyspersyjne powierzchni określa się na podstawie wyznaczenia dyspersyjnej składowej swobodnej energii adsorpcji (ΔG_a^d), najczęściej z wykorzystaniem metody Schultza. W tej metodzie do obliczeń wykorzystywane są parametry retencyjne n-alkanów. Związki te nie wchodzą w interakcje kwasowo-zasadowe, przez co umożliwiają ocenę oddziaływań dyspersyjnych. Metoda ta zakłada, że oddziaływania niepolarnych związków testowych z powierzchnią niepolarną badanego materiału zależy od składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_s^d i składowej dyspersyjnej napięcia powierzchniowego ciekłego związku testowego γ_l^d. Zależność retencji związku testowego od dyspersyjnej składowej energii powierzchniowej ciała stałego oraz od dyspersyjnej składowej napięcia powierzchniowego ciekłego związku testowego przedstawia równanie [179,180]:

$$RT \cdot \ln(V'_{N,n}) = 2N_A \cdot a_{CH_2} \cdot \sqrt{\gamma_s^d} \cdot \sqrt{\gamma_l^d} + C \tag{7.10}$$

gdzie:

γ_s^d - składowa dyspersyjna energii powierzchniowej [mJ/m^2],

γ_l^d - składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego ciekłego związku testowego [mJ/m^{-2}],

$V'_{N,n}$ - skorygowana objętość retencji n-alkanu [cm^3],

N_A – liczba Avogadro,

R – uniwersalna stała gazowa [J mol^{-1} K^{-1}],

T – temperatura [K],

a_{CH_2} - pole przekroju grupy CH_2 (m^2),

C – stała.

Wykres zależności RT· ln($V'_{N,n}$) = $f\,(a \cdot \sqrt{\gamma_l^d})$ jest linią prostą. Dyspersyjna składowa swobodnej energii powierzchniowej fazy stacjonarnej wyznaczana jest na podstawie współczynnika nachylenia prostej. Związki polarne wykazują silniejsze oddziaływania z powierzchnią adsorbentu, co powoduje, że ich swobodna energii adsorpcji leży powyżej prostoliniowości zależności dla n-alkanów. Odległość pionowa na osi RT· ln($V'_{N,n}$) od linii n-alkanów do punktu substancji polarnej jest składową specyficzną energii adsorpcji ΔG_a^{sp}.

Natomiast właściwości specyficzne powierzchni wyznacza się na podstawie parametrów mierzących jej zdolność do pełnienia roli akceptora lub donora elektronów. W celu zbadania właściwości kwasowo-zasadowych badanych materiałów stosuje się polarne substancje o znanych właściwościach donorowo-akceptorowych. Mogą one posiadać właściwości kwasowe Lewisa (akceptor elektronów), zasadowe Lewisa (donor elektronów) lub amfoteryczne. Do obliczeń wykorzystuje się zmodyfikowane równanie Gutmanna, dzięki któremu możliwe jest wyznaczenie stałych K_a oraz K_b adsorbentu:

$$-\Delta G_a^{sp} = DN \cdot K_a + AN \cdot K_b \qquad (7.11)$$

gdzie:

ΔG_a^{sp} - specyficzna energia adsorpcji wyznaczona z metody Schultza lub polaryzacyjnej [J/mol],

DN – liczba donorowa,

AN – liczba akceptorowa,

K_a – stała kwasowa,

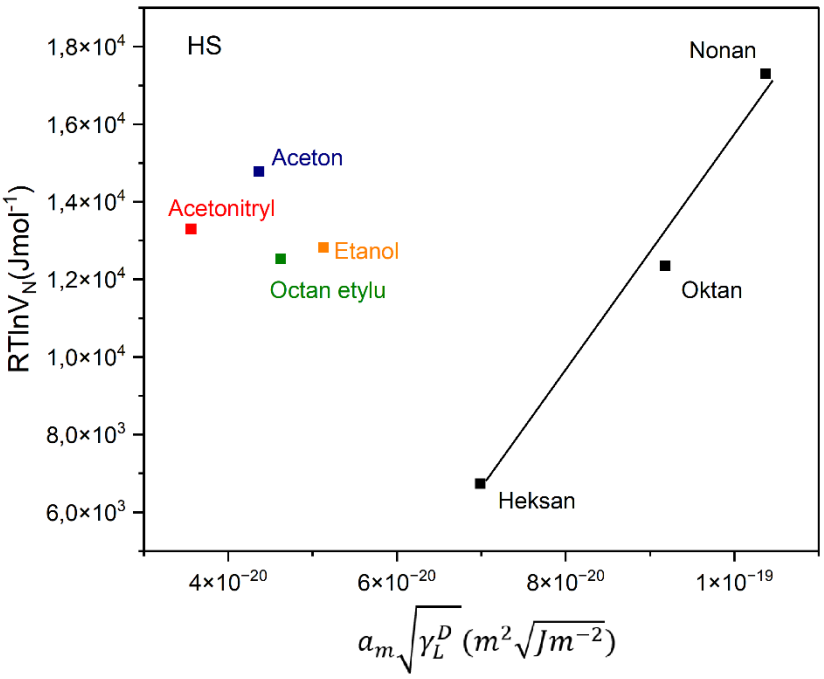
K_B – stała zasadowa.

Następnie z wykresu zależności $\frac{\Delta G_a^{sp}}{AN} = f(\frac{DN}{AN})$ możliwe jest wyznaczenie współczynnika kierunkowego prostej i obliczenie stałej K_a, a z przecięcia wykresu z osią $\frac{\Delta G_a^{sp}}{AN}$ obliczenie stałej K_b. Stosunek $\frac{K_b}{K_a}$ pozwala na określenie charakteru powierzchni badanego materiału.

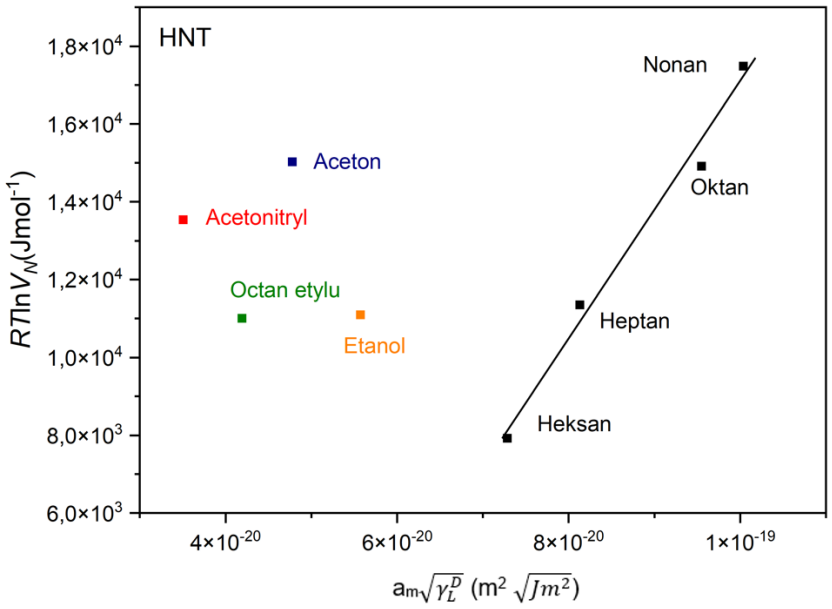
- gdy $\frac{K_b}{K_a} > 1$ powierzchnia adsorbentu ma charakter zasadowy (wykazuje silniejsze właściwości donorowe niż akceptorowe),
- gdy $\frac{K_b}{K_a} < 1$ powierzchnia adsorbentu ma charakter kwasowy (wykazuje silniejsze właściwości akceptorowe niż donorowe),
- gdy $\frac{K_b}{K_a} \approx 1$ powierzchnia ma charakter amfoteryczny (właściwości akceptorowe i donorowe wykazują porównywalną siłę oddziaływania) [180].

Pomiary parametrów adsorpcyjnych kompozytów węglowo-mineralnych wykonano z użyciem inwersyjnego chromatografu gazowego Surface Energy Analyzer (IGC-SEA) of Surface Measurement Systems Ltd. (Alperton, UK) z oprogramowaniem Cirrus Plus i z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Każdy badany materiał był odizolowany po obu stronach watą szklaną o wysokości ok. 2 cm i zastosowano kolumny o średnicy wewnętrznej 4 mm. Masa adsorbentów wynosiła od 18 do 71 mg dla minerałów i adsorbentów. Przed rozpoczęciem i zakończeniem serii dozowań n-alkanów oraz substancji polarnych na kolumnę dozowano metan jako substancję kalibracyjną. Pomiary prowadzono w temperaturze 140°C, funkcję gazu nośnego pełnił hel (20 cm^3/min). Jako adsorbaty zostały wykorzystane n-alkany (heksan, heptan, oktan i nonan) oraz substancje polarne – acetonitryl, octan etylu, etanol i aceton.

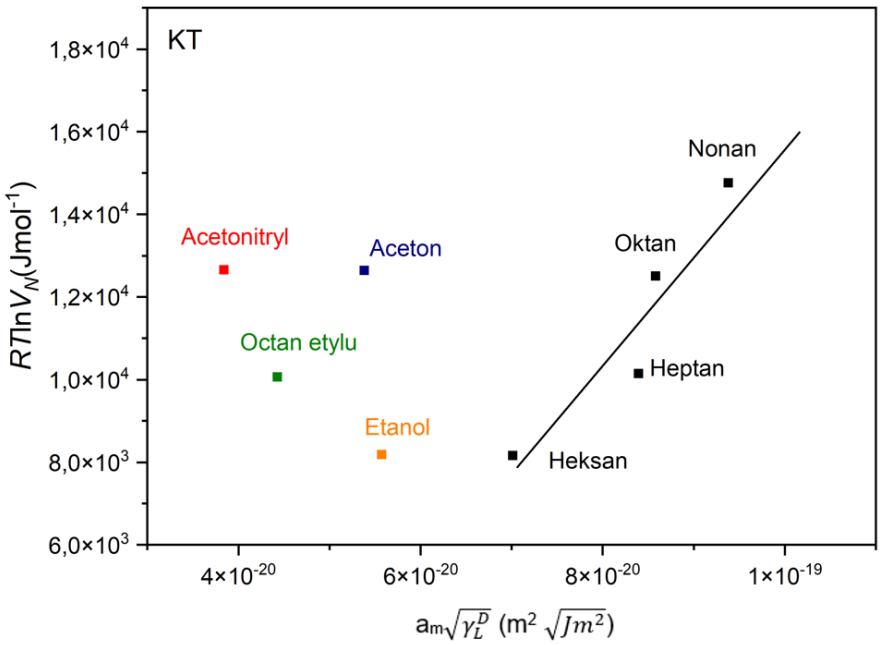
Na rysunkach 7.25.-7.35. przedstawiono zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ dla badanych materiałów wyznaczonych metodą Schultza.



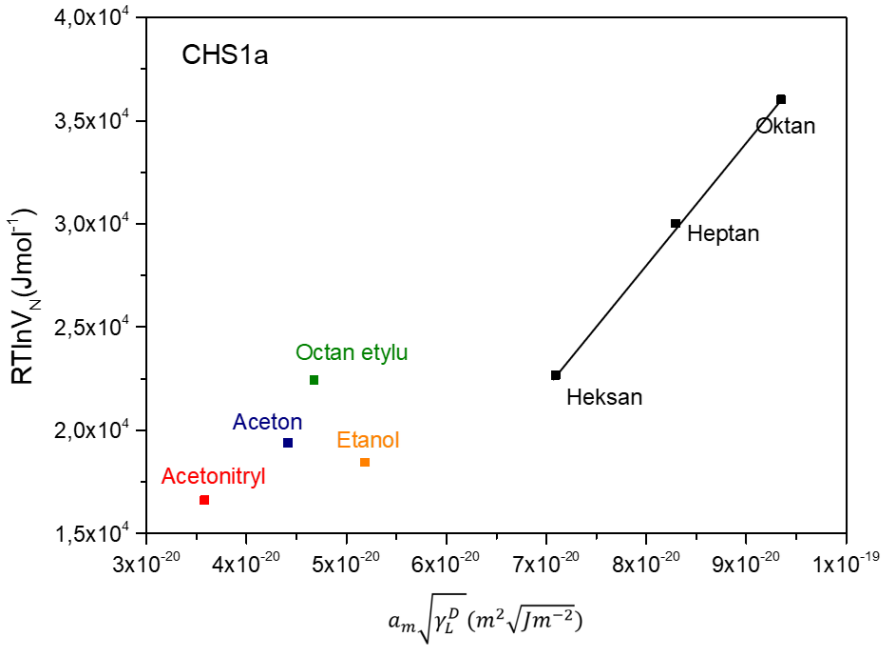
Rys. 7.25. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla HS.



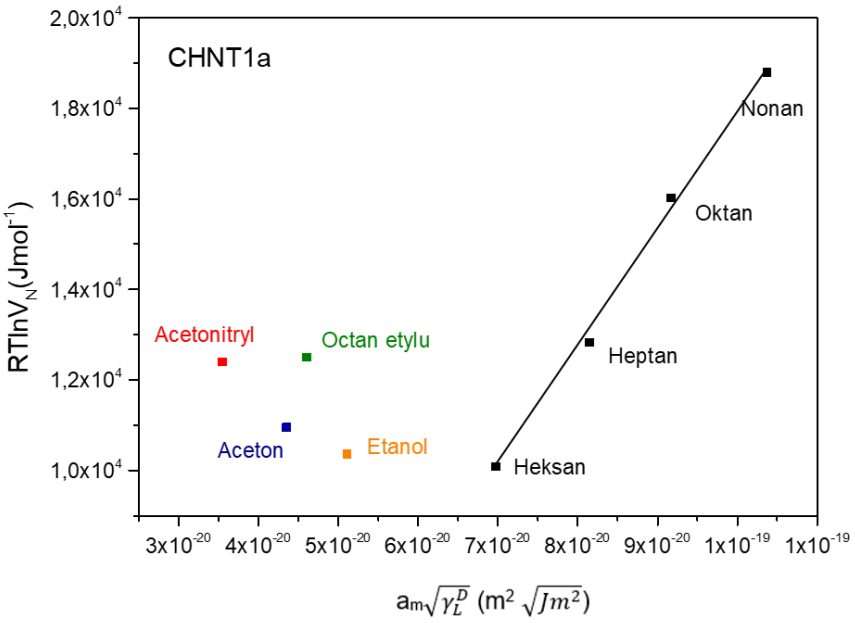
Rys. 7.26. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla HNT.



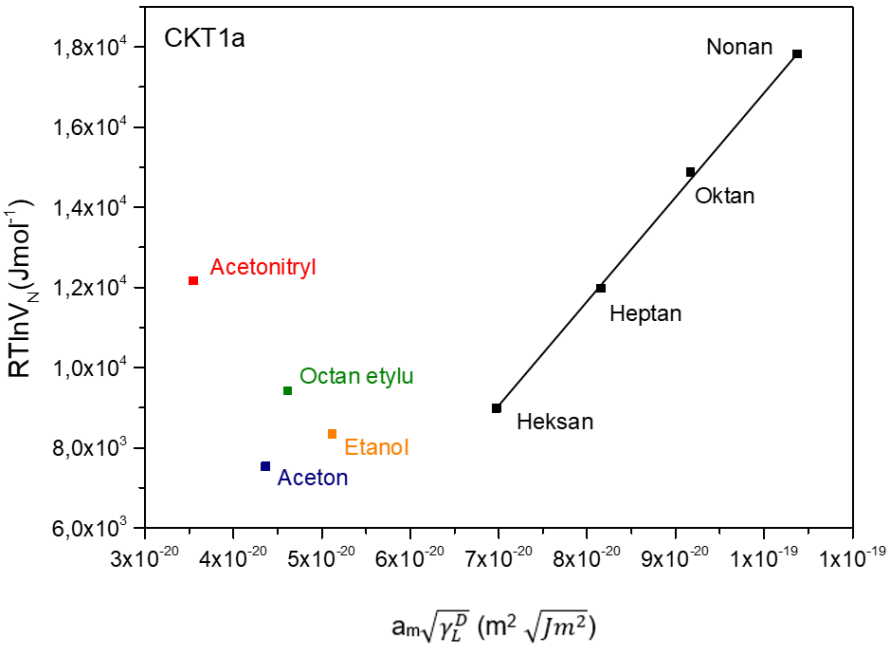
Rys. 7.27. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla KT.



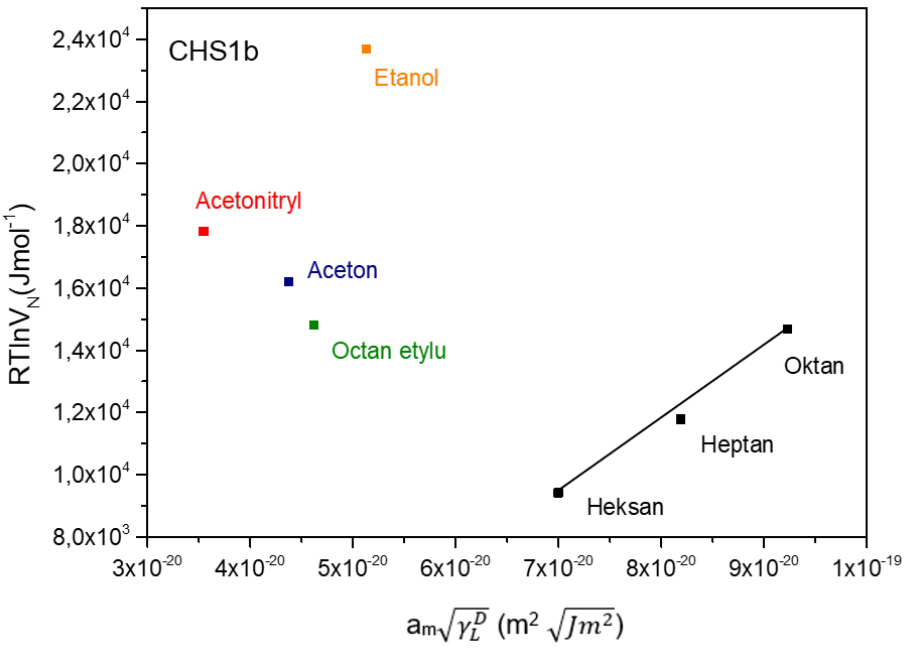
Rys. 7.28. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CHS1a.



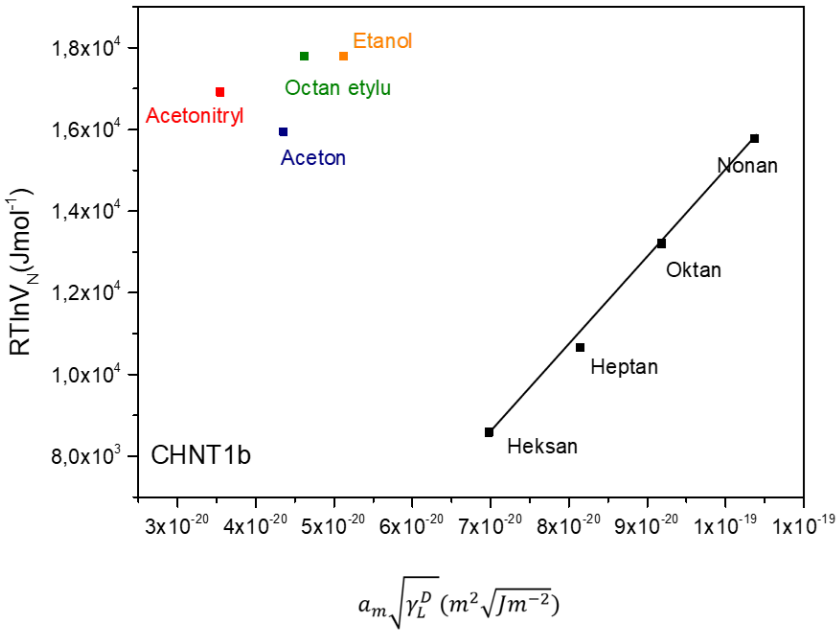
Rys. 7.29. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CHNT1a.



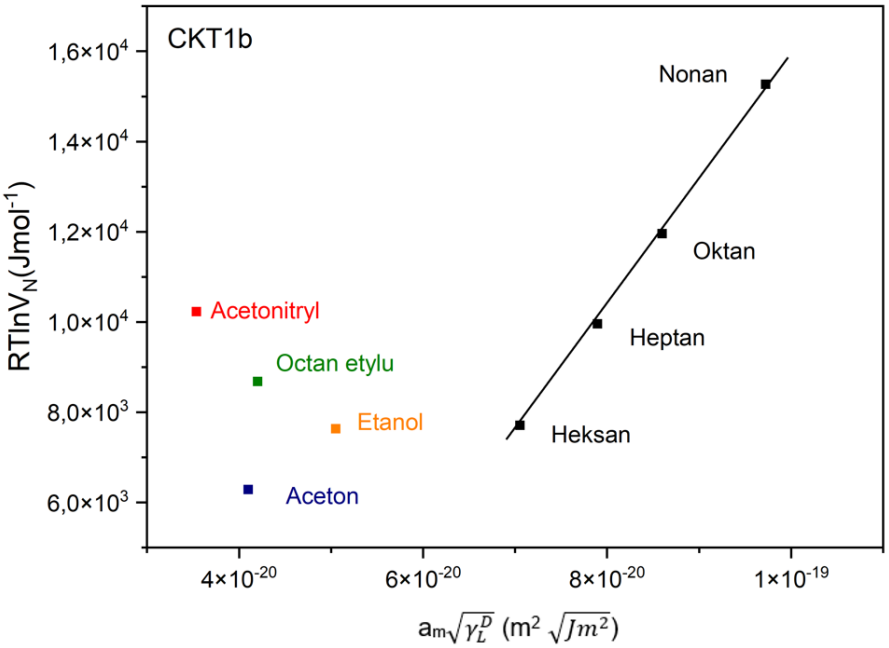
Rys. 7.30. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CKT1a.



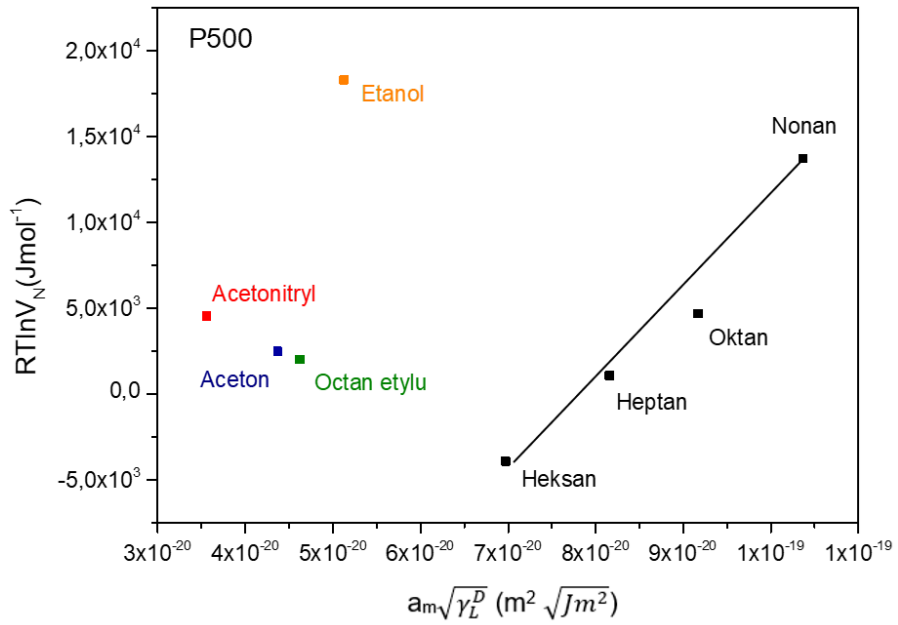
Rys. 7.31. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CHS1b.



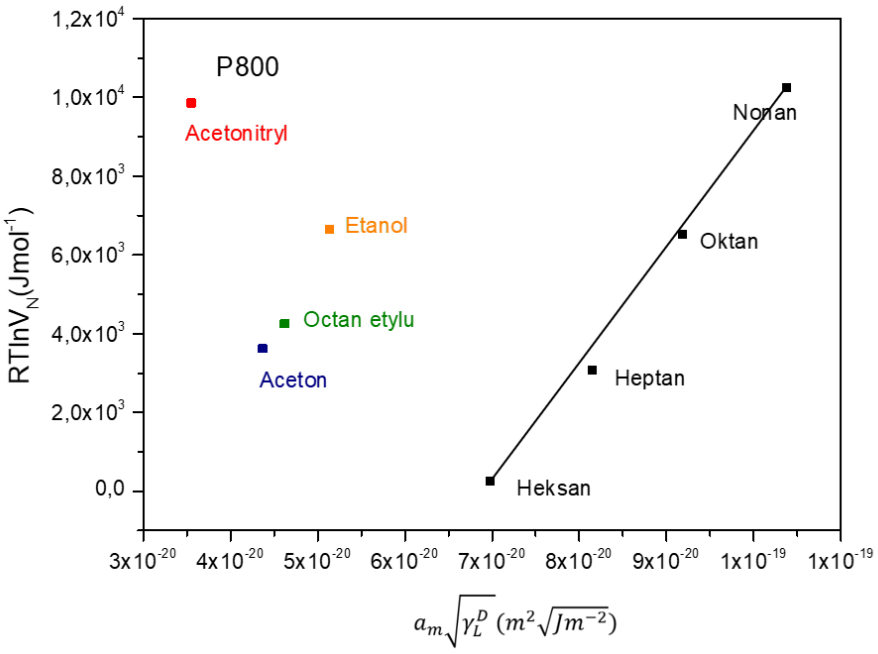
Rys. 7.32. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CHNT1b.



Rys. 7.33. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla CKT1b.



Rys. 7.34. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla P500.



Rys. 7.35. Wykres zależności RT· ln (V_N) od $a_m \cdot \sqrt{\gamma_L^D}$ (metoda Schultza) dla P800.

Tab. 7.13. Właściwości energii powierzchni kompozytów węglowo-mineralnych, spirolizowanych odpadów owocowych i minerałów.

Adsorbent	Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej $\boldsymbol{\gamma_s^d}$ (mJ/m^2)	Składowa specyficzna energii adsorpcji $\Delta \boldsymbol{G_a^{sp}}$ (kJ/mol)			
		Aceton	Acetonitryl	Octan etylu	Etanol
HS	62,9	16,22	17,20	13,25	11,99
HNT	42,4	14,33	15,75	10,86	9,24
KT	28,4	4,15	7,22	5,85	4,14
CHS1a	252,2	12,40	14,62	13,95	6,91
CHNT1a	46,8	7,79	11,33	8,66	5,19
CKT1a	46,9	5,36	12,14	6,62	4,21
CHS1b	38,7	13,14	16,70	11,18	18,82
CHNT1b	35,3	13,92	16,84	15,33	14,16
CKT1b	32,5	4,88	9,29	5,41	4,05
P500	174,2	20,31	26,50	18,59	32,19
P800	61,4	11,52	20,24	11,36	12,27

Tab. 7.14. Właściwości kwasowo-zasadowe adsorbentów.

Adsorbent	K_a	K_b	K_a/K_b
HS	0,179	0,170	1,05
HNT	0,211	0,222	0,95
KT	0,251	0,418	0,60
CHS1a	0,177	0,126	1,40
CHNT1a	0,116	0,035	3,29
CKT1a	0,398	1,029	0,38
CHS1b	0,200	0,085	2,34
CHNT1b	0,093	0,101	0,91
CKT1b	0,281	0,401	0,70
P500	0,2162	0,5039	0,43
P800	0,1828	0,0476	3,84

W tabeli 7.13. zestawiono wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_s^d, a w tabeli 7.14. właściwości kwasowo-zasadowe badanych materiałów. Największą wartość γ_s^d otrzymano dla kompozytu węglowo-haloizytowego CHS1a, która wynosiła 252,2 mJ/m^2, a najmniejszą dla kaolinitu 28,4 mJ/m^2. Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej rosną w szeregu KT < CKT1b < CHNT1b < CHS1b < HNT < CHNT1a < CKT1a < HS < CHS1a. Wartość stosunku K_a/K_b dla minerałów i kompozytów mieści się w zakresie od 0,38 do 3,59 i rośnie w kierunku: CKT1a < KT < CKT1b < CHNT1b < HNT < HS < CHS1a < CHS1b < CHNT1a. Owoce poddane pirolizie w 500ºC charakteryzują się zasadową powierzchnią, natomiast w 800ºC – kwasową powierzchnią.

Tab. 7.15. Wyznaczone stałe Henry'ego KH adsorpcji adsorbatów polarnych i niepolarnych

Adsorbent	$K_{Hheksan}$ (µmol/(g·Pa))	$K_{Hheptan}$ (µmol/(g·Pa))	K_{Hoktan} (µmol/(g·Pa))	K_{Hnonan} (µmol/(g·Pa))	$K_{Hacetonitryl}$ (µmol/(g·Pa))	$K_{Hetanol}$ (µmol/(g·Pa))	$K_{Haceton}$ (µmol/(g·Pa))	$K_{Hoctan\ etylu}$ (µmol/(g·Pa))
HS	0,0061	0,0257	0,0396	0,0557	0,0209	0,0187	0,0261	0,0253
HNT	0,0359	0,0817	0,1856	0,4398	0,0816	0,0221	0,0820	0,1130
KT	0,0029	0,0122	0,0015	0,0018	0,0623	0,0012	0,0201	0,0032
CHS1a	0,1490	1,0495	4,1620	-	0,0273	0,0461	0,0489	0,1742
CHNT1a	0,0052	0,0110	0,0249	0,0596	0,0084	0,0055	0,0037	0,0051
CKT1a	0,0051	0,0106	0,0249	0,0542	0,0111	0,0031	0,0031	0,0057
CHS1b	0,0048	0,0097	0,0226	-	0,0601	0,1148	0,0453	0,0653
CHNT1b	0,0030	0,0056	0,0125	0,0275	0,0345	0,0636	0,0252	0,0438
CKT1b	0,0022	0,0089	0,0193	0,0417	0,0075	0,0024	0,0027	0,0042
P500	0,0001	0,0004	0,0011	0,0021	0,0033	0,0221	0,0006	0,0005
P800	0,0003	0,0009	0,0043	0,0151	0,1071	0,0137	0,0013	0,0022

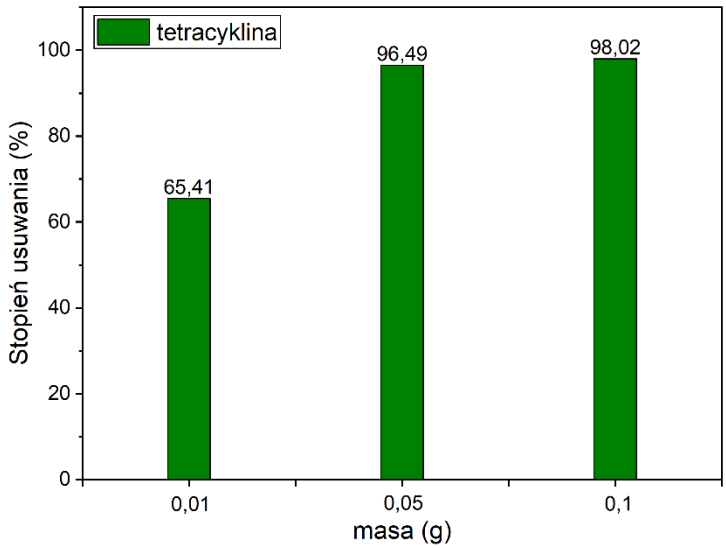
Wyznaczone wartości stałych Henry'ego (tabela 7.15.) w przypadku n-alkanów rosną wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki. Sugeruje to, że na powierzchni badanych adsorbentów

mineralno-węglowych i poddanych pirolizie owocach cząsteczki o większych rozmiarach łatwiej ulegają adsorpcji. W przypadku związków polarnych wartości te układają się w sposób przypadkowy i nie jest możliwe znalezienie zależności.

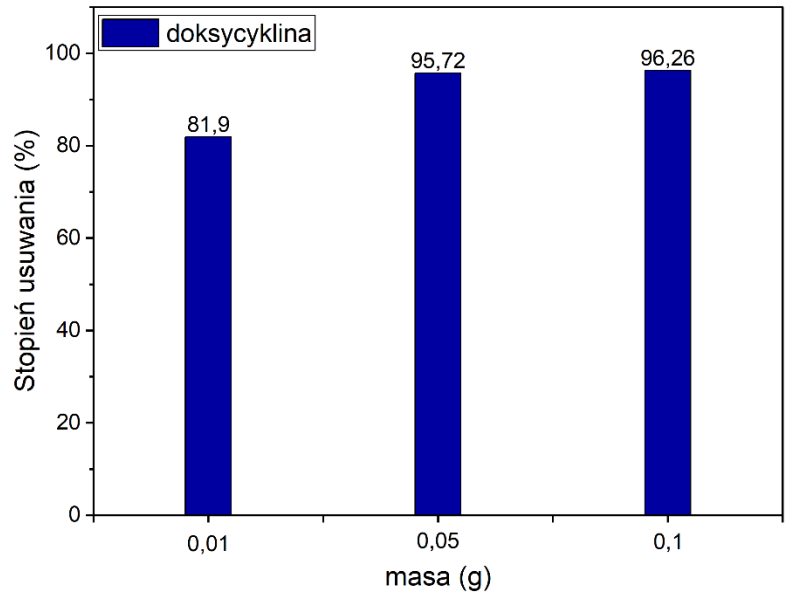
8. Badania adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody

8.1. Wpływ masy adsorbentu na proces adsorpcji

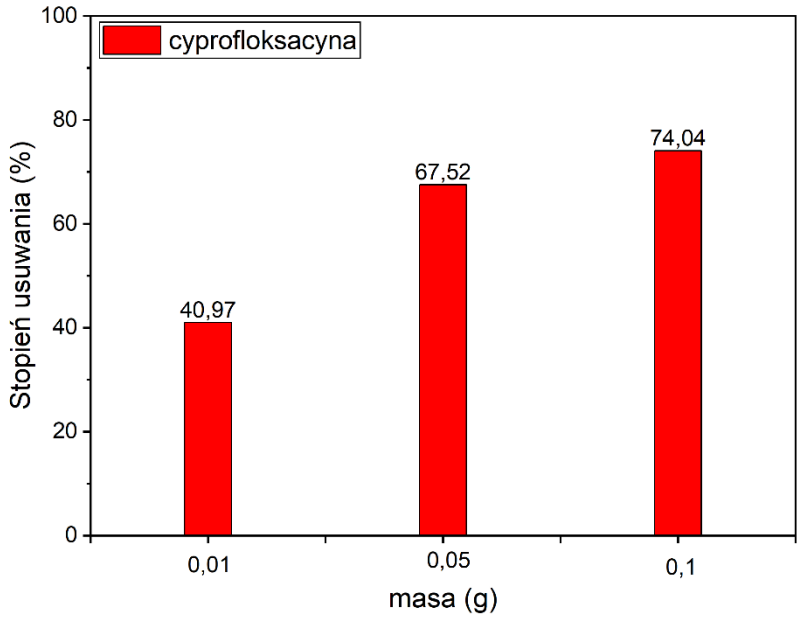
Na rysunkach 8.1.-8.4. przedstawiono wyniki dotyczące wpływu masy adsorbentu CHS1a na stopień usuwania antybiotyków. Wzrost masy adsorbentu powodował zwiększanie stopnia usuwania wszystkich badanych antybiotyków. Największe powinowactwo do powierzchni kompozytu węglowo-haloizytowego wykazywała tetracyklina, a najmniejsze sulfametoksazol, co można powiązać z ich odmienną budową chemiczną. Największy wzrost w wartości stopnia usuwania antybiotyku obserwuje się przy zwiększeniu masy z 0,01 g na 0,05 g w przypadku tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny oraz z 0,05 g na 0,1 g dla sulfametoksazolu. Dalsze zwiększanie masy prowadziło do uzyskania wartości stopnia usuwania na zbliżonym poziomie.



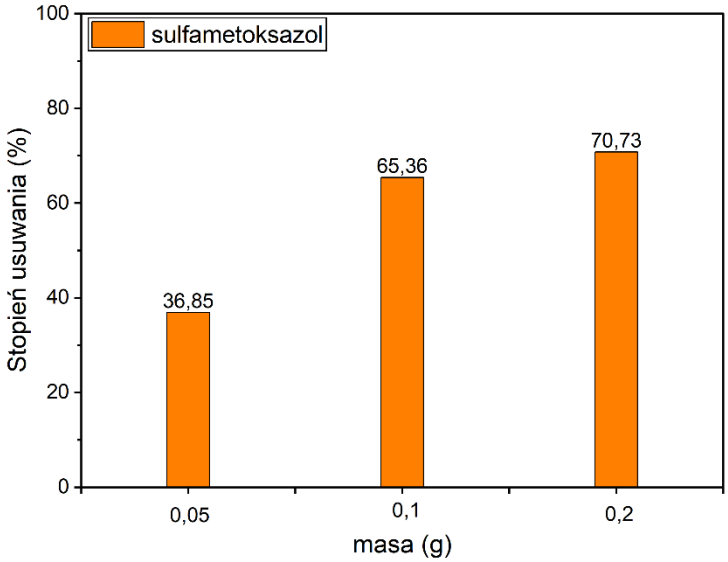
Rys. 8.1. Zależność stopnia usuwania tetracykliny od masy adsorbentu CHS1a (stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 8.2. Zależność stopnia usuwania doksycykliny od masy adsorbentu CHS1a (stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 8.3. Zależność stopnia usuwania cyprofloksacyny od masy adsorbentu CHS1a (stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).



Rys. 8.4. Zależność stopnia usuwania sulfametoksazolu od masy adsorbentu CHS1a (stężenie początkowe roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25°C, objętość próbki: 50 cm^3).

8.2. Wpływ początkowego pH na proces adsorpcji

Specjacja kwasowo-zasadowa antybiotyku zależy od pH roztworu. Dlatego ważnym etapem było zbadanie adsorpcji tych związków w zależności od początkowego pH roztworu. W celu doboru pH do badań przeprowadzono badania rozkładu poszczególnych form antybiotyków, w zależności od odczynu roztworu. Krzywe specjacyjne dla badanych antybiotyków wyznaczono z użyciem programu Microsoft Excel i OriginLab. Do badań roztwory antybiotyków doprowadzano do takiej wartości pH, w którym dominowała jedna forma związku. Odpowiednie pH roztworów początkowych przygotowywano z wykorzystaniem roztworów HCl (0,05 M HCl, 0,1 M HCl i 1M HCl) i roztworów NaOH (0,1M NaOH i 1M NaOH). Rozkład form antybiotyków został obliczony za pomocą poniższych równań:

Dla tetracykliny i doksycykliny:

$$\delta_1 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}\cdot[H^+]^2 + K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot[H^+]\ K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot K_{a3}} \qquad (8.1)$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a1}\cdot[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}\cdot[H^+]^2 + K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot[H^+]\ K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot K_{a3}} \tag{8.2}$$

$$\delta_3 = \frac{K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}\cdot[H^+]^2 + K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot[H^+]\ K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot K_{a3}} \tag{8.3}$$

$$\delta_4 = \frac{K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}\cdot[H^+]^2 + K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot[H^+]\ K_{a1}\cdot K_{a2}\cdot K_{a3}} \tag{8.4}$$

Dla cyprofloksacyny i sulfametoksazolu:

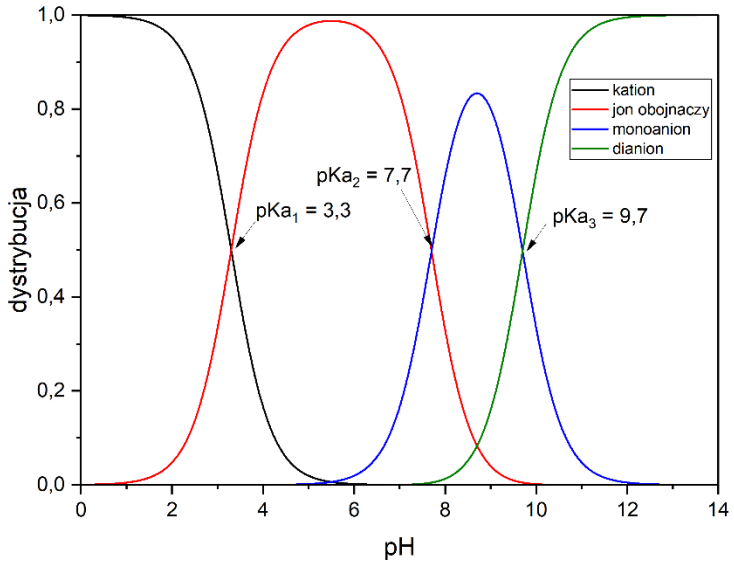
$$\delta_1 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}\cdot[H^+] + K_{a1}\cdot K_{a2}} \tag{8.5}$$

$$\delta_2 = \frac{K_{a1}\cdot[H^+]}{[H]^2 + K_{a1}\cdot[H^+] + K_{a1}\cdot K_{a2}} \tag{8.6}$$

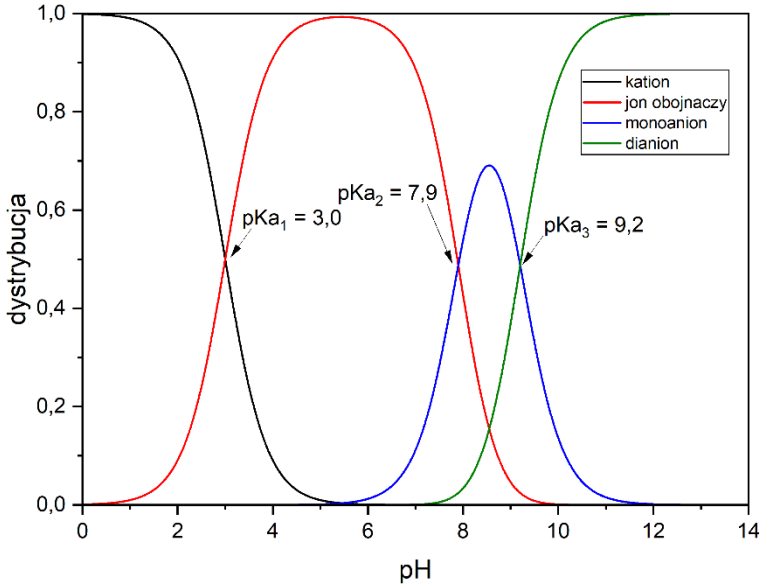
$$\delta_3 = \frac{K_{a1}\cdot K_{a2}}{[H]^2 + K_{a1}\cdot[H^+] + K_{a1}\cdot K_{a2}} \tag{8.7}$$

gdzie:

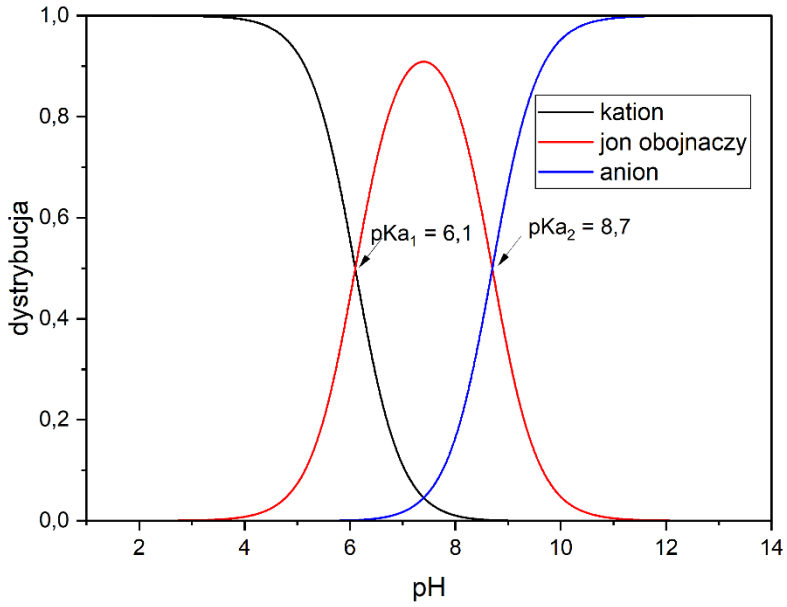
δ_1, δ_2, δ_3 i δ_4 to frakcje form antybiotyków (odpowiednio: kationu, jonu obojnaczego/formy obojętnej, anionu i dianionu).



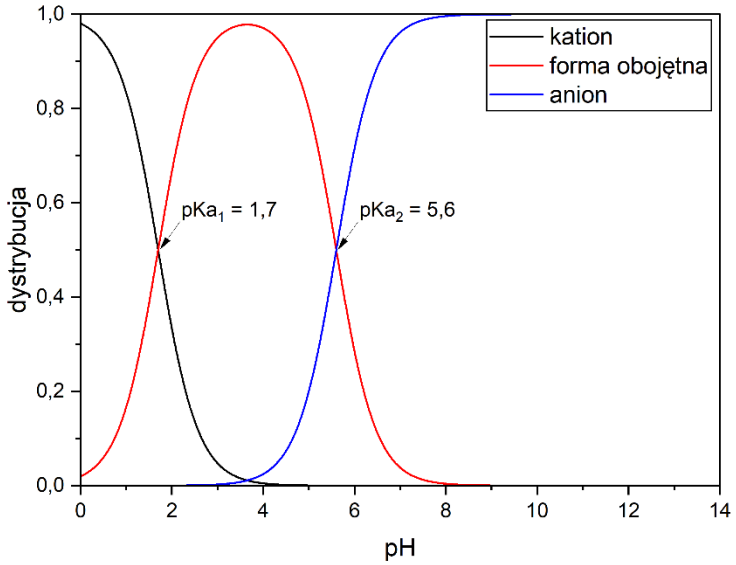
Rys. 8.5. Udział form tetracykliny w zależności od pH roztworu [44].



Rys. 8.6. Udział form doksycykliny w zależności od pH roztworu [44].

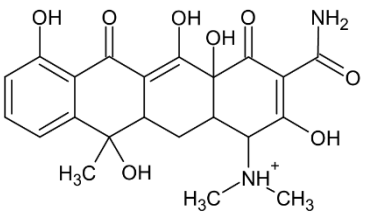


Rys. 8.7. Udział form cyprofloksacyny w zależności od pH roztworu [132].

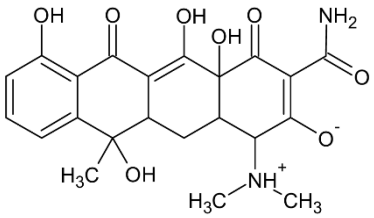


Rys. 8.8. Udział form sulfametoksazolu w zależności od pH roztworu [63].

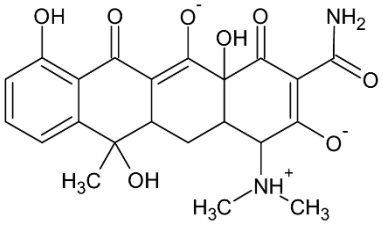
Tetracykliny mają właściwości amfoteryczne i charakteryzują je trzy wartości pK_a, co pozwala im występować w czterech różnych formach (rys. 8.9. i rys. 8.10.). Charakterystyczne właściwości tetracyklin wynikają z obecności grupy acyloaminowej ($CONH_2$ deprotonowanej przy pH > 3,3), fenolowej grupy hydroksylowej (C-OH deprotonowanej przy pH > 7,7), grupy dimetyloaminowej ($(N(CH_3)_2)$ deprotonowanej przy pH > 9,6) oraz układu sprzężonych wiązań podwójnych keto-enolowych [117,181,182]. Tetracykliny są stosunkowo stabilne w środowisku kwasowym, natomiast w środowisku zasadowym stają się mniej trwałe [49], w związku z tym badania prowadzono przy pH< 9. W warunkach typowych dla środowiska wodnego dominującą formą tetracyklin jest postać jonu obojnaczego [183].



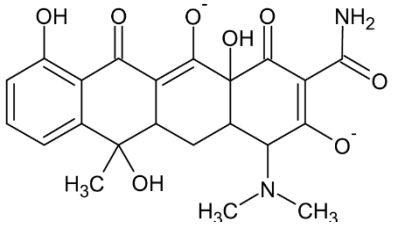
pH < 3,3



3,3 < pH < 7,7

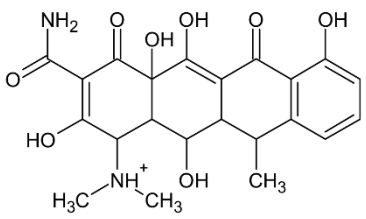


7,7 < pH < 9,7

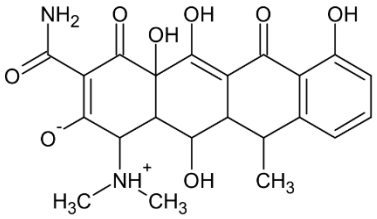


pH > 9,7

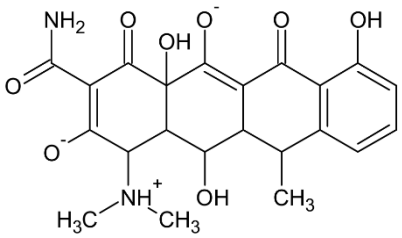
Rys. 8.9. Formy tetracykliny w zależności od pH roztworu [44].



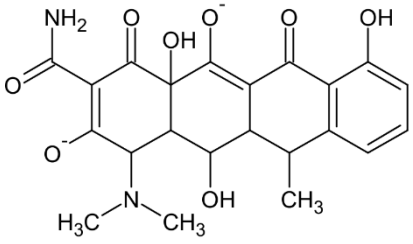
pH < 3,0



3,0 < pH < 7,9

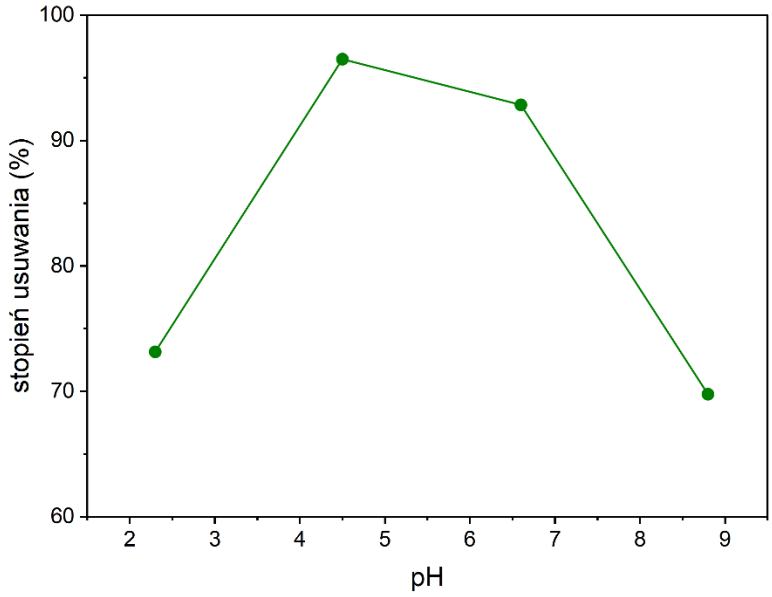


7,9 < pH < 9,2

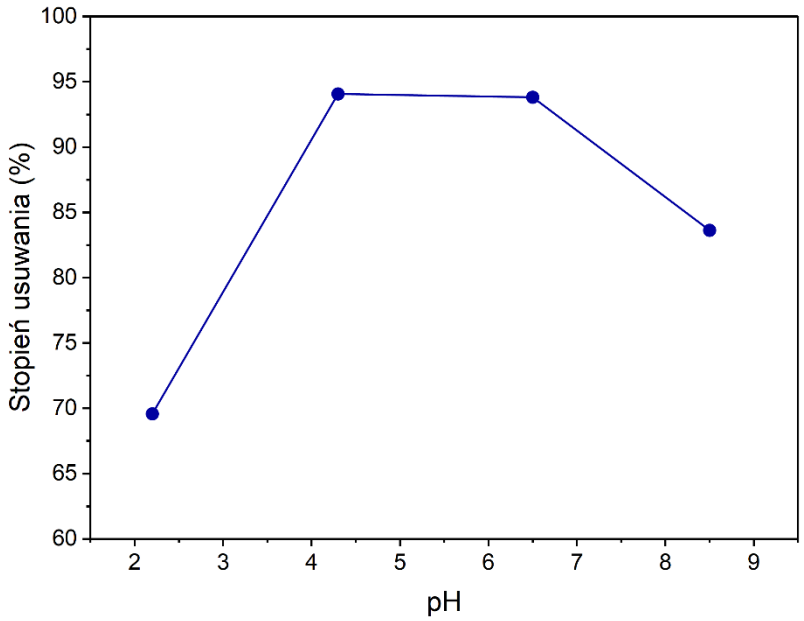


pH > 9,2

Rys. 8.10. Formy doksycykliny w zależności od pH [44].



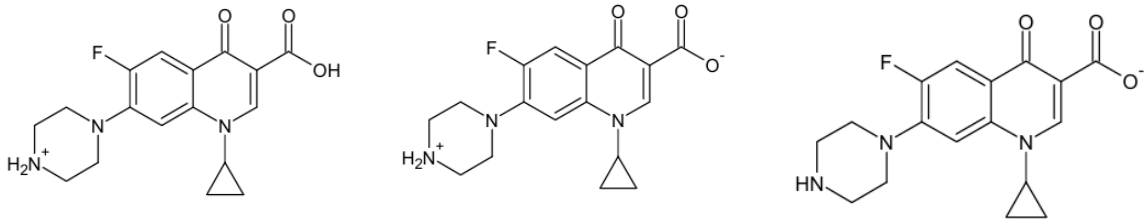
Rys. 8.11. Zależność stopnia usuwania tetracykliny od początkowego pH roztworu (masa CHS1a: 0,05 g, stężenie roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25ºC, objętość próbki 50 cm^3).



Rys. 8.12. Zależność stopnia usuwania doksycykliny od początkowego pH roztworu (masa CHS1a: 0,05 g, stężenie roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25ºC, objętość próbki 50 cm^3).

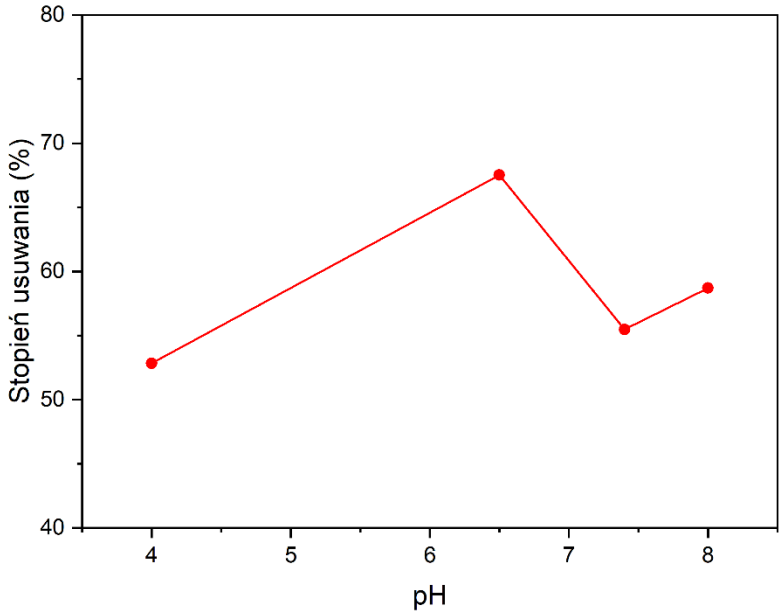
Na rysunku 8.11. i 8.12. przedstawiono zależność stopnia usuwania tetracykliny i doksycykliny od początkowego pH roztworu. Największe wartości stopnia usuwania 93-96% uzyskano, gdy w roztworze dominowała forma jonu obojnaczego tetracykliny i doksycykliny. Kiedy w roztworze udział formy kationowej tetracykliny i doksycykliny wynosił odpowiednio 91% i 86% efektywność procesu adsorpcji spadała od ok. 19% do 25%. W przypadku dominowania formy monoanionu (83% monoanionu tetracykliny i 69% monoanionu doksycykliny w roztworze) stopień usuwania również się zmniejszał od ok. 10% do 27%. Może to być związane z elektrostatycznym odpychaniem takich samych ładunków (pH_{pzc} kompozytu CHS1a wynosi 6,45). Obecne w tetracyklinie i doksycyklinie grupy fenolowe, aminowe, hydroksylowe i enonowe mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni kompozytu [184]. Mechanizm adsorpcji może również obejmować oddziaływania π-π pomiędzy antybiotykiem a powierzchnią kompozytu [140,185,186].

Cyprofloksacyna zawiera drugorzędową grupę alkiloaminową, dwie trzeciorzędowe grupy arylowe aminowe i grupę karboksylową. W zależności od pH roztworu występuje w różnych formach: jako kation przy pH <6,1, w zakresie pH 6,1-8,7 ulega deprotonowaniu grupa karboksylowa i cyprofloksacyna występuje w postaci jonu obojnaczego, a przy pH>8,7 deprotonowaniu ulega drugorzędowa amina w pierścieniu piperyzonowym prowadząc do powstania anionu (rys. 8.13.). Neutralna forma cyprofloksacyny występuje przy pH 7,4 i stanowi zaledwie 1% [187,188].



pH < 6,1 6,1 < pH <8,7 pH > 8,7

Rys. 8.13. Formy cyprofloksacyny w zależności od pH [132,186].

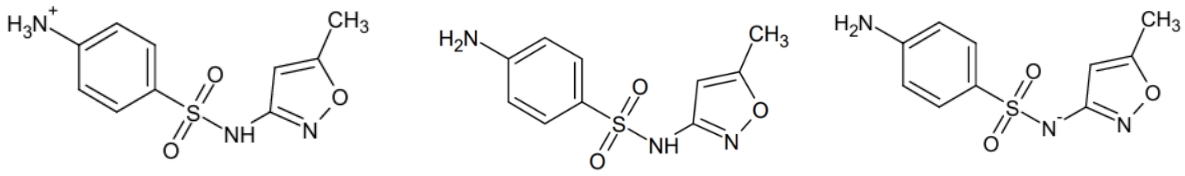


Rys. 8.14. Zależność stopnia usuwania cyprofloksacyny od początkowego pH roztworu (masa CHS1a: 0,05 g, stężenie roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25ºC, objętość próbki 50 cm^3).

Na rysunku 8.14. przedstawiono zależność stopnia usuwania cyprofloksacyny od początkowego pH roztworu. Dla cyprofloksacyny zbadano oddziaływania między kompozytem CHS1a a jonem obojnaczym i formą kationową cyprofloksacyny, z wyjątkiem formy anionowej ze względu na jej niską trwałość w silnie zasadowym pH. Kiedy w roztworze dominowała forma kationowa (99% udział w specjacji) stopień usuwania miał najniższą wartość 52,84%. Może to być związane z elektrostatycznym odpychaniem takich samych ładunków, jak wspomniano wcześniej pH punktu zerowego ładunku dla CHS1a wynosi 6,45. Największą wartość stopnia usuwania (67,52%) uzyskano kiedy w roztworze udział jonu obojnaczego wynosił 71%. Większy udział jonu obojnaczego (do 90%) prowadził do niewielkiego zmniejszenia efektywności adsorpcji. Mechanizm adsorpcji cyprofloksacyny może obejmować oddziaływania π-π pomiędzy antybiotykiem a powierzchnią kompozytu, a także mogą występować silne oddziaływania hydrofobowe [140,185,186,189,190].

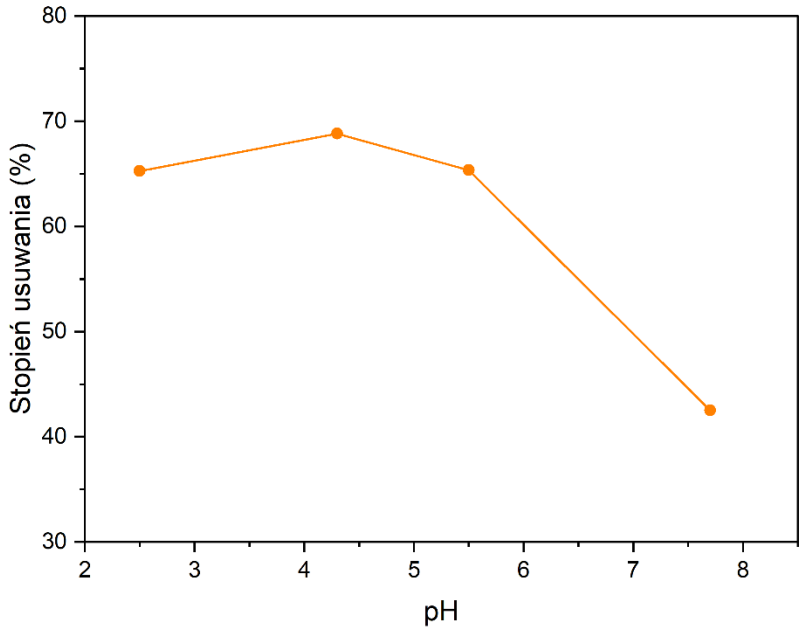
Sulfonamidy charakteryzują dwie wartości pK_a. Posiadają dwie ulegające jonizacji grupy funkcyjne: aminową anilinową (protonowaną przy pH ok. 2-3) oraz ugrupowanie amidowe (deprotonowane przy pH 4,5-11). W zależności od pH występują w postaci kationu, formy obojętnej lub anionu. W równowadze tautomerycznej z obojętną formą pozostaje niewielka ilość formy obojnaczej, której udział w ogólnym rozmieszczeniu specjacji wynosi

mniej niż 0,2% [40,61,191]. Na rysunku 8.15. przedstawiono formy sulfametoksazolu w różnych zakresach pH. W roztworze o pH < 1,7 sulfametoksazol występuje jako kation, w zakresie pH od 1,7 do 5,6 występuje jako neutralna cząsteczka, a w pH > 5,6 jako anion [63,192].



pH < 1,7 1,7 < pH <5,6 pH > 5,6

Rys. 8.15. Formy sulfametoksazolu w zależności od pH [62,63]



Rys. 8.16. Zależność stopnia usuwania sulfametoksazolu od początkowego pH roztworu (masa CHS1a: 0,1 g, stężenie roztworu: 20 mg/dm^3, temp. 25ºC, objętość próbki 50 cm^3).

Na rysunku 8.16. przedstawiono zależność stopnia usuwania sulfametoksazolu od początkowego pH roztworu. W przypadku sulfametoksazolu zbadano oddziaływania między kompozytem CHS1a a neutralną i anionową formą, bez formy kationowej ze względu na jej

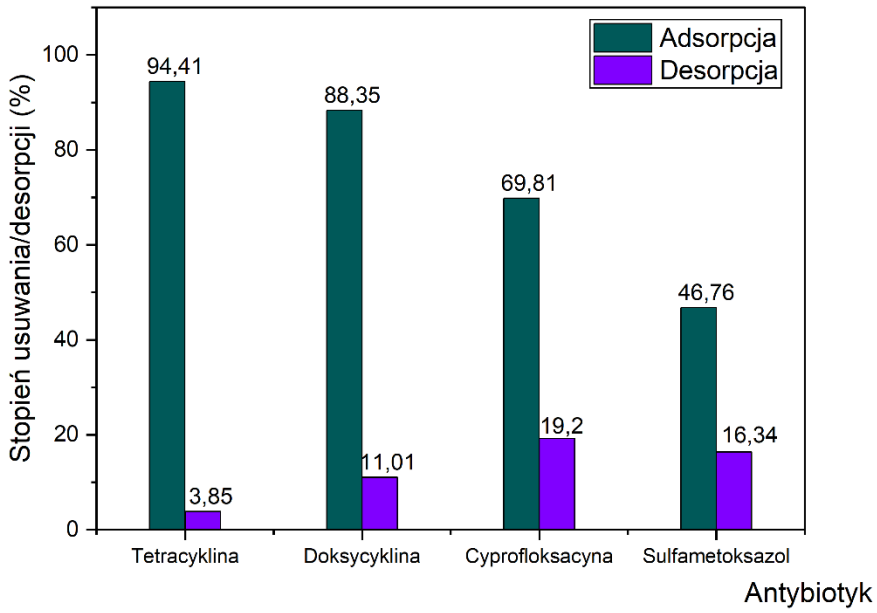
niską stabilność. W zakresie pH 2,5-5,5 dominuje forma jonu obojnaczego (56-95% udziału w specjacji) a uzyskane stopnie usuwania są na zbliżonym poziomie 65-69%. Spadek adsorpcji do 42,5% obserwuje się w przypadku dominowania formy anionowej (99% udziału w specjacji). Grupa aminowa w cząsteczce sulfametoksazolu może oddziaływać z grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen na powierzchni kompozytu, takimi jak grupy karbonylowe. Grupy hydroksylowe obecne na powierzchni CHS1a mogą tworzyć wiązania wodorowe z atomami tlenu i azotu w cząsteczce sulfametoksazolu. Ponadto w warunkach pH wyższego o ok. 2 jednostki niż pK_a, mogą występować silniejsze oddziaływania Lewisa typu kwas-zasada między zasadowymi grupami obecnymi w tym antybiotyku a aromatycznymi grupami hydroksylowymi na powierzchni węglowej [184]. Cząsteczka sulfametoksazolu jest silnym akceptorem π dzięki grupie aminowej i heteroaromatycznym pierścieniem azotowym. Adsorpcja sulfametoksazolu zależy w dużym stopniu od jego formy neutralnej, która sprzyja tworzeniu się oddziaływań hydrofobowych, oddziaływań π-π oraz wiązań wodorowych [193,194].

Stopień usuwania badanych antybiotyków zależy od początkowego pH roztworu. Pozostałe badania wpływu różnych czynników na proces adsorpcji prowadzono w warunkach pH, w których dominującymi formami antybiotyków były: jon obojnaczy dla tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny oraz forma obojętna dla sulfametoksazolu.

8.3. Desorpcja antybiotyków

Zbadano również desorpcję badanych antybiotyków z zastosowaniem wody dejonizowanej. (rys. 8.17.). W tym celu przygotowano roztwory antybiotyków o stężeniu 20 mg/dm^3 i 500 cm^3 roztworu badanego antybiotyku dodano do adsorbentu CHS1a (0,5 g dla tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny, 1 g dla sulfametoksazolu) i mieszano przez 24 godziny. Następnie adsorbent po adsorpcji wysuszono, zważono i dodano do niego 500 cm^3 wody dejonizowanej, po czym ponownie mieszano przez 24 godziny i ponownie zmierzono wartość absorbancji.

Wszystkie badane związki nie ulegają znaczącej desorpcji (<20%) co może oznaczać trwałe wiązanie się antybiotyku z powierzchnią adsorbentu. Tetracyklina i doksycyklina w największym stopniu ulegały adsorpcji i w najmniejszym stopniu ulegały desorpcji. Największy stopień desorpcji wykazywała cyprofloksacyna.



Rys. 8.17. Adsorpcja i desorpcja tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a wyrażona jako stopień usuwania i stopień desorpcji (%) (masa CHS1a: 0,5 g dla tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny i 1 g dla sulfametoksazolu, stężenie roztworu adsorbatu: 20 mg/dm^3, czas kontaktu: 24 h, temperatura: 25°C, objętość próbki: 500 cm^3).

8.4. Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych adsorbentów na adsorpcję tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu

Pomiary adsorpcji badanych antybiotyków na minerałach, pirolizowanych odpadach owocowych i kompozytach mineralno-węglowych wykazały, że:

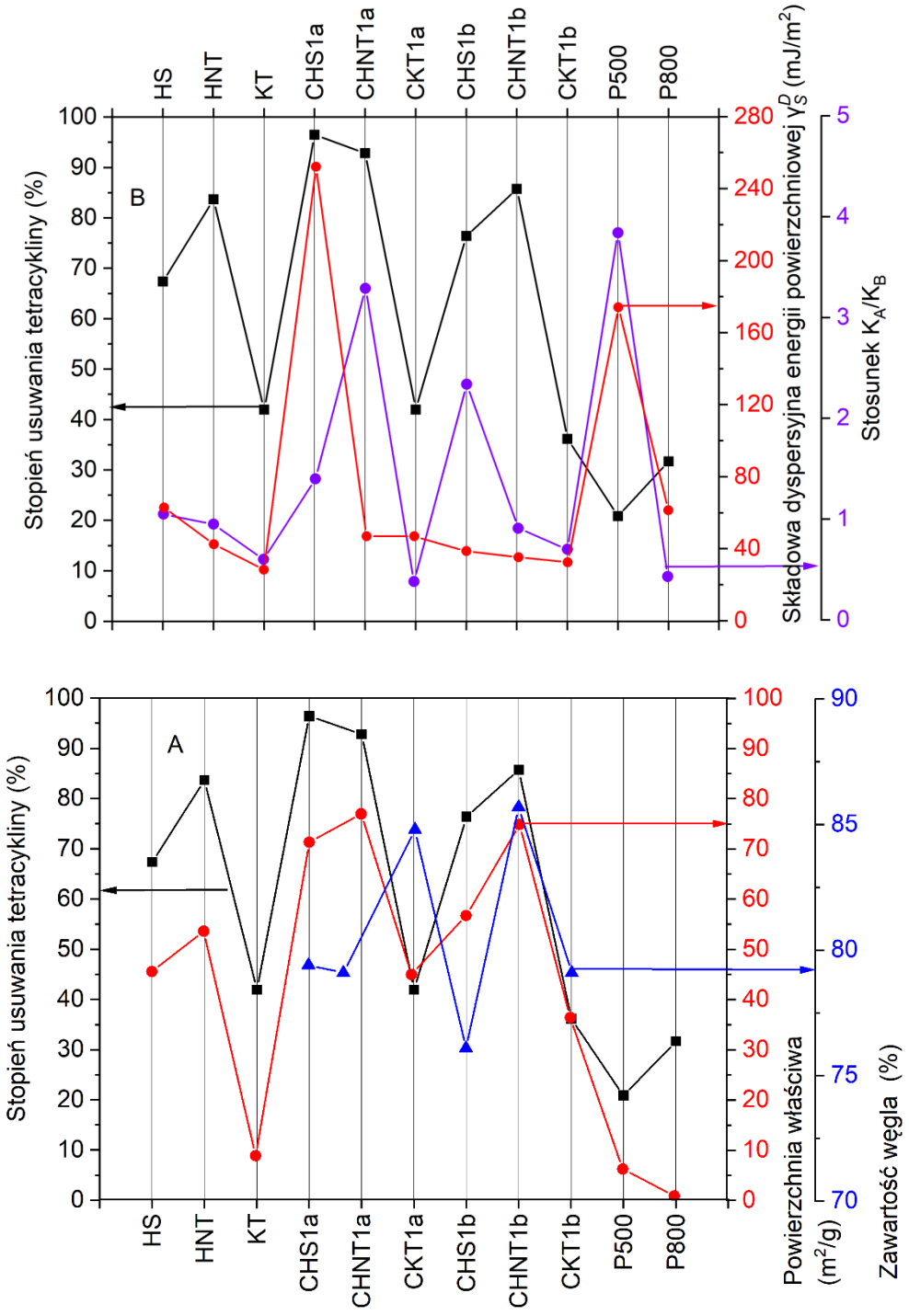
- stopień usuwania tetracykliny wzrastał od od 20,86% do 96,49% i zwiększał się w kierunku: P500 < P800 < CKT1b < KT < CKT1a < HS < CHS1b < HNT < CHNT1b < CHNT1a < CHS1a (Rozdział 6. rys. 6.1.),
- stopień usuwania doksycykliny wzrastał od 22,67% do 95,72% i zwiększał się w kierunku: P500 < KT < P800 < CKT1b < CKT1a < HS < CHNT1b < HNT < CHNT1a < CHS1b < CHS1a (Rozdział 6. rys. 6.2.),

- stopień usuwania cyprofloksacyny wzrastał od 11,81% do 67,5% i zwiększał się w kierunku: P800 < P500 < CKT1a < CKT1b < HNT < KT < CHS1b < CHNT1b < HS < CHNT1a < CHS1a (Rozdział 6. rys. 6.3.),
- stopień usuwania sulfametoksazolu wzrastał od 0,52% do 65,36% i zwiększał się w kierunku: P500 < P800 < HS < KT < CHS1b < HNT < CKT1b < CHNT1b < CKT1a < CHNT1a < CHS1a (Rozdział 6. rys. 6.4.).

Wartości powierzchni właściwej HS, HNT, KT, P500, P800 i kompozytów mineralno-węglowych mieściły się w zakresie 0,90 m^2/g do 77,01 m^2/g i zwiększały się w kierunku: P500 < P800 < KT < CKT1b < CKT1a < HS < HNT < CHS1a < CHNT1b < CHNT1a (Rozdział 7. tab. 7.1.).

Zawartość węgla w kompozytach mineralno-węglowych była na zbliżonym poziomie, mieściła się w zakresie 76,1% do 85,7% i zwiększała się w kierunku: CHNT1b < CHS1b < CKT1b < CHS1a < CHNT1a < CKT1a (Rozdział 7. tab. 7.2.).

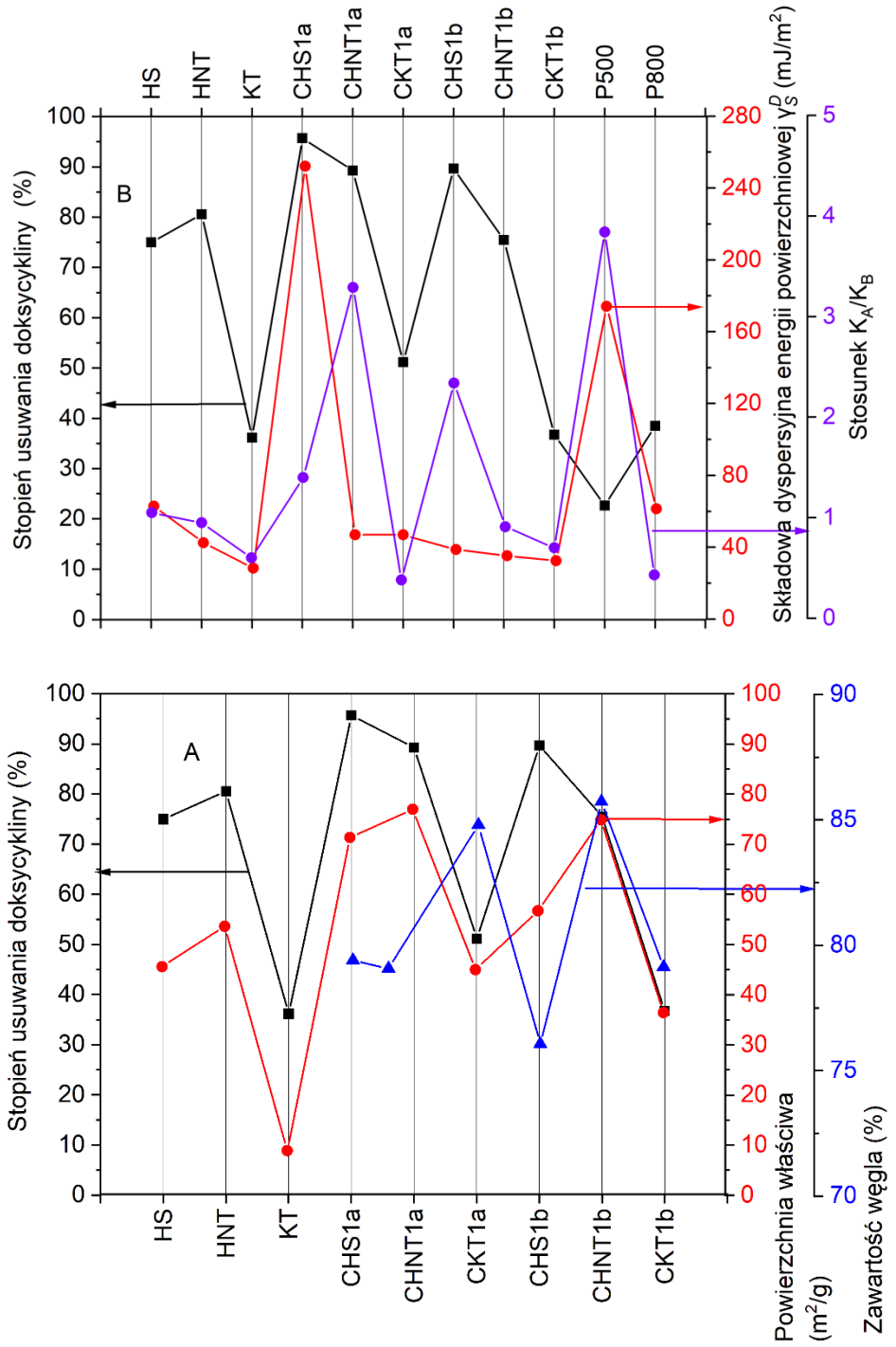
Przedstawiono zależności powierzchni właściwej, zawartości węgla, składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz stosunku K_a/K_b od stopnia usuwania tetracykliny (rys. 8.18.), doksycykliny (rys. 8.19.), cyprofloksacyny (rys. 8.20.) i sulfametoksazolu (rys. 8.21.). Na podstawie wartości powierzchni właściwej i zawartości węgla nie można określić zależności skuteczności usuwania badanych antybiotyków. Dla przykładu stopień usuwania cyprofloksacyny wynosił 67,5% dla CHS1a i 64,3% dla CHNT1a, pomimo niższej wartości powierzchni właściwej CHS1a (S_{BET} = 71,38 m^2/g) w porównaniu do CHNT1a (S_{BET} = 77,01 m^2/g). Zawartość węgla w tych kompozytach jest na zbliżonym poziomie, co sugeruje że nie mają one znaczącego wpływu na tę różnicę.



Rys. 8.18. Zależność stopnia usuwania tetracykliny przez minerały, pirolizowane odpady owocowe i kompozyty mineralno-węglowe od:

(A) – powierzchni właściwej i zawartości węgla po pirolizie,

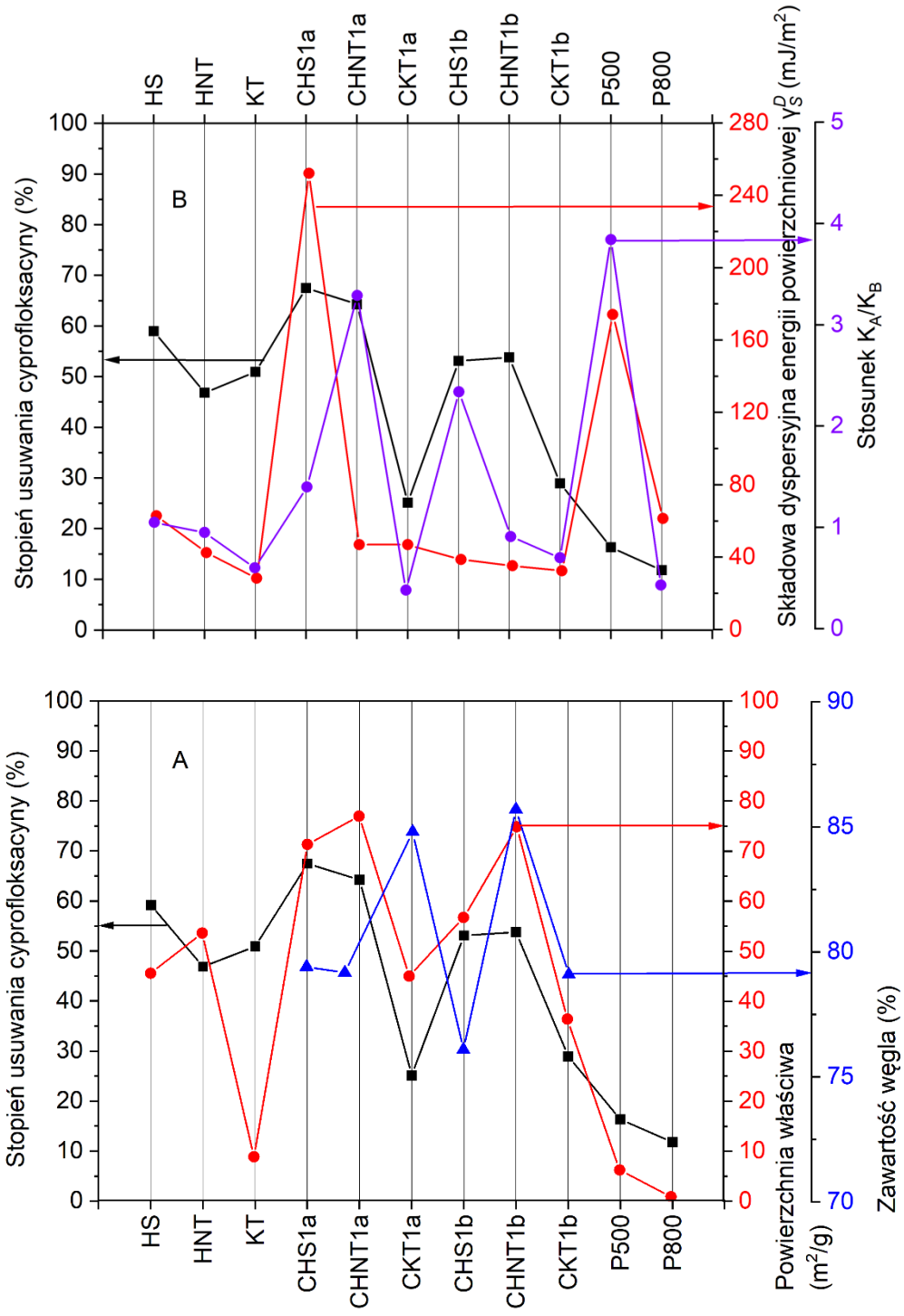
(B) – stosunku $\frac{K_a}{K_b}$ i składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_S^D.



Rys. 8.19. Zależność stopnia usuwania doksycykliny przez minerały, pirolizowane odpady owocowe i kompozyty mineralno-węglowe od:

(A) – powierzchni właściwej i zawartości węgla po pirolizie,

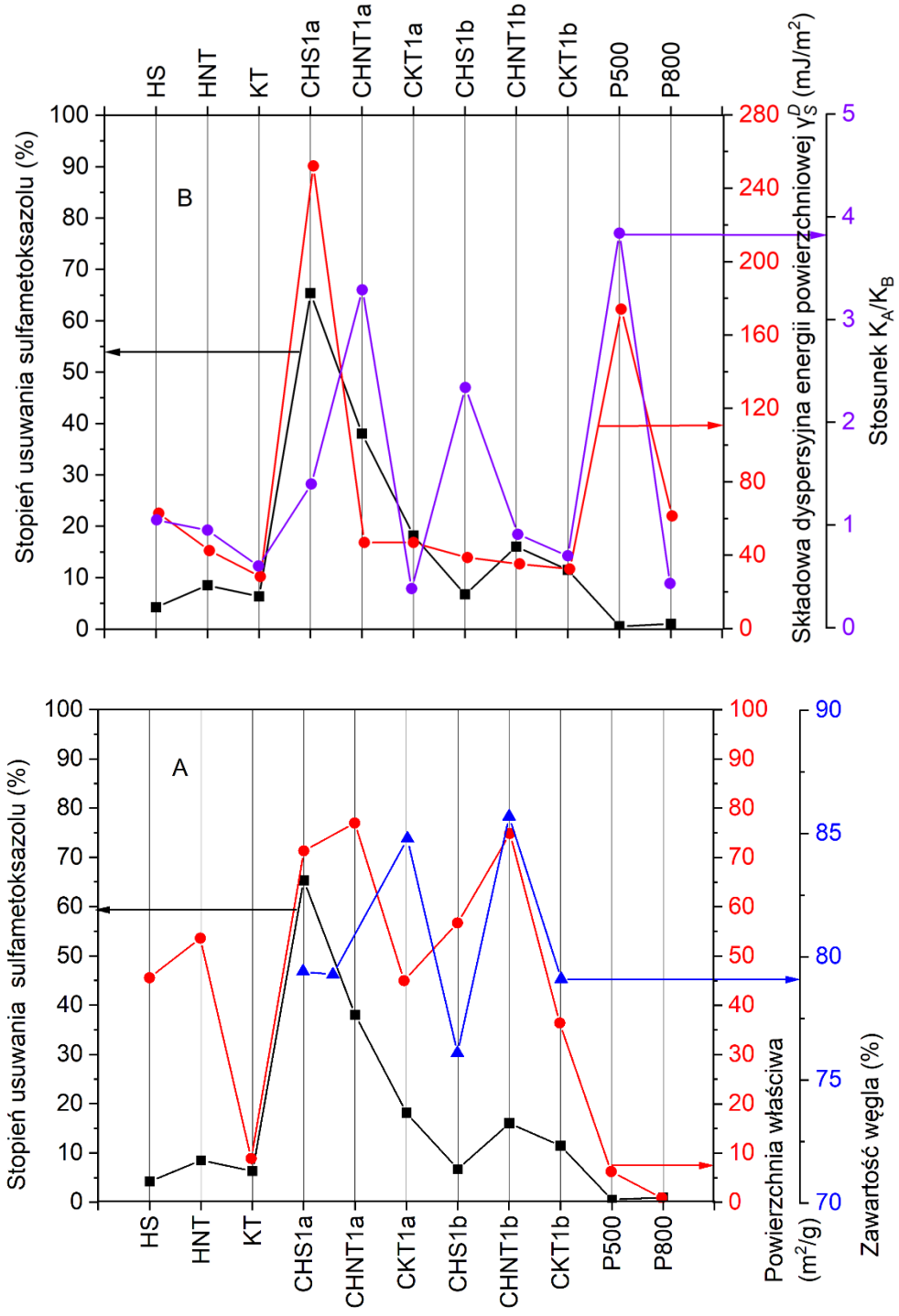
(B) – stosunku $\frac{K_a}{K_b}$ i składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_S^D.



Rys. 8.20. Zależność stopnia usuwania cyprofloksacyny przez minerały, pirolizowane odpady owocowe i kompozyty mineralno-węglowe od:

(A) – powierzchni właściwej i zawartości węgla po pirolizie,

(B) – stosunku $\frac{K_a}{K_b}$ i składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_S^D.



Rys. 8.21. Zależność stopnia usuwania sulfametoksazolu przez minerały, pirolizowane odpady owocowe i kompozyty mineralno-węglowe od:

(A) – powierzchni właściwej i zawartości węgla po pirolizie,

(B) – stosunku $\frac{K_a}{K_b}$ i składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej γ_S^D.

Prawdopodobne wyjaśnienie polega na różnicach termodynamicznych właściwościach powierzchni, w szczególności w energii swobodnej powierzchni i stosunku K_a/K_b. Właściwości te opisują termodynamiczną siłę adsorpcji oraz właściwości kwasowo-zasadowe. Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej minerałów, pirolizowanych odpadów owocowych i kompozytów mineralno-węglowych mieszczą się w zakresie od 28,4 do 252,2 mJ/m^2 i rosną w kierunku: KT < CKT1b < CHNT1b < CHS1b < HNT < CHNT1a < CKT1a < P800 < HS < P500 < CHS1a (Rozdział 7. tab. 7.13). Stosunek właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni (K_a/K_b) wahał się w zakresie od 0,43 do 3,84 i wzrastał w następującej kolejności: CKT1a < P800 < KT < CKT1b < CHNT1b < HNT < HS < CHS1a < CHS1b < CHNT1a < P500 (Rozdział 7. tab. 7.14.).

Zależność stopnia usuwania tetracykliny od powierzchni właściwej także jest niejednoznaczna. Rysunek pokazuje, że stwierdzono bezpośredni związek między stopniem usuwania tetracykliny przez minerały i kompozyty mineralno-węglowe, a powierzchnią właściwą dla HS, HNT, CHS1b i CKT1b. W dwóch przypadkach: CHS1a i CHNT1a nie zaobserwowano takiego związku. W przypadku CHS1a stopień usuwania wynosił 96,5%, natomiast dla CHNT1a wynosił 92,9%. Pomimo wyższej wartości powierzchni właściwej dla CHS1a (S_{BET} = 71,38 m^2/g) w porównaniu do CHNT1a (S_{BET} = 77,01 m^2/g).

W przypadku doksycykliny również zależność stopnia usuwania od powierzchni właściwej nie jest jednoznaczna. Dla adsorbentu CHS1a (S_{BET} = 71,38 m^2/g) stopień usuwania wynosił 95,7% i jest wyższy niż dla CHNT1a (S_{BET} = 77,01 m^2/g), dla którego wynosił 89,3%. Skuteczność usuwania doksycykliny (95,7%) odpowiada składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej CHS1a (252,22 mJ/m^2). Można również zaobserwować, że wysoki stosunek K_a/K_b dla CHNT1a i CHS1b wynoszący odpowiednio 3,29 i 2,34 wiąże się z wyższą wartością usuwania doksycykliny (89,3% dla CHNT1a i 89,7% dla CHS1b) w porównaniu do pozostałych adsorbentów.

Podobnie porównanie stopnia usuwania cyprofloksacyny przez minerały i kompozyty mineralno-węglowe ze składową dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz stosunku K_a/K_b wskazuje, że najwyższy stopień usuwania wynoszący 67,5% uzyskano dla adsorbentu CHS1a, który charakteryzuje się najwyższą wartością składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej: 252,2 mJ/m^2. Materiały, które wykazywały stosunkowo wysokie wartości K_a/K_b, czyli CHNT1a (3,29) i CHS1b (2,34) usuwały cyprofloksacynę odpowiednio na poziomie 64,3% i 53,1%.

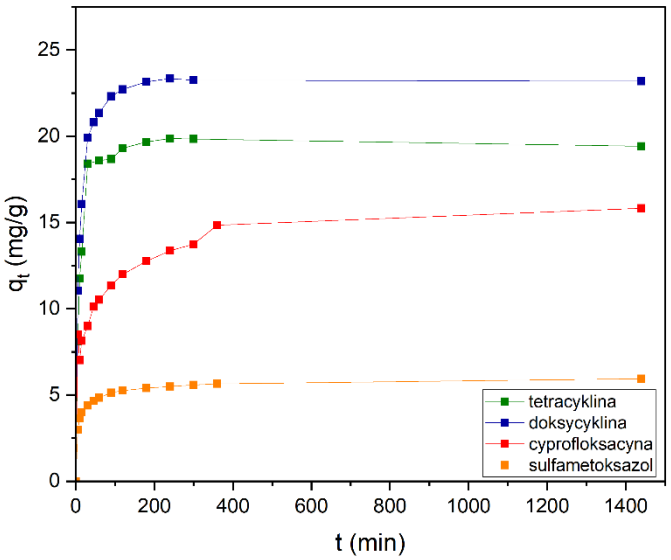
Dla adsorbentów P500, P800, HS, KT, CHS1, HNT, CKT1b, CHNT1b i CKT1a stopień usuwania sulfametoksazolu nie przekraczał 20%. W przypadku sulfametoksazolu również

zaobserwowano wyższy stopień usuwania tego antybiotyku przez adsorbent CHS1a (65,4%) w porównaniu do adsorbentu CHNT1a (38%). Pomimo wyższej wartości powierzchni właściwej dla CHS1a (S_{BET} = 71,38 m^2/g) w porównaniu do CHNT1a (S_{BET} = 77,01 m^2/g) i podobnej zawartości węgla. Dla adsorbentu P500 składowa dyspersyjna energii powierzchniowej wynosiła 174,2 mJ/m^2, co sugeruje wysoką energię centrów powierzchniowych. Jednocześnie powierzchnia właściwa wynosi zaledwie 0,90 m^2/g, co świadczy o niewielkim rozwinięciu powierzchni materiału i ograniczonej liczbie aktywnych centrów powierzchni. Skutkuje to niższym stopniem usuwania badanych antybiotyków w porównaniu do kompozytów mineralno-węglowych.

Z powyższych rozważań wynika, że w procesie adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu, oprócz parametrów struktury porowatej powinno się uwzględniać wpływ składnika dyspersyjnego energii powierzchniowej i właściwości donorowo-akceptorowych powierzchni wyrażanych współczynnikami K_a/K_b.

8.5. Kinetyka adsorpcji wybranych antybiotyków

Kinetykę adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na kompozycie CHS1a przedstawiono na rysunku 8.20. Kompozyt CHS1a w największym stopniu usuwał wszystkie badane antybiotyki, dlatego został wybrany do badań opisu adsorpcji. Pomiary absorbancji prowadzono po 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i dodatkowo po 360 minutach dla cyprofloksacyny i sulfametoksazolu oraz po 1440 minutach. Pojemność adsorpcyjna (q_t) rośnie wraz z rosnącym czasem kontaktu antybiotyku z kompozytem. W przypadku tetracykliny, doksycykliny i sulfametoksazolu równowaga adsorpcyjna ustala się już po ok. 3 godzinach, natomiast w przypadku cyprofloksacyny po 24 godzinach. Dla wszystkich pozostałych badań przyjęto czas kontaktu 24 godziny.



Rys. 8.22. Zależność pojemności adsorpcyjnej od czasu kontaktu w procesie adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a.

Do opisu adsorpcji badanych antybiotyków z wody wykorzystane zostały trzy modele kinetyczne (tabela 8.1.). Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu zakłada, że etapem ograniczającym szybkość procesu może być adsorpcja chemiczna, a model pseudo-pierwszego rzędu adsorpcja fizyczna. Model dyfuzji wewnątrzcząstkowej opiera się na przenoszeniu masy na drodze dyfuzji. Proces adsorpcji substancji rozpuszczonej obejmuje trzy etapy. Pierwszy etap stanowi adsorpcja na powierzchni zewnętrznej (adsorpcja natychmiastowa). W drugim etapie, wolniejszym szybkość adsorpcji jest ograniczana przez dyfuzję wewnątrzcząstkową. Etap trzeci jest etapem końcowym (następuje stan równowagi), w którym dyfuzja wewnątrzcząstkowa spowalnia ze względu na niskie stężenie adsorbatu w roztworze [186,195].

Tab. 8.1. Modele kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa [186,196].

Model	Równanie	Parametry
pseudo-pierwszego rzędu	$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right)$	q_e – ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/g), q_t – ilość zaadsorbowanej substancji po czasie t (mg/g), k_1 – stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu (min^{-1}), t – czas kontaktu adsorbentu z adsorbatem (min),
pseudo-pierwszego rzędu	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	q_e – ilość zaadsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/g), q_t – ilość zaadsorbowanej substancji po czasie t (mg/g), k_2 – stała szybkości pseudo-drugiego rzędu (g/(mg·min)), t – czas kontaktu adsorbentu z adsorbatem (min),
dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa	$q_t = k_{id} t^{1/2} + c$	q_t – ilość zaadsorbowanej substancji po czasie t (mg/g), t – czas kontaktu adsorbentu z adsorbatem (min), k_{id} – stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej ($mg/(g \cdot min^{1/2})$), c – punkt przecięcia, proporcjonalny do grubości warstwy granicznej między adsorbentem i adsorbatem (mg/g)

Wartości stałej szybkości modelu pseudo-pierwszego rzędu i modelu pseudo-drugiego rzędu, k_1 i k_2 oraz współczynników korelacji (R^2) zebrano w tabeli 8.2. Na podstawie współczynników korelacji można stwierdzić, że adsorpcja tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu przebiega zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu. Sugeruje to chemisorpcję jako mechanizm procesu adsorpcji. Wartości stałej szybkości pseudo-drugiego rzędu rosną w następującej kolejności: cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina < sulfametoksazol.

Tab. 8.2. Parametry równań kinetycznych adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a.

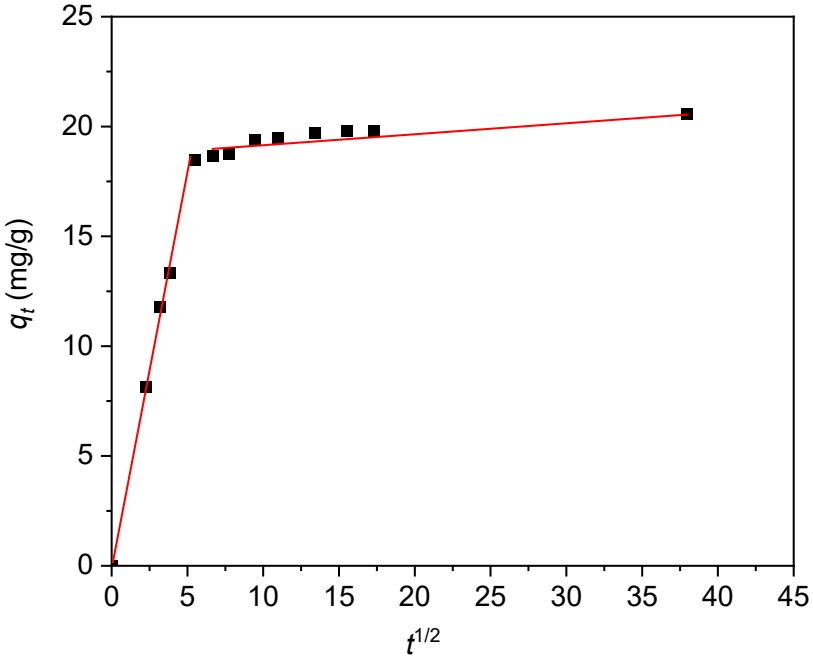
Adsorbat	Model pseudo pierwszego rzędu			Model pseudo drugiego rzędu		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
tetracyklina	0,0280	4,83	0,8461	0,0097	20,10	0,9994
doksycyklina	0,0150	1,50	0,7855	0,0092	20,80	0,9996
cyprofloksacyna	0,0039	5,67	0,4238	0,0044	14,30	0,9923
sulfametoksazol	0,0055	1,68	0,8432	0,0248	5,50	0,9995

Na rysunkach 8.21.–8.24. przedstawiono model dyfuzji Webera-Morrisa w procesie adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na kompozycie CHS1a, które pozwalają wyjaśnić, w jaki sposób dyfuzja wpływa na proces adsorpcji. W tabeli 8.3. zestawiono wartości stałych dyfuzji k_{d1}, k_{d2}, stężenia c_1,c_2 oraz współczynniki korelacji R_1^2 i R_2^2.

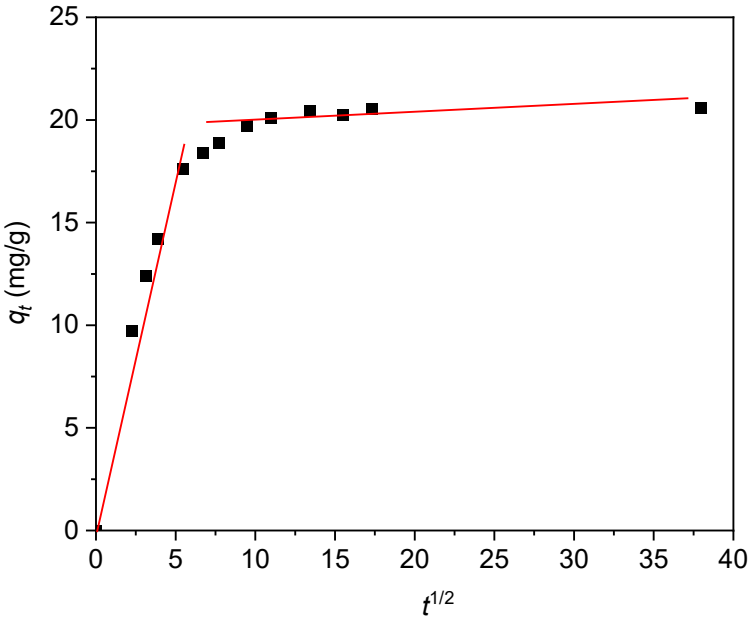
Tab. 8.3. Parametry kinetyczne opisujące dyfuzję wewnątrzcząstkową tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a.

Adsorbat	k_{d1} (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	c_1 (mg g^{-1})	R^2	k_{d2} (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	c_2 (mg g^{-1})	R^2
tetracyklina	0,392	3,37	0,9937	0,055	18,69	0,7461
doksycyklina	2,340	3,23	0,8951	0,02	19,90	0,7657
cyprofloksacyna	0,930	2,90	0,8300	0,111	11,35	0,9219
sulfametoksazol	0,544	1,13	0,7742	0,0252	4,89	0,8316

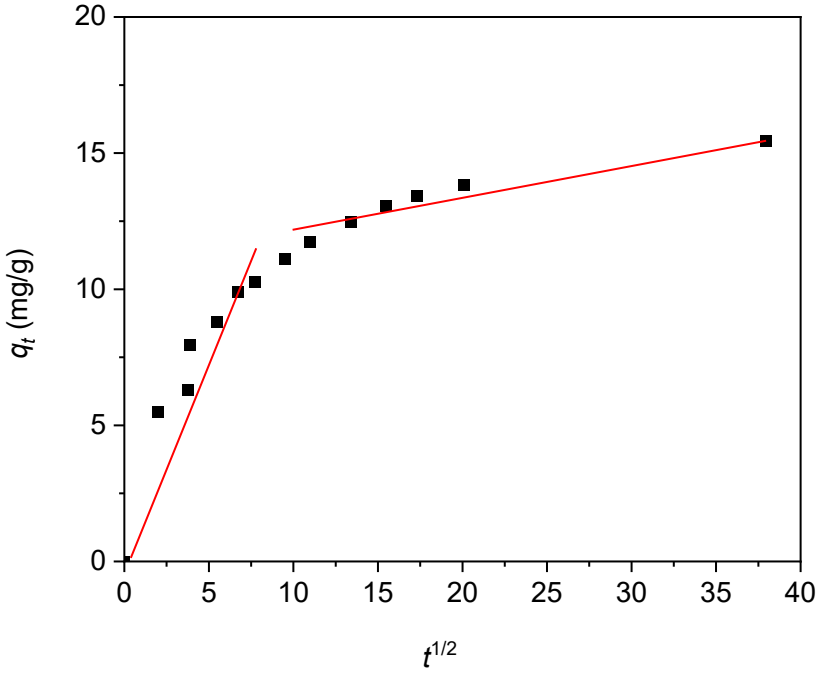
Przedstawione zależności wskazują, że adsorpcja badanych antybiotyków przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap przebiega dość szybko (do około 30 minut) i przypisywany jest transportowi adsorbatu do powierzchni adsorbentu. Druga część wykresu odpowiada wolniejszej adsorpcji, gdzie cały etap procesu adsorpcji jest kontrolowany przez dyfuzję wewnątrzcząstkową [186]. Stałe wartości k_{d1} zwiększały się w następującej kolejności: tetracyklina <sulfametoksazol < cyprofloksacyna < doksycyklina. Oznacza to, że w przypadku doksycykliny proces adsorpcji przebiega najszybciej, a najwolniej przebiega usuwanie z wody tetracykliny.



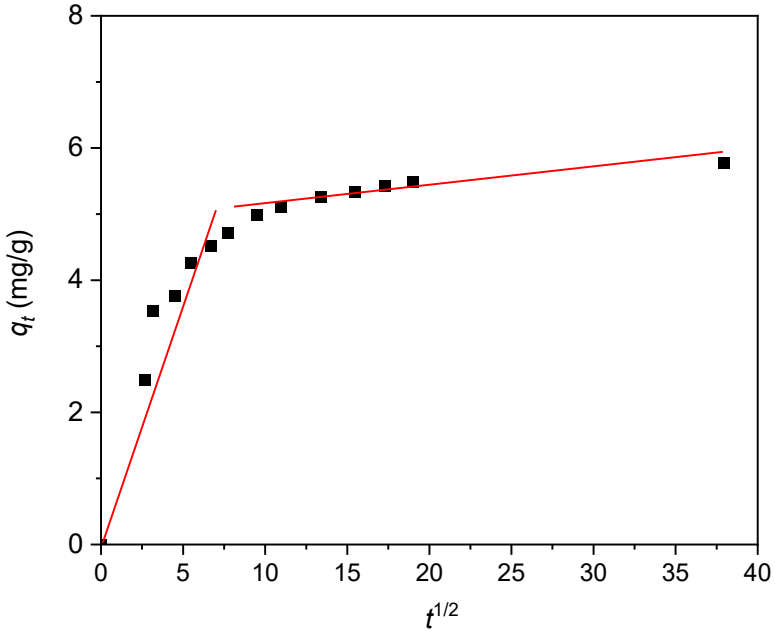
Rys. 8.23. Model dyfuzji Webera-Morrisa w procesie adsorpcji tetracykliny na adsorbencie CHS1a.



Rys. 8.24. Model dyfuzji Webera-Morrisa w procesie adsorpcji doksycykliny na adsorbencie CHS1a.



Rys. 8.25. Model dyfuzji Webera-Morrisa w procesie adsorpcji cyprofloksacyny na adsorbencie CHS1a.



Rys. 8.26. Model dyfuzji Webera-Morrisa w procesie adsorpcji sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a.

8.6. Izotermy adsorpcji

W celu opisu rozmieszczenia cząsteczek adsorbatu pomiędzy fazą ciekłą a fazą stałą w stanie równowagi istotna jest izoterma adsorpcji [196]. Dane eksperymentalne zostały dopasowane do następujących modeli adsorpcji: Langmuir'a (model jedno- i wielocentrowy) [197,198], Freundlicha [95,197] i Temkina [95].

Tab. 8.4. Izotermy adsorpcji Freundlicha, Langmuira (model jedno i wielocentrowy) i Temkina.

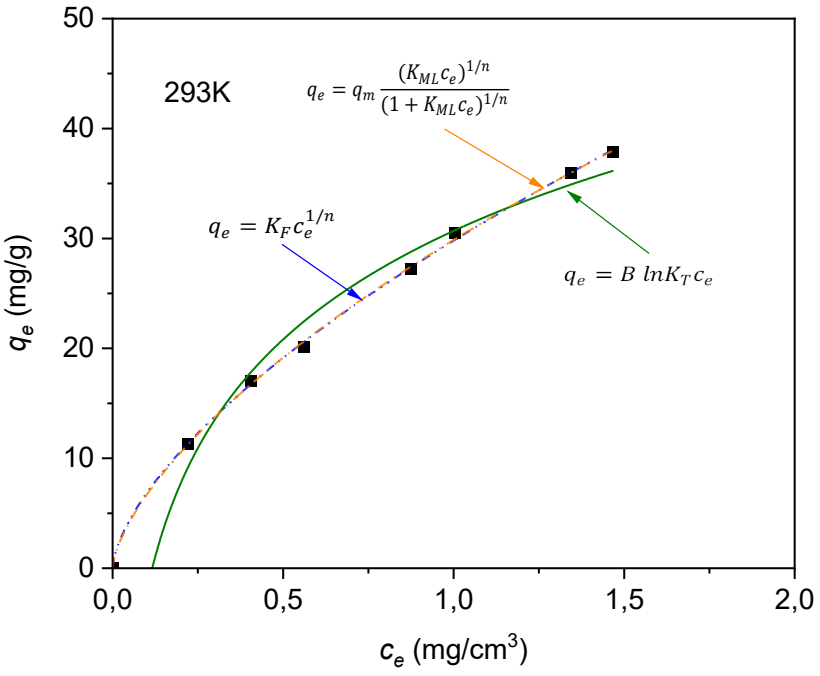
Izoterma	Równanie	Parametry
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F – stała ($mg^{-1/n}$ $(dm^3)^{1/n}g^{-1}$), wskazuje względną pojemność adsorpcyjną adsorbentu, 1/n – współczynnik heterogeniczności, C_e – stężenie równowagowe adsorbatu (mg/dm^3)
Langmuir (model jednocentrowy)	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L- stała izotermy Langmuir'a (jednocentrowej) (dm^3/g), q_e – ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi (mg/g), q_m – maksymalna zdolność pokrycia monowarstwy (mg/g), C_e – stężenie równowagowe adsorbatu (mg/dm^3)
Langmuir (model wielocentrowy)	$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{1/n}}{1 + (K_{LF} C_e)^{1/n}}$	K_{LF} – stała izotermy adsorpcji Langmuira (wielocentrowej) $(dm^3/mg)^{1/n}$, q_e – ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi (mg/g), q_m – maksymalna zdolność pokrycia monowarstwy (mg/g), C_e – stężenie równowagowe adsorbatu (mg/dm^3) n – współczynnik adsorpcji
Temkin	$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T C_e)$	R – stała gazowa (J/(mol·K)); T- temperatura (K); ΔQ – energia adsorpcji (J/mol); K_T – stała izotermy Temkina (dm^3/mg); C_e – stężenie równowagowe adsorbatu (mg/dm^3)

Model Freundlicha, uwzględnia adsorpcję heterogeniczną. Zgodnie z tym modelem ilość zaadsorbowanych cząsteczek nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała warstwa pozwala na tworzenie się kolejnych warstw [95,197,199].

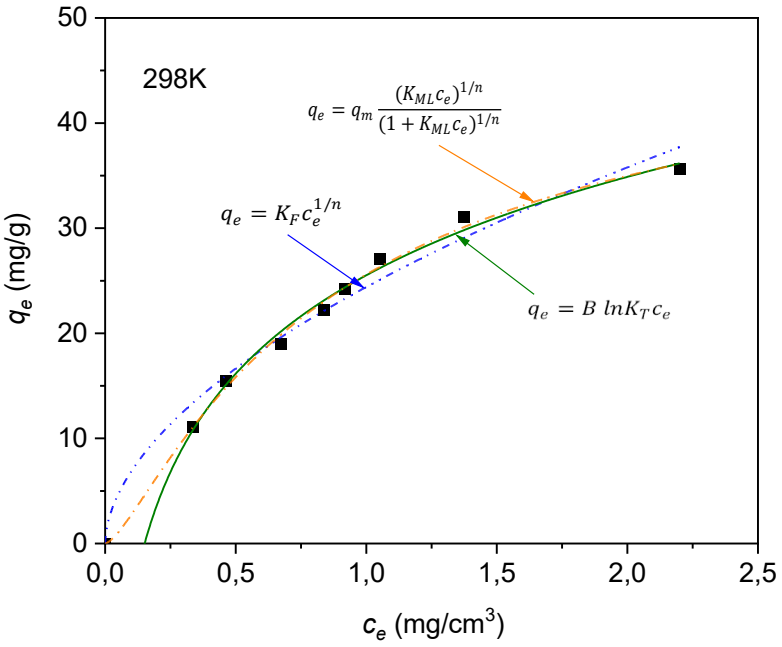
Model Langmuir'a zakłada tworzenie się monowarstwy. Adsorpcja jest jednorodna, zachodzi w ściśle określonych miejscach, a wszystkie miejsca adsorpcyjne wykazują jednakowe powinowactwo do adsorbatu i zaadsorbowane cząsteczki nie oddziałują ze sobą. Ponadto zakłada, że adsorbent ma skończoną pojemność względem adsorbatu i po osiągnięciu punktu nasycenia dalsza adsorpcja nie zachodzi [196,199,200].

Model Temkina zakłada, że ciepło adsorpcji wszystkich cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni maleje liniowo wraz z pokryciem przez oddziaływania adsorbat-adsorbat, a adsorpcja charakteryzuje się równomiernym rozkładem energii wiązania do maksymalnej energii wiązania [197].

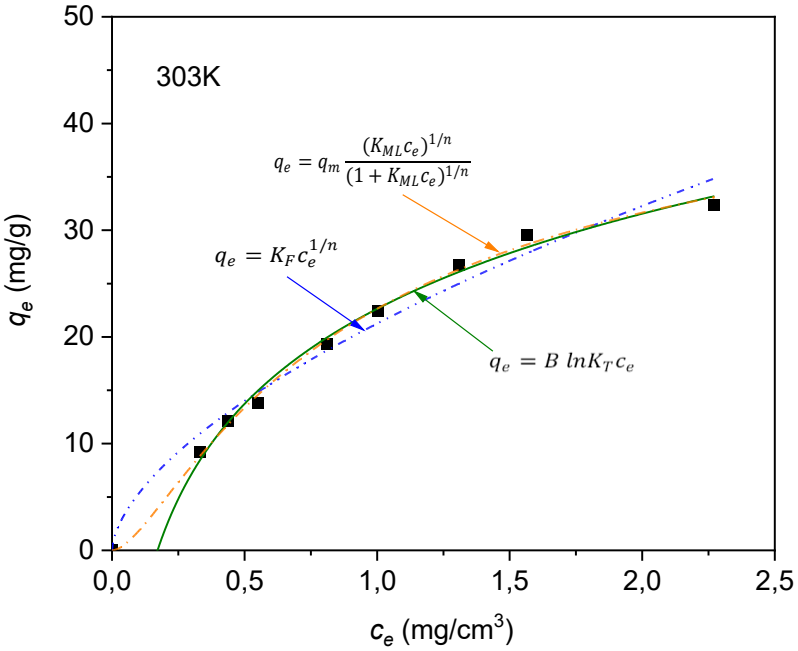
Na rysunkach 8.25.-8.36. przedstawiono korelację punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów Levenberga-Marquardta (oprogramowanie OriginLab) równań adsorpcji do wyników pomiaru adsorpcji antybiotyków: tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a w temperaturach: 293 K, 298K i 303K. Wyznaczone parametry równań i współczynniki korelacji R^2 zebrano w tabelach 8.5.-8.8.



Rys. 8.27. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji tetracykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 293K.



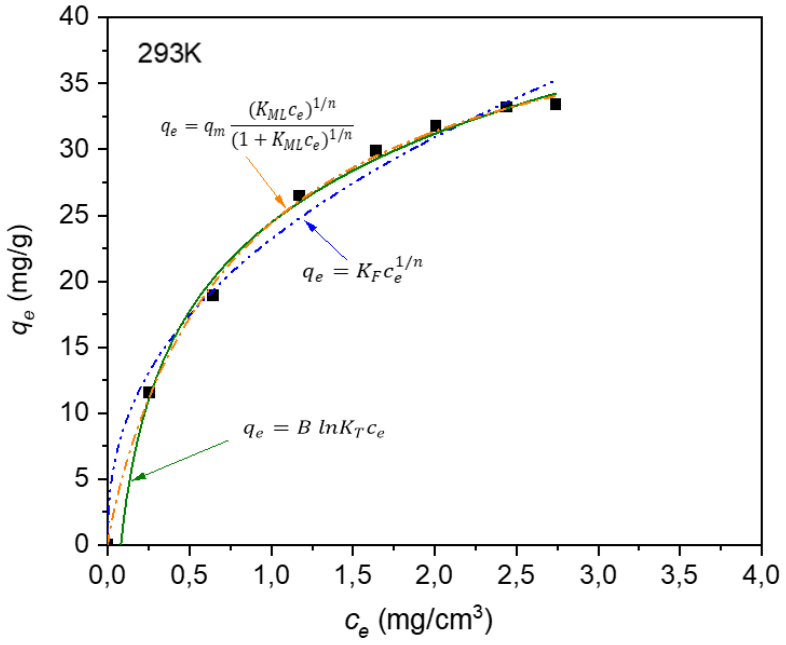
Rys. 8.28. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji tetracykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 298K.



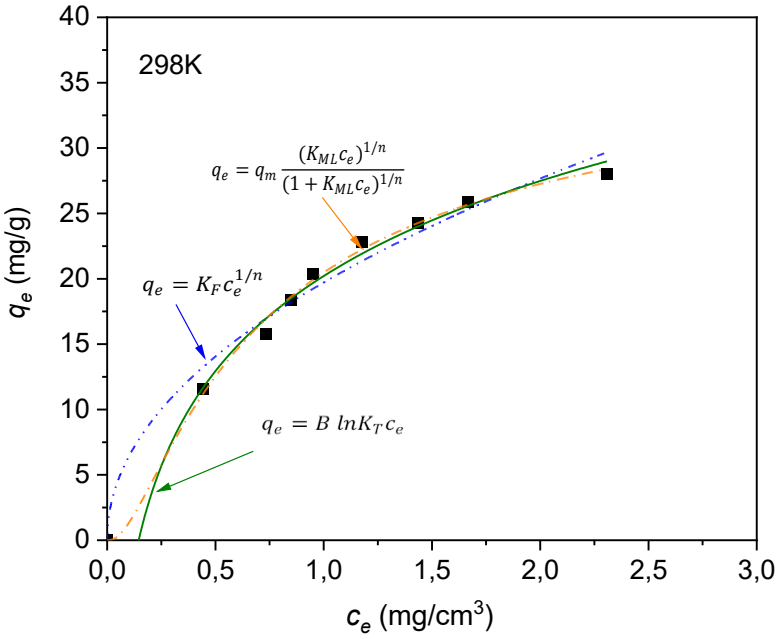
Rys. 8.29. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji tetracykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 303K.

Tab. 8.5. Parametry równań Freundlicha, Langmuira (wielocentrowy) i Temkina adsorpcji tetracykliny na adsorbencie CHS1a.

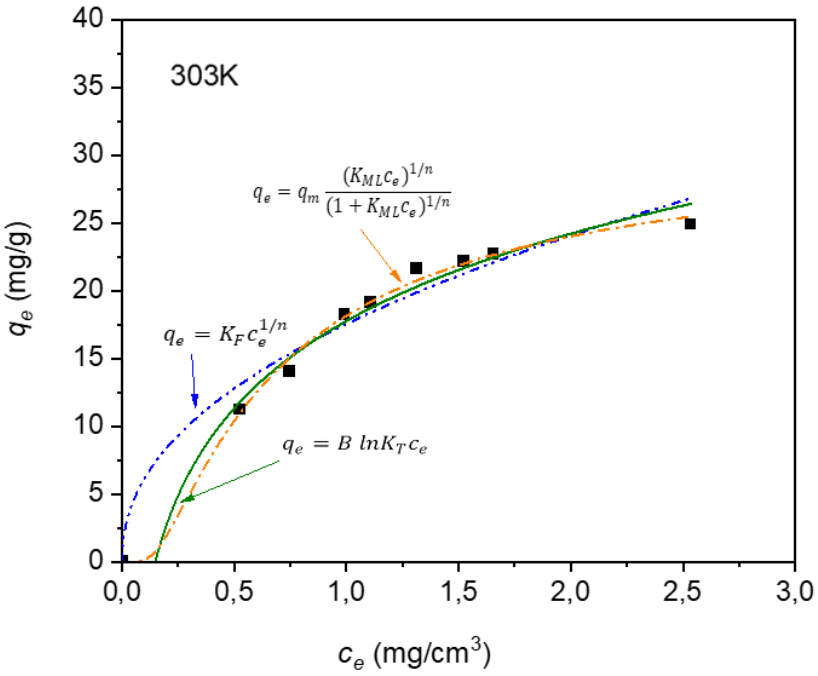
Równanie	Freundlicha	Langmuira n -centrowa adsorpcja bez dysocjacji	Temkina
	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$a_i = q_m \frac{(K_{nL} c_i)^{1/n}}{(1 + K_{nL} c_i)^{1/n}}$	$q_e = Bln(K_T c_i)$
Temperatura 293			
Stała równowagi adsorpcji K	29,8	2,39	8,61
Błąd	0,152	0,104	1,175
Współczynnik n	0,63	1,51	—
Błąd	0,011	0,055	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	62,3	—
Współczynnik B	—	—	14,25
Współczynnik χ^2	0,136	0,319	0,156
Współczynnik regresji	0,9855	0,9992	0,9810
Temperatura 298			
Stała równowagi adsorpcji K	24,4	1,98	6,61
Błąd	0,607	0,941	0,483
Współczynnik n	0,55	1,525	—
Błąd	0,045	0,512	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	16,3	—
Współczynnik B	—	—	13,50
Współczynnik χ^2	1,690	1,636	1,163
Współczynnik regresji	0,9797	0,9898	0,9594
Temperatura 303			
Stała równowagi adsorpcji K	21,3	1,85	5,81
Błąd	0,621	0,038	0,369
Współczynnik n	0,60	1,65	—
Błąd	0,049	0,060	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	8,5	—
Współczynnik B	—	—	12,85
Współczynnik χ^2	0,531	0,289	0,451
Współczynnik regresji	0,9802	0,9964	0,9825



Rys. 8.30. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji doksycykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 293K.



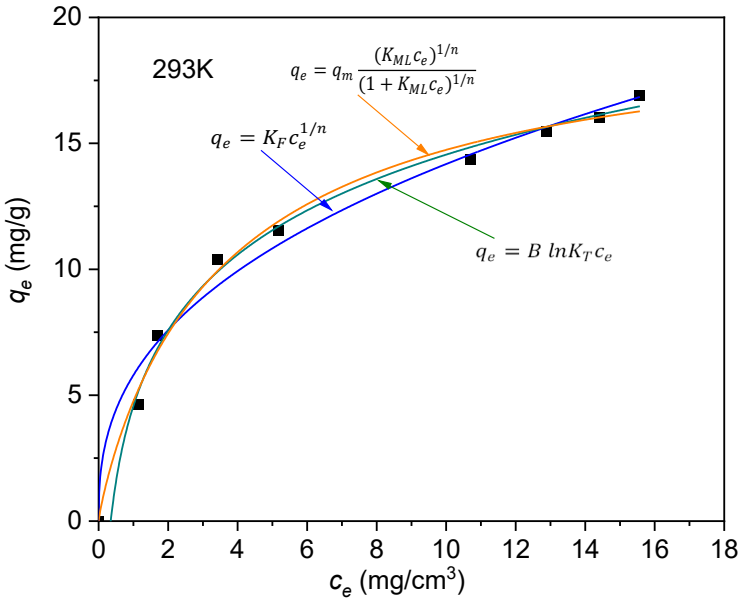
Rys. 8.31. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji doksycykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 298K.



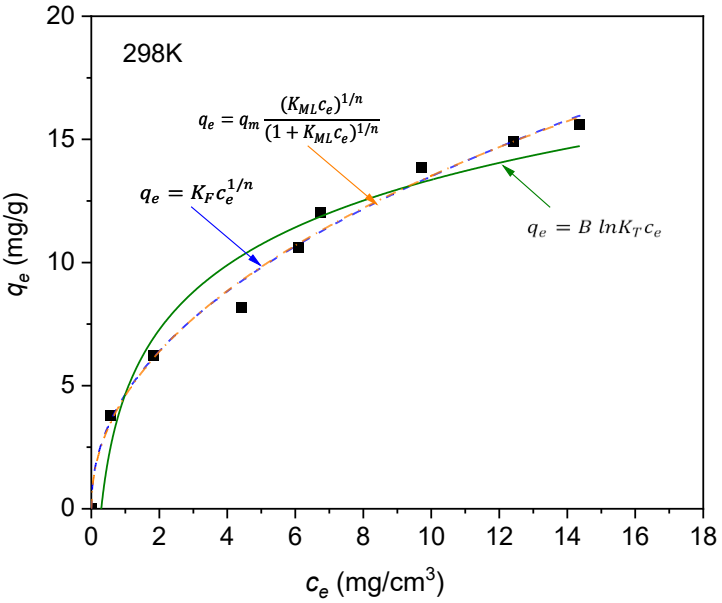
Rys. 8.32. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji doksycykliny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 303K.

Tab. 8.6. Parametry równań Freundlicha, Langmuira (wielocentrowy) i Temkina adsorpcji doksycykliny na adsorbencie CHS1a.

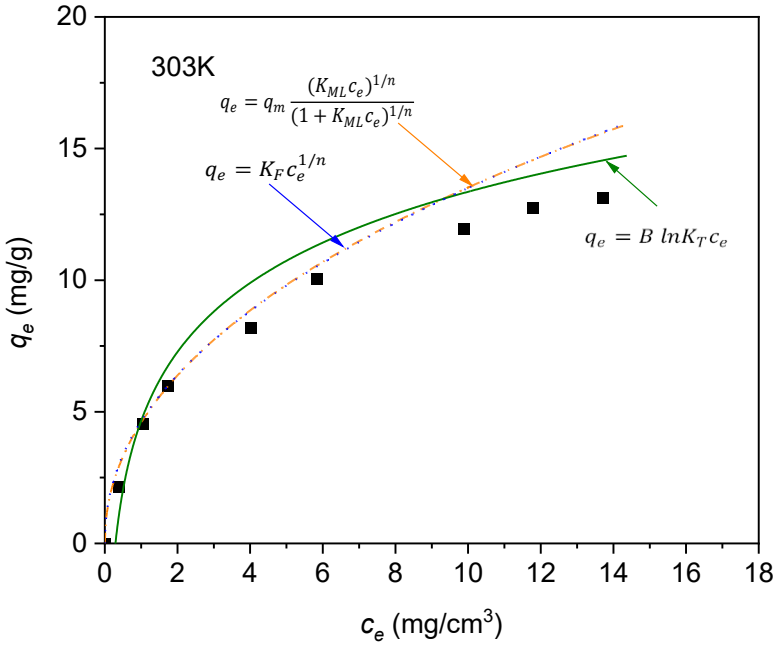
Równanie	Freundlicha	Langmuira n -centrowa adsorpcja bez dysocjacji	Temkina
	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$a_i = q_m \frac{(K_{nL} c_i)^{1/n}}{(1 + K_{nL} c_i)^{1/n}}$	$q_e = Bln(K_T c_i)$
Temperatura 293			
Stała równowagi adsorpcji K	23,2	2,12	12,41
Błąd	0,65	0,41	1,33
Współczynnik n	0,41	1,17	—
Błąd	0,035	0,171	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	44,7	—
Współczynnik B	—	—	9,70
Współczynnik χ^2	1,937	0,584	0,360
Współczynnik regresji	0,9867	0,9975	0,9860
Temperatura 298			
Stała równowagi adsorpcji K	19,7	1,78	6,86
Błąd	0,491	0,955	0,733
Współczynnik n	0,48	1,42	—
Błąd	0,047	0,028	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	37,6	—
Współczynnik B	—	—	8,49
Współczynnik χ^2	1,690	1,636	1,163
Współczynnik regresji	0,9797	0,9898	0,9594
Temperatura 303			
Stała równowagi adsorpcji K	17,5	1,58	6,75
Błąd	0,574	0,171	1,121
Współczynnik n	0,45	1,34	—
Błąd	0,059	0,081	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	34,5	—
Współczynnik B	—	—	7,29
Współczynnik χ^2	1,643	0,3871	0,559
Współczynnik regresji	0,97805	0,9925	0,9760



Rys. 8.33. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji cyprofloksacyny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 293K.



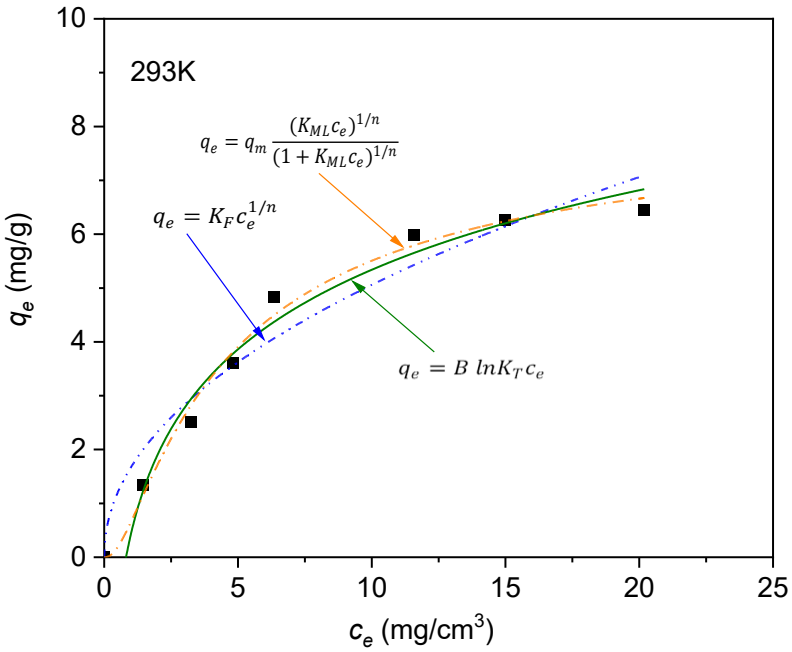
Rys. 8.34. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji cyprofloksacyny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 298K.



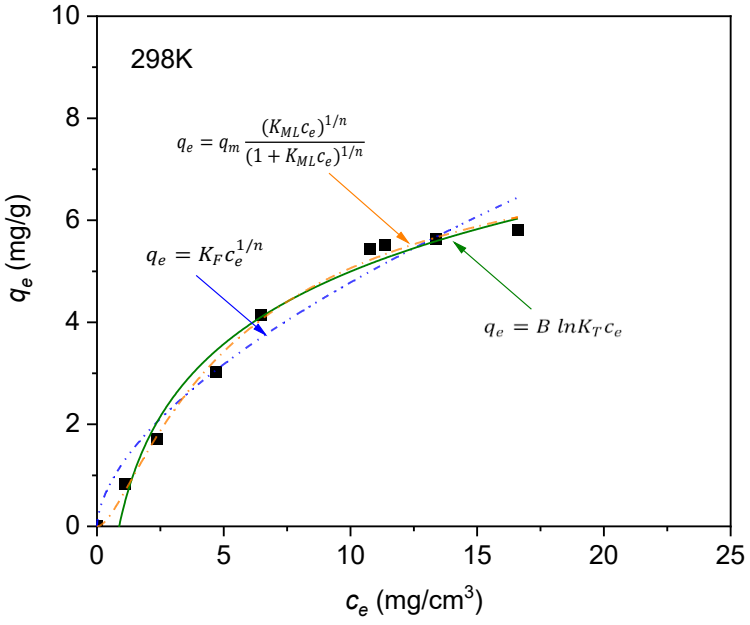
Rys. 8.35. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji cyprofloksacyny na adsorbencie CHS1a w temperaturze 303K.

Tab. 8.7. Parametry równań Freundlicha, Langmuira (wielocentrowy) i Temkina adsorpcji cyprofloksacyny na adsorbencie CHS1a.

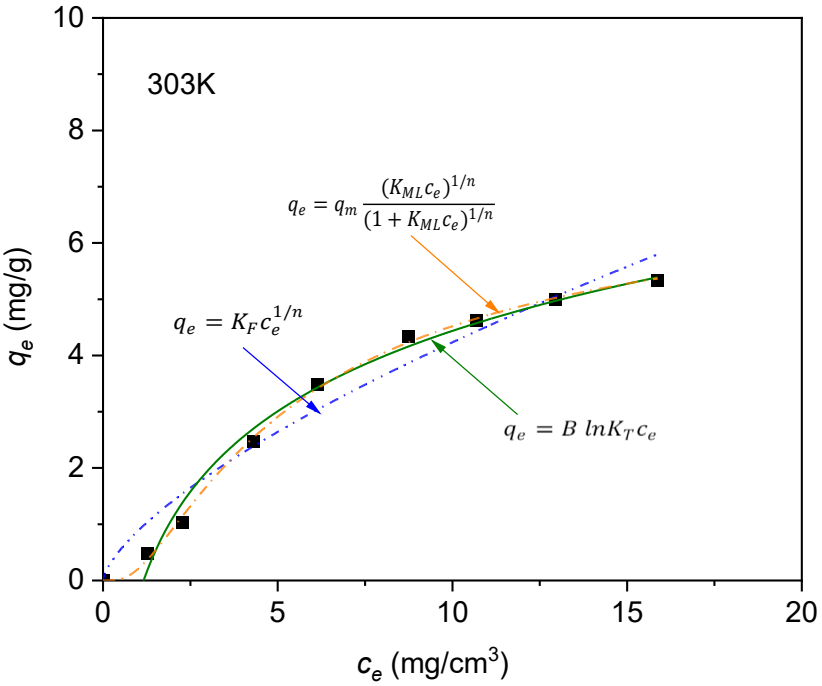
Równanie	Freundlicha	Langmuira n -centrowa adsorpcja bez dysocjacji	Temkina
	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$a_i = q_m \frac{(K_{nL} c_i)^{1/n}}{(1 + K_{nL} c_i)^{1/n}}$	$q_e = Bln(K_T c_i)$
Temperatura 293			
Stała równowagi adsorpcji K	5,79	1,53	2,86
Błąd	0,417	0,168	0,309
Współczynnik n	0,38	2,13	—
Błąd	0,030	0,318	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	20,1	—
Współczynnik B	—	—	4,33
Współczynnik χ^2	0,551	0,319	0,180
Współczynnik regresji	0,9855	0,9928	0,9952
Temperatura 298			
Stała równowagi adsorpcji K	4,64	1,30	3,42
Błąd	0,324	0,030	0,399
Współczynnik n	0,46	2,08	—
Błąd	0,031	0,095	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	16,3	—
Współczynnik B	—	—	3,78
Współczynnik χ^2	0,334	0,387	1,325
Współczynnik regresji	0,98976	0,98982	0,95942
Temperatura 303			
Stała równowagi adsorpcji K	4,26	1,10	4,37
Błąd	0,247	0,040	0,840
Współczynnik n	0,42	2,20	—
Błąd	0,026	0,089	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	8,5	—
Współczynnik B	—	—	2,97
Współczynnik χ^2	0,231	0,265	0,412
Współczynnik regresji	0,9902	0,9904	0,9800



Rys. 8.36. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a w temperaturze 293K.



Rys. 8.37. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a w temperaturze 298K.



Rys. 8.38. Korelacja punktów doświadczalnych z krzywymi wyznaczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji do wyników pomiarów adsorpcji sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a w temperaturze 303K.

Tab. 8.8. Parametry równań Freundlicha, Langmuira (wielocentrowy) i Temkina adsorpcji sulfometoksazolu na adsorbencie CHS1a.

Równanie	Freundlicha	Langmuira n -centrowa adsorpcja bez dysocjacji	Temkina
	$a_i = K_F c_i^{1/n}$	$a_i = q_m \frac{(K_{nL} c_i)^{1/n}}{(1 + K_{nL} c_i)^{1/n}}$	$q_e = Bln(K_T c_i)$
Temperatura 293			
Stała równowagi adsorpcji K	1,67	0,52	1,22
Błąd	0,295	0,022	0,04
Współczynnik n	0,48	1,38	—
Błąd	0,07	0,231	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	8,38	—
Współczynnik B	—	—	2,13
Współczynnik χ^2	0,321	0,355	0,113
Współczynnik regresji	0,9452	0,9975	0,9807
Temperatura 298			
Stała równowagi adsorpcji K	1,23	0,40	1,14
Błąd	0,205	0,955	0,140
Współczynnik n	0,58	1,42	—
Błąd	0,068	0,028	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	8,26	—
Współczynnik B	—	—	2,04
Współczynnik χ^2	0,177	0,225	0,084
Współczynnik regresji	0,9651	0,9926	0,9834
Temperatura 303			
Stała równowagi adsorpcji K	0,88	0,35	6,75
Błąd	0,179	0,699	1,121
Współczynnik n	0,68	1,28	—
Błąd	0,083	0,159	—
Pojemność adsorpcyjna q_m	—	7,29	—
Współczynnik B	—	—	2,06
Współczynnik χ^2	1,245	0,047	0,298
Współczynnik regresji	0,9575	0,9981	0,9898

Tabele 8.5.-8.8. przedstawiają parametry równań izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira (model wielocentrowy) i Temkina obliczone dla tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a w temp. 293K, 298K i 303K. W przypadku modelu Langmuira jednocentrowego nie uzyskano dopasowania dla żadnego z badanych adsorbatów. Wartości współczynników korelacji wskazują na najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi z izotermą Langmuira (model wielocentrowy), co sugeruje, że adsorpcja przebiega głównie jako proces jednowarstwowy, obejmujący kilka odrębnych miejsc wiązania. Wartości stałych równowagi K zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury dla

wszystkich badanych antybiotyków, co sugeruje egzotermiczny charakter procesu adsorpcji. Najwyższą wartość stałej równowagi uzyskano dla tetracykliny (K = 2,39), a najmniejszą dla sulfametoksazolu (K = 0,52) w temp. 293K. Najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnych uzyskano w temperaturze 293K (tabela 8.9.) i wzrastały w kierunku: sulfametoksazol < cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina. Większe wartości pojemności adsorpcyjnych antybiotyków z grupy tetracyklin w porównaniu z cyprofloksacyną i sulfametoksazolem może wynikać z ich odmiennej struktury. Doksycyklina i tetracyklina w swojej budowie posiadają wiele grup hydroksylowych i grupę amidową, które sprzyjają tworzeniu wiązań wodorowych i oddziaływań π-π z węglem obecnym w CHS1a. W strukturze cyprofloksacyny i sulfametoksazolu obecnych jest mniej grup funkcyjnych dostępnych do wiązania z powierzchnią kompozytu, co zmniejsza ich możliwości oddziaływania z adsorbentem.

Tab. 8.9. Pojemności adsorpcyjne badanych antybiotyków dla adsorbentu CHS1a.

Adsorbat	Temperatura (K)		
	293	298	303
	Pojemność adsorpcyjna (mg/g)		
tetracyklina	62,3	16,3	8,5
doksycyklina	44,7	37,6	34,5
cyprofloksacyna	20,1	16,3	8,5
sulfametoksazol	8,38	8,26	7,29

8.7. Parametry termodynamiczne procesu adsorpcji

Wartość entropii adsorpcji musi być ujemna, gdyż entropia cząsteczki maleje, a stopnie swobody zmniejszają się w czasie adsorpcji:

$$\Delta S_a^0 < 0 \tag{8.8}$$

Wartość bezwzględna entropii adsorpcji obliczona dla warunków standardowych musi być mniejsza niż wartość standardowej entropii tworzenia cząsteczki, ponieważ podczas adsorpcji cząsteczka nie może zmniejszyć wartości entropii bardziej niż wartość bezwzględnej entropii jej tworzenia:

$$|\Delta S_a^0| < S_{298}^0 \tag{8.9}$$

Wartość bezwzględna entropii adsorpcji obliczona dla warunków standardowych musi być większa niż 10 cal·mol^{-1} K^{-1}.

$$|\Delta S_a^0| > 10 \tag{8.10}$$

Zależność ta wynika ze zmiany objętości molowej (v_g) cząsteczek w fazie gazowej skraplających się na powierzchni adsorbentu i zajmujących objętość równą objętości krytycznej (v_c). Zmiana entropii jest równa:

$$\Delta S_a^0 = -R\ln\left(\frac{V_g}{V_c}\right) \cong -10\ [\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}]$$

Parametry termodynamiczne adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a określono na podstawie zależności stałej równowagi od temperatury (tabela 8.10.). Uzyskane wartości ΔH_a były ujemne dla badanych antybiotyków, co potwierdza egzotermiczny charakter procesu adsorpcji. Wartości te sugerują, że proces ten zachodzi dzięki słabym siłom fizycznym i specyficznemu powinowactwu chemicznemu między adsorbentem a adsorbatem. Zmiany entropii ΔS_a^0 również miały ujemne wartości. To zmniejszenie entropii można przypisać ograniczonej ruchliwości antybiotyków, które ulegają unieruchomieniu na powierzchni adsorbentu. Ujemne wartości ΔS_a^0 są zgodne z regułami Boudarta [201], które stanowią, że adsorpcja cząsteczek generalnie prowadzi do zmniejszenia stopni swobody w porównaniu z ich stanem w fazie wodnej. Swobodna entalpia adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu przyjmuje wartości ujemne, co świadczy o samorzutności procesu adsorpcji.

Zgodnie z wynikami termodynamicznymi adsorpcję tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na kompozycie CHS1a można sklasyfikować jako proces egzotermiczny, w którym dominują specyficzne oddziaływania powierzchniowe. Nieco wyższe wartości dla doksycykliny w porównaniu z cyprofloksacyną mogą wskazywać na silniejsze interakcje z powierzchnią CHS1a dla doksycykliny, co jest zgodne z analizą izoterm adsorpcji.

Tab. 8.10. Weryfikacja za pomocą reguł Boudarta wyznaczonych wartości entalpii adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na adsorbencie CHS1a.

adsorbat	tetracyklina	doksycyklina	cyprofloksacyna	sulfametoksazol
Entalpia adsorpcji ΔH_a $(kJ \cdot mol^{-1})$	–18,7	–21,5	–24,0	–28,8
Standardowa entropia adsorpcji $\Delta S_a^0 < 0$ $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	–57,3	–67,5	–78,5	–103,5
Swobodna entalpia adsorpcji ΔG $(kJ \cdot mol^{-1})$	–3,0	–3,1	–3,3	–5,4
Standardowa entropia[a] S_{298}^0 $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	195,9	185,6	159,4	121,0
Reguły Boudarta[b]				
$\Delta S_a^0 < 0$	–13,7 < 0	–16,2 < 0	–18,8 < 0	–24,8 < 0
$\lvert\Delta S_a^0\rvert < S_{298}^0$	|–13,7| < 46,8	|–16,2| < 44,4	|–18,8| < 38.1	|–24,8| < 28,9
$\lvert\Delta S_a^0\rvert > 10$	|–13,7| > 10	|–16,2| > 10	|–18,8| > 10	|–24,8| > 10

[a] Źródło danych: SCIGRESS Software.

[b] Wartości entalpii adsorpcji obliczono w $(cal \cdot mol^{-1})$ a wartości entropii standardowej i entropii adsorpcji w $(cal \cdot mol^{-1} K^{-1})$.

V. Podsumowanie

Celem pracy było opracowanie syntezy nowego kompozytu mineralno-węglowego. W tym celu wykorzystano jako nośnik mineralny: haloizyt surowy (kopalniany), nanorurki haloizytowe i kaolinit oraz odpady owocowe jako źródło węgla. Uzyskane adsorbenty oraz minerały niemodyfikowane zastosowano do adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametokazolu z wody.

Przeprowadzona charakterystyka właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompozytów mineralno-węglowych wykazała, że:

1) Powierzchnia właściwa (S_{BET}) okazała się wyższa dla adsorbentów mineralno-węglowych w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów. Odpady owoców poddane pirolizie nie miały rozwiniętej powierzchni.
2) Widma FT-IR potwierdzają zmiany na powierzchni kompozytów w porównaniu z wyjściowymi minerałami. Analiza widm Ramana pozwoliła wykazać obecność węgla krystalicznego, a największą jego zawartość miał kompozyt CKT1a (49,59%). Analiza SEM/EDS umożliwiła potwierdzenie obecności węgla we wszystkich materiałach mineralno-węglowych. Obecność węgla potwierdziła również analiza XPS oraz oznaczanie zawartości węgla. Różnice w uzyskanych wartościach procentowych węgla mogą wynikać z różnych metod prowadzonej analizy.
3) Metodą Boehma potwierdzono obecność na powierzchni kompozytów grup kwasowych i zasadowych. Punkt zerowego ładunku dla adsorbentu CHS1a wynosił 6,45, co oznacza, że w roztworze o takim pH powierzchnia jest neutralna.
4) Metodą inwersyjnej chromatografii gazowej zbadano właściwości powierzchniowe minerałów i otrzymanych kompozytów. Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej wzrastają w kierunku: KT < CKT1b < CHNT1b < CHS1b < HNT < CHNT1a < CKT1a < P800 < HS < P500 < CHS1a. Wartości stosunku K_a/K_b zwiększają się w kierunku: CKT1a < P800 < KT < CKT1b < CHNT1b < HNT < HS < CHS1a < CHS1b < CHNT1a < P500.
5) Adsorpcja badanych antybiotyków zależy od pH roztworu. Najwyższe wartości stopnia usuwania otrzymano, kiedy w roztworze dominowała forma jonu obojnaczego dla tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny i forma neutralna dla sulfametoksazolu.
6) Pomiary kinetyki adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu wykazały, że proces adsorpcji na CHS1a zachodzi zgodnie

z modelem pseudo-drugiego rzędu (chemisorpcja). Stałe szybkości adsorpcji wzrastały w kierunku: cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina < sulfametoksazol.

7) Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w przypadku wszystkich badanych adsorbatów uzyskano dla izotermy Langmuira (model wielocentrowy). Wartości stałych adsorpcji wzrastały wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje na egzotermiczny charakter adsorpcji. Wartości stałych równowagi wzrastały w kolejności: sulfmetoksazol < cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina.

VI. Wnioski

Wyniki badań adsorpcji wykazały, że najskuteczniejszym adsorbentem do usuwania tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody jest CHS1a. Jest to kompozyt otrzymany poprzez zmieszanie w stosunku masowym odpadów owocowych do haloizytu surowego (kopalnianego): 9:1 i wygrzewaniu mieszaniny w temp. 800ºC przez 1 godzinę. W składzie struktury haloizytu kopalnianego znajdują się rurki, płytki, co może wyjaśniać subtelne różnice w efektywności adsorpcji kompozytów.

Na podstawie wyników przedstawiających wartości powierzchni właściwej i zawartości węgla nie jest możliwe jednoznaczne wyjaśnienie najlepszych właściwości adsorpcyjnych CHS1a. Stwierdzono korelację między składową dyspersyjnej energii powierzchniowej i stosunkiem K_a/K_b a usuwaniem tetracykliny, doksycykliny, sulfametoksazolu i cyprofloksacyny. W przypadku każdego badanego antybiotyku najwyższą wartość stopnia usuwania została uzyskana na adsorbencie CHS1a, któremu odpowiada również największa wartość składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej 252,1 mJ/m^2. IGC pozwala uzyskać cenne informacje na temat procesów adsorpcji i wskazuje na znaczenie właściwości fizykochemicznych powierzchni dla interpretacji i przewidywania właściwości adsorpcyjnych kompozytów mineralno-węglowych.

VII. Literatura

[1] A. Lenart-Boroń i in., *Antibiotics in Groundwater and River Water of Białka—A Pristine Mountain River*, Applied Sciences, 12 (2022) 1-14.

[2] D. Akhil, D. Lakshmi, P. Senthil Kumar, D.V.N. Vo, A. Kartik, *Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater*, Environmental Chemistry Letters, 19 (2021) 1477-1507.

[3] *Monitorowanie zużycia antybiotyków w lecznictwie otwartym za rok 2024, Narodowy Program Zdrowia na lata 2021-2025*, Ministerstwo Zdrowia, Warszawa 2025, https://antybiotyki.edu.pl/wp-content/uploads/2026/01/Raport-NPZ-4.1-Konsumpcja-otwarte-2024_2025-12-22.pdf (dostęp 24.01.2026).

[4] A. Rosińska, *Emerging pollutants wyzwaniem dla gospodarki wodno-ściekowej*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2022.

[5] M. Malakootian, M. Faraji, M. Malakootian, M. Nozari, *Ciprofloxacin removal from aqueous media by adsorption process: a systematic review and meta-analysis*, Desalination and Water Treatment, 229 (2021) 1-32.

[6] J. Giebułtowicz i in., *Environmental Risk and Risk of Resistance Selection Due to Antimicrobials' Occurrence in Two Polish Wastewater Treatment Plants and Receiving Surface Water*, Molecules, 25 (2020) 1-22.

[7] P. Krasucka i in., *Engineered biochar – A sustainable solution for the removal of antibiotics from water*, Chemical Engineering Journal, 405 (2021) 1-27.

[8] A. Maged, S. Kharbish, I.S. Ismael, A. Bhatnagar, *Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous, solution*, Environmental Science and Pollution Research, 27 (2020) 32980-32997.

[9] V.K. Parida i in., *Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 1-20.

[10] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, *Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges*, Science of the Total Environment, 532 (2015) 112–126.

[11] J.O. Eniola, R. Kumar, M.A. Barakat, *Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents*, Environmental Science and Pollution Research, 26 (2019) 34775-34788.

[12] M. Patel i in., *Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods*, Chemical reviews, 119 (2019) 3510-3673.
[13] Q. Yang i in., *Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods*, Bioengineered, 12 (2021) 7376-7416.
[14] U. Szymańska i in., *Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives*, Microchemical Journal, 147 (2019) 729-740.
[15] A. Ziembińska-Buczyńska i in., *Detection of antibiotic resistance genes in wastewater treatment plant – molecular and classical approach*, Archives of Environmental Protection, 41 (2015) 23-32.
[16] *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 13 lipca 2021 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych*
(https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20210001576/O/D20211576.pdf, dostęp online 21.03.2025).
[17] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*
(https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20170002294/O/D20172294.pdf, dostęp online 21.03.2025).
[18] Komisja Europejska. (2025). Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2025/439 z dnia 28 lutego 2025 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania w całej Unii w dziedzinie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/we. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 2025/439. (https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2025/439/oj/eng?utm_source=chatgpt.com, dostęp on-line 26.05.2026r.)
[19] A. Kobyłka, *Zastosowanie adsorpcji na węglu aktywnym w różnych układach technologicznych czyszczalni ścieków*, Technical Issues, 4 (2016) 27-34.
[20] K. Wontorska J. Wąsowski, *Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1, (2018) 36-42.
[21] A. Lenart-Boroń, J. Prajsnar, M. Guzik, P. Boroń, M. Chmiel, *How much of antibiotics can enter surface water with treated wastewater and how it affects the resistance of waterborne bacteria: A case study of the Białka river sewage treatment plant*, Environmental Research, 191 (2020) 1-11.

[22] M. Harnisz, E. Korzeniewska, I. Gołaś, *The impact of a freshwater fish farm on the community of tetracycline resistant bacteria and the structure of tetracycline resistance genes in river water*, Chemosphere, 128 (2015) 134-141.

[23] J. Giebułtowicz i in., *Occurrence of antimicrobial agents, drug-resistant bacteria, and genes in the sewage-impacted Vistula River (Poland)*, Environmental Science and Pollution Research, 25 (2018) 5788-5807.

[24] R. Kruć, K. Dragon, J. Górski, *Migration of Pharmaceuticals from the Warta River to the Aquifer at a Riverbank Filtration Site in Krajkowo (Poland)*, Water, 11 (2019) 1-11.

[25] S. Rodriguez-Mozaz i in., *Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment*, Environment International, 140 (2020) 1-11.

[26] V. Burke i in., *Occurrence of Antibiotics in Surface and Groundwater of a Drinking Water Catchment Area in Germany*, Water Environment Research, 88(7) (2016) 652-659.

[27] P. Reis-Santos i in., *Screening of human and veterinary pharmaceuticals in estuarine waters: A baseline assessment for the Tejo estuary*, Marine Pollution Bulletin, 135 (2018) 1079-1084.

[28] S. Comber, M. Gardner, P. Sörme, D. Leverett, B. Ellor, *Active Pharmaceutical Ingredients Entering the Aquatic Environment From Wastewater Treatment Works: A Cause for Concern?*, Science of the total environment, 613 (2018) 538-547.

[29] S. Rodriguez-Mozaz i in., *Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river*, Water Research 69 (2015) 234-242.

[30] S. Royano, A. De la Torre, I. Navarro, M.A. Martinez, *Pharmaceutically active compounds (PhACs) in surface water: Occurrence, trends and risk assessment in the Tagus River Basin (Spain)*, Science of the Total Environment, 905 (2023) 1-10.

[31] A. Ashiq i in., *Carbon-based adsorbents for fluoroquinolone removal from water and wastewater: A critical review*, Environmental Research, 197 (2021) 1-20,

[32] P. Kovalakova i in., *Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review*, Chemosphere, 251 (2020) 1-15.

[33] D. Hernández i in., *Cuban natural palygorskite nanoclays for the removal of sulfamethoxazole from aqueous solutions*, arXiv (2022).

[34] E. Baralla, M. P. Demontis, F. Dessì, M. V. Varoni, *An Overview of Antibiotics as Emerging Contaminants: Occurrence in Bivalves as Biomonitoring Organisms*, Animals, 11 (2021) 1-17.

[35] S.M. Khumalo, T.P. Makhathini, J.K. Bwapwa, B.F. Bakare, S. Rathilal, *The occurrence and fate of antibiotics and nonsteroidal anti-inflammatory drugs in water treatment processes: A review*, Journal of Hazardous Materials Advances, 10 (2023) 1-14.

[36] F. Yu, Y. Li, S. Han, J. Ma, *Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials*, Chemosphere 153 (2016) 365-385.

[37] E. Jafari Ozumchelouei, A.H. Hamidian, Y. Zhang, M. Yang, *Physicochemical properties of antibiotics: A review with an emphasis on detection in the aquatic environment*, Water Environment Research, 92 (2020) 177-188.

[38] M. Conde-Cid i in., *Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics in Soils: Presence, Fate and Environmental Risks*, Processes, 8 (2020) 1-40.

[39] S. Wang, H. Wang, *Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review*, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 9 (2015) 565-574.

[40] P.S. Peixoto, I.V. Tóth, M.A. Segundo, J.L.F. C. Lima, *Fluoroquinolones and sulfonamides: features of their determination in water. A review*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 96 (2016), 185-202.

[41] P. Darvishi, S.A. Mousavi, A. Mahmoudi, D. Nayeri, *A comprehensive review on the removal of antibiotics from water and wastewater using carbon nanotubes: synthesis, performance, and future challenges*, Environmental Science: Water Research & Technology, 9 (2023) 11-37.

[42] V. Homem, L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review*, Journal of Environmental Management, 92 (2011) 2304-2347.

[43] H. Yu, Y. Tao, D. Chen, Y. Wang, Z. Yuan, *Development of an HPLC–UV method for the simultaneous determination of tetracyclines in muscle and liver of porcine, chicken and bovine with accelerated solvent extraction*, Food chemistry, 124 (2011) 1131-1138.

[44] L. Xu i in., *Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review*, Science of the Total Environment, 753 (2021) 1-17.

[45] Y. Kong, L. Wang, Y. Ge, H. Su, Z. Li, *Lignin xanthate resin–bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water*, Journal of Hazardous Materials, 368 (2019) 33-41.

[46] A.A. Borghi, M.S.A. Palma, *Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment*, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 50 (2014) 25-40.

[47] S.S. Priya, K.V. Radha, *A review on the adsorption studies of tetracycline onto various types of adsorbents*, Chemical engineering communications, 204 (2017) 821-839.

[48] K.V.G. Ravikumar, G. Debayan, P. Mrudula, N. Chandrasekaran, M. Amitava, *In situ formation of bimetallic FeNi nanoparticles on sand through green technology: Application for tetracycline removal*, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 14 (2020) 1-13.

[49] F. Ahmad, D. Zhu, J. Sun, *Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives*, Environmental Sciences Europe, 33 (2021) 1-17.

[50] H.J. Sinbah, M.H. Khazaal, H.S. Hassen, E.S. Hassan, *A comparison of kinetic studies of kaolin clay and rice husks for ciprofloxacin adsorption*, International Journal of Applied Pharmaceutics, 15 (2023) 132-137.

[51] R. Lebbihi, L. Haddad, S. M'Nassri, H. Daoudi, R. Majdoub, *Optimizing ciprofloxacin antibiotic adsorption on Algerian mineral clay for water remediation: a Box-Behnken design approach*, Biomass Conversion and Biorefinery, 14 (2024) 22443–22460.

[52] F. Gamoń, M. Tomaszewski, G. Cema, A. Ziembińska-Buczyńska, *Adsorption of oxytetracycline and ciprofloxacin on carbon-based nanomaterials as affected by pH*, Archives of Environmental Protection, 48 (2022) 34-41.

[53] H. Mesallati, A. Umerska, K.J. Paluch, L. Tajber, *Amorphous Polymeric Drug Salts as Ionic Solid Dispersion Forms of Ciprofloxacin*, Molecular pharmaceutics, 14. (2017) 2209-2223.

[54] E. Çalışkan, S. Göktürk, *Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon*, Separation Science and Technology, 45 (2010) 244-255.

[55] M. Wu i in., *Adsorption of sulfamethoxazole and tetracycline on montmorillonite in single and binary systems*, Colloids and Surfaces A, 575 (2019) 264-270.

[56] G. Prasannamedha, P. S. Kumar, *A Review on Contamination and Removal of Sulfamethoxazole from Aqueous Solution using Cleaner Techniques: Present and Future Perspective*, Journal of Cleaner Production, 250 (2020) 119553.

[57] Y. Ma i in., *Carbon nanotube supported sludge biochar as an efficient adsorbent for low concentrations of sulfamethoxazole removal*, Science of the Total Environment, 718 (2020) 1-12.

[58] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, *Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their infuence on human health*, Journal of Hazardous Materials, 196 (2011) 1-15.

[59] H. Chen, B. Gao, H. Li, L.Q. Ma, *Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media*, Journal of Contaminant Hydrology, 126 (2011) 29–36.

[60] S. Chandra i in., *Biochar-Supported TiO_2-Based Nanocomposites for the Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Water—A Review*, Toxics, 9 (2021) 1-20.
[61] J. Gao, J.A. Pedersen, *Adsorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Clay Minerals*, Environmental science & technology, 39 (2005) 9509-9516.
[62] K. L. Chen, L. C. Liu, W. R. Chen, *Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils*, Environmental Pollution, 231 (2017) 1163-1171.
[63] C.E. Rodríguez-Martínez, E. Gutiérrez Segura, C. Fall, A. Colín-Cruz, *Removal of sulfamethoxazole in aqueous solution by two activated carbons from secondary sludge and biomass*, Desalination and Water Treatment, 158 (2019) 67-78.
[64] J. C. Serna-Carrizales, V. H. Collins-Martínez, E. Flórez, C. F. A. Gomez-Duran, G. Palestino, R. Ocampo-Pérez, *Adsorption of sulfamethoxazole, sulfadiazine and sulfametazine in single and ternary systems on activated carbon. Experimental and DFT computations*, Journal of Molecular Liquids, 324 (2021) 1-11.
[65] R. Ma i in., *Recent Advances in Carbon-Based Materials for Adsorptive and Photocatalytic Antibiotic Removal*, Nanomaterials, 12 (2022) 1-25.
[66] T. Thiebault, *Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspective*s, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 50 (2020) 1451-1514.
[67] Y. Dai, J. Li, D. Shan, *Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste Auricularia auricula dregs*, Chemosphere, 238 (2020) 1-12.
[68] H. M. Jang, E. Kan, *A novel hay-derived biochar for removal of tetracyclines in water*, Bioresource technology, 274, (2019) 162-172.
[69] X. Zhu i in., *Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline*, Bioresource Technology, 263 (2018) 475-482.
[70] M. Beiranvand, S. Farhadi, A. Mohammadi-Gholami, *Adsorptive removal of tetracycline and ciprofloxacin drugs from water by using a magnetic rod-like hydroxyapatite and MIL-101(Fe) metal organic framework nanocomposite*, RSC advances, 12(53), (2022) 34438-34453.
[71] T.T. Weor, A.U Itodo, I.S. Eneji, S.T. Iningev, G.T. Buluku, *Aqueous Phase Sorptive Removal of Tetracycline and Ciprofloxacin: Isotherm Study and Synergistic Effect Consideration*, Chemistry Research Journal, 6(1) (2021) 142-151.

[72] F. Hashemzadeh, M. Ariannezhad, S. H. Derakhshandeh, *Sustainable removal of tetracycline and paracetamol from water using magnetic activated carbon derived from pine fruit waste*, Scientific Reports, 14(1) (2024) 1-14.

[73] R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlatz, A. Celzard, *Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char*, Chemosphere, 149 (2016) 168-176.

[74] L. Zhang i in., *Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes*, Chemical Engineering Journal, 178 (2011) 26-33.

[75] X. Zhang i in., *Study on adsorption of tetracycline by Cu-immobilized alginate adsorbent from water environment*, International Journal of Biological Macromolecules, 124 (2019) 418-428.

[76] K. Valizadeh i in., *Preparation and characterization of chitosan-curdlan composite magnetized by zinc ferrite for efficient adsorption of tetracycline antibiotics in water*, International Journal of Biological Macromolecules, 235 (2023) 1-10.

[77] S.J. Olusegun, N. D. S. Mohallem, *Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesized kaolinite supported $CoFe_2O_4$ nanoparticles**, Environmental Pollution, 260 (2020) 1-11.

[78] W.K. Abdulsahib, S.H. Ganduh, M.A. Mahdi, L.S. Jasim, *Adsorptive removal of doxycycline from aqueous solution using graphene oxide/hydrogel composite*, International Journal of Applied Pharmaceutics, 12(6) (2020) 100-106.

[79] G. Kaura, N. Singh, A. Rajor, *Adsorption of doxycycline hydrochloride onto powdered activated carbon synthesized from pumpkin seed shellby microwave-assisted pyrolysis*, Environmental Technology & Innovation, 23 (2021) 1-14.

[80] W. A. Khanday, S. A. Khanday, M. A. Shah, M. Danish, P. U. Okoye, *Microporous Erionite-activated Carbon Composite From Oil Palm Ash for Doxycycline Antibiotic Removal*, Environmental Processes, 8(4) (2021) 1501-1515.

[81] Q. Ren i in., *Preparation of Zr-MOFs for the adsorption of doxycycline hydrochloride from wastewater*, Green Processing and Synthesis, 12(1) (2023) 20228127.

[82] N. Rahman, P. Varshney, *Effective removal of doxycycline from aqueous solution using CuO nanoparticles decorated poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/chitosan*, Environmental Science and Pollution Research, 28(32) (2021) 43599–43617.

[83] Z.W. Zeng i in., *Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures*, Frontiers in chemistry, 6 (2018) 1-11.

[84] F. N. Türk, H. Arslanoğlu, *Chitosan-Derived Porous Carbon for Efficient Adsorptive Removal of Amoxicillin and Doxycycline Antibiotics from Aqueous Systems*, Water, Air, & Soil Pollution, 236(9) (2025) 1-17.

[85] A.M. Kusum, M.H. Kabir, M.S. Islam, M. Sakil, S. Yasmin, *Sorbitol-modified graphene oxide-iron oxide nanocomposite for efficient doxycycline removal: mechanistic and kinetic insights*, RSC advances, 16(5) (2026) 4214-4227.

[86] G. Murtaza i in., *Adsorption-desorption of doxycycline using pyrophosphoric acid modified biochar derived from sesame stalk*, Global Nest Journal, 27(6) (2025) 1-7.

[87] J. G. Shang, X. R. Kong, L. L. He, W. H. Li, Q. J. H. Liao, *Low-cost biochar derived from herbal residue: characterization and application for ciprofloxacin adsorption*, International journal of environmental science and technology, 13(10), (2016) 2449-2458.

[88] S. Ahmadia, A. Banachb, F. K. Mostafapourc, D. Balarak, *Study survey of cupric oxide nanoparticles in removal efficiency of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution: adsorption isotherm study*, Desalination and Water Treatment, 89 (2017) 297-303.

[89] X. Zhang i in., *Novel alginate particles decorated with nickel for enhancing ciprofloxacin removal: Characterization and mechanism analysis*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 169 (2019) 392-401.

[90] T. Van Tran i in*., Amino-functionalized MIL-88B (Fe)-based porous carbon for enhanced adsorption toward ciprofloxacin pharmaceutical from aquatic solutions*, Comptes Rendus Chimie, 22(11-12) (2019) 804-812.

[91] N. Dhiman, N. Sharma, *Batch adsorption studies on the removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using ZnO nanoparticles and groundnut (Arachis hypogaea) shell powder: a comparison*, Indian Chemical Engineer, 61(1) (2019) 67-76.

[92] S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-amornsri, M.F.R. Pereira, P. Serp, J.L. Figueiredo, *Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin*, Catalysis Today 186 (2012) 29– 34.

[93] F. Yu, S. Sun, S. Han, J. Zheng, J. Ma, *Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal, 285 (2016) 588-595.

[94] S. Yadav, N. Goel, V. Kumar, K. Tikoo, S. Singhal, *Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation*, Environmental Science and Pollution Research, 25 (2018) 2942–2957.

[95] M. C. Tonucci, L. V. Alves Gurgel, S. F. de Aquino, *Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal*

of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies, Industrial Crops and Products, 74 (2015) 111-121.

[96] R. Rostamian, H. Behnejad, *A Comparative Adsorption Study of Sulfamethoxazole onto Graphene and Graphene oxide Nanosheets through Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling*, Process Safety and Environmental Protection, 102 (2016) 20-29.

[97] F. Wang, W. Sun, W. Pan, N. Xu, *Adsorption of sulfamethoxazole and 17β-estradiol by carbon nanotubes/$CoFe_2O_4$ composites*, Chemical Engineering Journal, 274 (2015) 17-29.

[98] F, Reguyal, A. K. Sarmah, *Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17α-ethinylestradiol*, Science of the Total Environment, 628–629 (2018) 722–730.

[99] Y. Sun, J. Bian, Q. Zhu, *Sulfamethoxazole removal of adsorption by carbon – Doped boron nitride in water*, Journal of Molecular Liquids, 349 (2022) 1-8.

[100] G. Prasannamedha, P. Senthil Kumar, R. Mehala, T.J. Sharumitha, D. Surendhar, *Enhanced Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole from Water using Biochar Derived from Hydrothermal Carbonization of Sugarcane Bagasse*, Journal of Hazardous Materials, 407 (2021) 124825.

[101] H.H. Ngo i in., *New chitosan-biochar composite derived from agricultural waste for removing sulfamethoxazole antibiotics in water*, Bioresource technology, 385 (2023) 129384.

[102] R. Zhang i in., *Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar*, Journal of Cleaner Production, 256 (2020) 1-12.

[103] L. Zheng i in., *Adsorption of sulfamethoxazole and sulfadiazine on phosphorus-containing stalk cellulose under different water pH studied by quantitative evaluation*, Environmental Science and Pollution Research, 27(34) (2020) 43246-43261.

[104] G.G. Hacıosmanoğlu i in., *Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review*, Journal of Environmental Management, 317 (2022) 1-14.

[105] P.H. Chang, Z. Li, W.T. Jiang, B. Sarkar, *Clay minerals for pharmaceutical wastewater treatment*, Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, 7 (2019)167-196.

[106] S. Barakan, V. Aghazadeh, *The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review*, Environmental Science and Pollution Research, 28 (2021) 2572-2599.

[107] A.M. Awad i in., *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review*, Separation and Purification Technology, 228 (2019) 1-39.

[108] C. Detellier, *Functional kaolinite*, The Chemical Record, 18(7-8) (2018) 868-877.

[109] R. Cheng, H. Li, Z. Liu, C. Du, *Halloysite Nanotubes as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Low-Concentration Antibiotics Ciprofloxacin*, Minerals, 8 (2018) 1-14.

[110] B. Szczepanik i in., *Effect of temperature on halloysite acid treatment for efficient chloroaniline removal from aqueous solutions*, Clays and Clay Minerals, 65(#) (2017) 155-167.

[111] W. Duan, N. Wang, W. Xiao, Y. Zhao, Y. Zheng, *Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite*, Journal of Molecular Liquids, 269 (2018) 874–881.

[112] J. Sołtys i in., *Haloizyt ze złoża Dunino jako surowiec do wytwarzania sorbentów mineralnych*, Sorbenty mineralne, Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie, Materiały konferencyjne. Kraków, AGH (2013).

[113] L. Lisuzzo, G. Cavallaro, F. Parisi, S. Milioto, G. Lazzara, *Colloidal stability of halloysite clay nanotubes*, Ceramics International, 45(2) (2019) 2858-2865.

[114] X. Wu i in., *Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes*, Applied Clay Science, 119 (2016) 284–293.

[115] A. Ashiq i in., *Sorption process of municipal solid waste biochar-montmorillonite composite for ciprofloxacin removal in aqueous media*, Chemosphere, 236 (2019) 1-11.

[116] H. Han i in., *A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants*, Journal of Hazardous Materials, 369 (2019) 780-796.

[117] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, *Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges*, Journal of Colloid and Interface Science, 351 (2010) 254–260.

[118] W-T. Jiang, P-H. Chang, Y. Tsai, Z. Li, *Halloysite nanotubes as a carrier for the uptake of selected pharmaceuticals*, Microporous and Mesoporous Materials, 220, (2016) 298-307.

[119] P.H. Chang, Z. Li, W.T. Jiang, J.S. Jean, *Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals*, Applied Clay Science, 46 (2009) 27–36.

[120] Z. Li, P.H. Chang, J.S. Jean, W.T. Jiang, C.J. Wang, *Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution*, Journal of Colloid and Interface Science, 341 (2010) 311–319.

[121] N. Liu i in., *Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites*, Journal of Hazardous Materials, 225 (2012) 28-35.

[122] Y. J. Wang, D. A. Jia, R. J.Sun, H. W. Zhu, D. M. Zhou, *Adsorption and Cosorption of Tetracycline and Copper(II) on Montmorillonite as Affected by Solution pH*, Environmental Science & Technology, 42(9), (2008) 3254-3259.

[123] M.C. da Rocha i in., *Effect of doxycycline into clay minerals under UV light: An approach of antibacterial activity*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 711 (2025) 1-12.

[124] C.J. Wang, Z. Li, W.T. Jiang, *Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals*, Applied Clay Science, 53 (2011) 723–728.

[125] Q. Wu, Z. Li, H. Hong, K. Yin, L. Tie, *Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite*, Applied Clay Science, 50 (2010) 204–211.

[126] M.E.R. Jalil, M. Baschini, K. Sapag, *Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite*, Applied Clay Science, 114 (2015) 69–76.

[127] C.J. Wang, Z. Li, W.T. Jiang, J.S. Jean, C.C. Liu, *Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite*, Journal of Hazardous Materials, 183 (2010) 309–314

[128] B. Gulen, P. Demircivi, *Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design*, Journal of Molecular Structure, 1206 (2020) 1-10.

[129] A. Avcı, İ. İnci, N. Baylan, *A Comparative Adsorption Study with Various Adsorbents for the Removal of Ciprofloxacin Hydrochloride from Water*, Water, Air, & Soil Pollution, 230 (2019) 1-9.

[130] A. Septian, S. Oh, W.S. Shin, *Sorption of antibiotics onto montmorillonite and kaolinite: Competition modeling*, Environmental Technology, 40 (2019) 2940-2953.

[131] N. Genç, E. Can Dogan, M. Yurtsever, *Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution*, Water science and technology, 68 (2013) 848-855.

[132] Z. Li i in., *A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 88 (2011) 339– 344.

[133] Q. Wu, Z. Li, H. Hong, R. Li, W-T. Jiang, *Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces*, Water Research 47 (2013) 256-268.

[134] T.M. Berhane, J. Levy, M.P.S. Krekeler, N.D. Danielson, *Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature*, Applied Clay Science, 132 (2016) 518-527.

[135] L. Lu, M. Gao, Z. Gu, S. Yang, Y. Liu, *A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites*, Journal of environmental sciences, 26(12), (2014) 2535-2545.

[136] G. Crini, *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, Progress in polymer science, 30 (2005) 38-70.
[137] S. E. Bailey, T.J. OLIN, R. M. Bricka, D.D. Adrian, *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Water research, 33 (1999) 2469-2479.
[138] J. Tang, B. Mu, L. Zong, A. Wang, *From waste hot-pot oil as carbon precursor to development of recyclable attapulgite/carbon composites for wastewater treatment*, Journal of Environmental Sciences, 75 (2019) 346-358.
[139] L. Guardia i in., *Apple waste: A sustainable source of carbon materials and valuable compounds*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7 (2019) 17335-17343.
[140] J. Tang, L. Zong, B. Mu, Y. Kang, A. Wang, *Attapulgite/carbon composites as a recyclable adsorbent for antibiotics removal*, Korean Journal of Chemical Engineering, 35 (2018) 1650-1661.
[141] F.G. Nunes Filho, E.C. Silva Filho, J.A. Osajima, A.P. de Melo Alves, M.G. Fonseca, *Adsorption of tetracycline using chitosan–alginate–bentonite composites*, Applied Clay Science 239 (2023) 106952.
[142] A. Ashiq i in., *Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media*, Journal of environmental management, 236 (2019) 428-435.
[143] V. Arya, L. Philip, *Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe_3O_4 coated polymer clay composite*, Microporous and Mesoporous Materials, 232 (2016) 273-280.
[144] S. Das, A. Barui, A. Adak, *Montmorillonite impregnated electrospun cellulose acetate nanofiber sorptive membrane for ciprofloxacin removal from wastewater*, Journal of Water Process Engineering, 37 (2020) 273-280.
[145] Z. Zhao, W. Zhou, *Insight into interaction between biochar and soil minerals in changing biochar properties and adsorption capacities for sulfamethoxazole**, Environmental Pollution, 245 (2019) 208-217.
[146] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American chemical society, 60 (1938) 309–319.
[147] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, UK, 1982.
[148] W. Barszcz, M. Łożyńska, J. Molenda, *Impact of pyrolysis process conditions on the structure of biochar obtained from apple waste*, Scientific Reports, 14(1) (2024) 1-11.
[149] A.C. Gowman i in., *Physicochemical Analysis of Apple and Grape Pomaces*, BioResources, 14(2) (2019) 3210-3230.

[150] T. Wang i in., *Evaluation of the potential of pelletized biomass from different municipal solid wastes for use as solid fuel*, Waste Management, 74 (2018) 260-266.

[151] R. H. Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, J.N. Sahu, *Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption*, BioResources, 8(2) (2013) 2950-2966.

[152] M.A. Lopez-Velazquez,V. Santes,J. Balmaseda,E. Torres-Garcia, *Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 99 (2013) 170-177.

[153] M. S. Kumar, H. M. Shaikh, M. Asif, E. H. Al-Ghurabi, *Engineered biochar from wood apple shell waste for high-efficient removal of toxic phenolic compounds in wastewater*, Scientific Reports, 11(1) (2021) 1-17.

[154] C. Călin i in., *A Thermogravimetric Analysis of Biomass Conversion to Biochar: Experimental and Kinetic Modeling*, Applied Sciences, 14(21) (2024) 1-23.

[155] Z. Marsa, C. Bouchelta, N. Ramdane, M. S. Medjram, P. Magri, *Effect of Al13 polycation grafting on apple wastes activated carbon that have a porous structure*, Oriental Journal of Chemistry, 33(2) (2017) 598-610.

[156] J. Paini, V. Benedetti, M. Scampicchio, M. Baratieri, F. Patuzzi, *Thermochemical valorization of spent apple seeds: preliminary assessment by thermogravimetric analysis coupled with evolved gas characterization*, Environmental Science, Chemistry, Agricultural and Food Sciences, (2019) 1-12.

[157] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (1999) 1379–1389.

[158] F. L. Pua i in., *Solvolytic liquefaction of oil palm empty fruit bunch (EFB) fibres: Analysis of product fractions using FTIR and pyrolysis-GCMS*, Sains Malaysiana, 42(6) (2013) 793-799.

[159] X. Wang, H. Guo, F. Wang, T. Tan, H. Wu, H. Zhang, *Halloysite nanotubes: an eco-friendly adsorbent for the adsorption of Th(IV)/U(VI) ions from aqueous solution*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 324 (2020) 1151-1165.

[160] S. Ramanayaka, B. Sarkar, A. T. Cooray, Y. Sik Ok, M. Vithanage, *Halloysite nanoclay supported adsorptive removal of oxytetracycline antibiotic from aqueous media*, Journal of hazardous materials, 384 (2020) 1-9.

[161] M. Fizir, P. Dramou, N. S. Dahiru, W. Ruya, T. Huang, H. He, *Halloysite nanotubes in analytical sciences and in drug delivery: A review*, Microchimica Acta, 185 (2018) 1-33.

[162] B. Szczepanik i in., *The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies*, Journal of Molecular Structure, 1084 (2015) 16-22.

[163] H. Cheng, R. L. Frost, J. Yang, Q. Liu, J. He, *Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite*, Spectrochimica Acta Part A, 77, (2010), 1014-1020.

[164] S. Mellouk i in., *Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*, Applied Clay Science 44 (2009) 230–236.

[165] H. Qu, S. He, H. Su, *Efficient preparation of kaolinite/ methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor*, Scientific reports, 9(1) (2019) 1-8.

[166] R. Duarte-Silva, M. A. Villa-García, M. Rendueles, M. Díaz, *Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents*, Applied Clay Science, 90 (2014) 73-80.

[167] U. O. Aroke, U. A. El-Nafaty, *XRF, XRD and FTIR Properties and Characterization of HDTMA-Br Surface Modified Organo-Kaolinite Clay*, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 4(4) (2014) 817-825.

[168] G. Jozanikohan, M. N. Abarghooei, *The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir*, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 12(8) (2022) 2093-2106.

[169] N. Worasith, B. A. Goodman, J. Neampan, N. Jeyachoke, P. Thiravetyan, *Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques*, Clay Minerals, 46(4) (2011) 539-559.

[170] J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas, R. Leboda, V.M. Gun'ko, *Carbon-mineral adsorbents with a diatomaceous earth/perlite matrix modified by carbon deposits*, Microporous and Mesoporous Materials, 156 (2012) 209-216.

[171] K. Schenzel, S. Fischer, E. Brendler, *New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy*, Cellulose, 12(3) (2005) 223-231.

[172] C. Muñoz-Ferreiro, C. López-Pernía, Á. Gallardo- López, R. Poyato, *Unravelling the optimization of few-layer graphene crystallinity and electrical conductivity in ceramic composites by Raman spectroscopy*, Journal of the European Ceramic Society, 41 (2021) 290-298.

[173] H. P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, Carbon, 32 (1994) 759-769.

[174] H. P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 40 (2002) 145–149

[175] J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Schol, P. Adelhelm, *Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials*, *C*, *4*(2) (2018) 1-13.

[176] C.K. Lim, H.H. Bay, C.H. Noeh, A. Aris, Z.A. Majid, Z. Ibrahim, *Application of zeolite-activated carbon macrocomposite for the adsorption of Acid Orange 7: isotherm. kinetic and thermodynamic studies*, Environ. Sci. Pollut. Res., 20 (2013) 7243–7255

[177] Y.S., Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*, Dyes and Pigments, 77 (2008) 16–23.

[178] M. H. V. Baouab, A. Chaabane, *Inverse Gas Chromatography infinite dilution for the determination of the dispersive surface free energy and acid–base interactions of cationized cotton fibers*, Journal of the Tunisian Chemical Society, 19 (2017) 237-249.

[179] S. Mohammadi-Jam, K.E. Waters, *Inverse gas chromatography applications: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, 212 (2014) 21-44.

[180] Z. Witkiewicz, P. Słomkiewicz, *Inverse gas chromatography, w: Reference module in chemistry*, molecular sciences and chemical engineering, 4, (2018) 193-201.

[181] Y. Dai i in., *A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater*, Separation Science and Technology, 55 (2020) 1005-1021.

[182] J. Scaria, K.V. Anupama, P.V. Nidheesh, *Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management*, Science of the Total Environment, 771 (2021) 1-23.

[183] Y. Zhao, J. Geng, X. Wang, X. Gu, S. Gao, *Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects*, Ecotoxicology, 20(5) (2011) 1141-1147.

[184] C. Peiris, S.R. Gunatilake, T.E. , Mlsna, D. Mohan, M. Vithanage, *Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review*. Bioresource Technology, 246 (2017) 150-159.

[185] H. Chen, B. Gao, H. Li, *Functionalization, pH, and ionic strength influenced sorption of sulfamethoxazole on Graphene*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 310-315.

[186] N. Genç, E. C. Dogan, *Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice*, Desalination and Water Treatment, 53(3) (2015) 785-793.

[187] X. Peng i in., *Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon*, Journal of Colloid and Interface Science, 460 (2015) 349-360.
[188] M. Bizi, F. E. El Bachra, *Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment*, Powder Technology, 362, 323-333.
[189] D. G. Kim, D. Choi, S. Cheon, S. O. Ko, S. Kang, S. Oh, *Addition of biochar into activated sludge improves removal of antibiotic ciprofloxacin*, Journal of Water Process Engineering, 33 (2020) 1-9.
[190] X. Peng, F. Hu, H. Dai, Q. Xiong, C. Xu, *Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 65 (2016) 472-481.
[191] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, *Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health*, Journal of Hazardous Materials, 196 (2011) 1-15.
[192] D. Avisar, O. Primor, I. Gozlan, H. Mamane, *Sorption of Sulfonamides and Tetracyclines to Montmorillonite Clay*, Water, Air, & Soil Pollution, 209(1), 439-450.
[193] D. Zhang, B. Pan, H. Zhang, P. Ning, B. Xing, *Contribution of Different Sulfamethoxazole Species to Their Overall Adsorption on Functionalized Carbon Nanotubes*, Environmental Science & Technology, 44(10), (2010) 3806-3811.
[194] W. Zheng, Y. Shi, G. Liu, B. Zhao, L. Wang, *Heteroatom-doped highly porous carbons prepared by in situ activation for efficient adsorptive removal of sulfamethoxazole*, RSCadvances, 10(3) (2020) 1595-1602.
[195] K. Jedynak, M. Repelewicz, K. Kurdziel, D. Wideł, *Mesoporous carbons as adsorbents to removal of methyl orange (anionic dye) and methylene blue (cationic dye) from aqueous solutions*, Desalination and Water Treatment, 220 (2021) 636-379.
[196] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, H. Maghat, Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, *Karbala International Journal of Modern Science*, *4*(2), (2018) 244-254.
[197] P. Szymczyk, U. Filipkowska, T. Jóźwiak, I. Kłodowska, *Wykorzystanie biomasy glonów do usuwania barwy z roztworów wodnych*, Proceedings of the Interdyscyplinarne Zagadnienia i Inzynierii i Ochronie Srodowiska; Traczewska, T., Kazmierczak, B., Eds, (2017) 881-894.
[198] Langmuir, I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, Journal of the American Chemical Society, 38 (1916) 2221–2295.

[199] M. A. Al.-Ghouti, D. A. Da'ana, *Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review*, Journal of Hazardous Materials, 393 (2020) 1-22.
[200] A. S. Özcan, A. Özcan, *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite*, Journal of Colloid and Interface Science 276 (2004) 39–46.
[201] M.A. Boudart, M. Mears, D. E. Vannice, *Kinetics of heterogenous catalytic reactions*, Ind. Chim. Belge I (1967) 281–284.

VIII. Streszczenie

Opisano syntezę kompozytów mineralno-węglowych z odpadów przetwórstwa owocowego jako prekursora węglowego i nośników mineralnych: haloizytu kopalnianego, nanorurek haloizytowych oraz kaolinitu. Syntezę wykonywano w stosunkach masowych odpadów owocowych do minerału 9:1 i 18:1, a temperatury wygrzewania wynosiły 500ºC i 800ºC w atmosferze azotu.

Kompozyty mineralno-węglowe scharakteryzowano z wykorzystaniem następujących metod: niskotemperaturowej adsorpcji azotu, spektroskopią fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), inwersyjną chromatografią gazową (IGC), skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią dyspersji energii (analiza SEM/EDS), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopii Ramana, wyznaczenia punktu zerowego ładunku (pH_{PZC}), oznaczania tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehm'a, oznaczenia zawartości węgla.

Na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu wykazano, że wartości powierzchni właściwej otrzymanych kompozytów mineralno-węglowych były wyższe w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów. Analiza SEM/EDS, XPS potwierdziła obecność węgla na powierzchni kompozytów. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) umożliwiła potwierdzenie zmian na powierzchni otrzymanych kompozytów w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów. Spektroskopia Ramana pozwoliła potwierdzić obecność węgla krystalicznego w kompozytach mineralno-węglowych. Metoda Boehma wykazała obecność zarówno grup kwasowych jak i zasadowych na powierzchni kompozytów. Wartość pH_{PZC} dla kompozytu CHS1a wynosiła 6,45. Metoda inwersyjnej chromatografii gazowej wykazała, że wartość składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej dla CHS1a wynosiła 252,2 mJ/m^2.

Otrzymane kompozyty mineralno-węglowe zastosowano jako adsorbenty tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody. Zbadano wpływ rodzaju adsorbentu na proces adsorpcji. Na podstawie przeprowadzonych badań uznano adsorbent haloizytowo-węglowy CHS1a jako najlepszy do adsorpcji wybranych badanych antybiotyków z wody. Dlatego wybrano adsorbent CHS1a do dalszych badań adsorpcji z wody. Zbadano wpływ masy adsorbentu, początkowego pH, czasu kontaktu, początkowego stężenia i temperatury na proces adsorpcji.

Wykazano także, że jest możliwe porównanie wartości stopnia usuwania badanych adsorbatów z parametrami: powierzchni właściwej, objętości porów oraz składową

dyspersyjnej energii powierzchniowej i właściwościami donorowo-akceptorowych tych adsorbentów.

Pomiary kinetyki adsorpcji na adsorbencie CHS1a wykazały, że adsorpcja przebiega zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu dla wszystkich badanych antybiotyków. Stałe szybkości wzrastały w następującym kierunku: cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina < sulfametoksazol.

Pomiary izoterm adsorpcji wykazały, że najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano dla wielocentrowego modelu adsorpcji Langmuira. Wartości stałych adsorpcji wraz ze wzrostem temperatury zmniejszały się, co sugeruje egzotermiczny charakter procesu adsorpcji. Stałe równowagi adsorpcji wzrastały w kierunku sulfametoksazol < cyprofloksacyna < doksycyklina < tetracyklina.

IX. Abstract

The synthesis of mineral-carbon composites from fruit pomace waste as a carbon precursor, and mined halloysite, halloysite nanotubes and kaolinite as mineral templates was described. The synthesis was carried out at mass ratios fruit pomace waste to mineral carrier 9:1 and 18:1, and with heating temperatures 500ºC and 800ºC in nitrogen atmosphere.

The mineral-carbon composites were characterized using the following methods: low-temperature nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Inverse gas chromatography (IGC), scanning electron microscopy with energy dispersion spectroscopy (SEM/EDS analysis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, determination of the point of zero charge (pH_{PZC}), determination of oxygen functional groups by the Boehm method, determination of carbon concentration.

Based on nitrogen adsorption/desorption isotherms, it was demonstrated that the specific surface areas of the resulting mineral-carbon composites were higher than those of the unmodified minerals. The SEM/EDS analysis confirmed carbon presence on the composite surface. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) allowed confirmation of changes in the surface of the resulting composites compared to the unmodified minerals. Raman spectroscopy confirmed the presence of crystalline carbon in the mineral-carbon composites. The Boehm method revealed the presence of both acidic and basic groups on the surface of the composites. The pH_{PZC} value for the CHS1a composite was 6.45. The inverse gas chromatography method showed that the dispersive component of surface energy for CHS1a was 252.2 mJ/m^2.

The mineral-carbon composites obtained were used as adsorbents for tetracycline, doxycycline, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in water. The effect of the type of adsorbent on the adsorption process was investigated. Based on the studies conducted, the CHS1a halloysite-carbon adsorbent was identified as the best for the adsorption of selected antibiotics from water. Therefore, the CHS1a adsorbent was selected for further studies on adsorption from water. The effect of adsorbent mass, initial pH, contact time, initial concentration and temperature on the adsorption process was investigated.

It has also been demonstrated that it is possible to correlate the removal efficiency of the adsorbates under investigation with parameters such as specific surface area, pore volume and the dispersion component of surface energy, as well as with the donor-acceptor properties of these adsorbents.

Measurements of adsorption kinetics on the CHS1a adsorbent showed that adsorption follows a pseudo-second-order kinetic model for all the antibiotics studied. The rate constants increased in the following order: ciprofloxacin < doxycycline < tetracycline < sulfamethoxazole.

Measurements of adsorption isotherms showed that the best fit to the experimental data was obtained using the multicentre Langmuir adsorption model. The values of the adsorption constants decreased with increasing temperature, suggesting an exothermic nature of the adsorption process. The adsorption equilibrium constants increased in the order: sulfamethoxazole < ciprofloxacin < doxycycline < tetracycline.

Niniejsza rozprawa doktorska była częściowo finansowana w ramach projektów:

1. Projekt UJK dla doktorantów (2025): SUPD.RN.25.023 „Aktywny udział w konferencji naukowej”, Katarzyna Piekacz, 17.02.2025-31.12.2025, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
2. Projekt UJK dla doktorantów (2026): SUPD.RN.26.046 „Aktywny udział w konferencji naukowej lub w międzynarodowym wydarzeniu Artystycznym’’, Katarzyna Piekacz, 30.03.2026-30.09.2026, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
3. Projekt pn. „Wspólnie Stwórzmy Przyszłość – interdyscyplinarnie dla regionu” realizowany w ramach środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Programie „Regionalna Inicjatywa Doskonałości”. Program Młody badacz: RID/2025/MB/07, 20.01.2025-30.06.2025r.
4. Projekt pn. „Wspólnie Stwórzmy Przyszłość – interdyscyplinarnie dla regionu” realizowany w ramach środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Programie „Regionalna Inicjatywa Doskonałości”. Program Młody badacz: RID/2025/MB/13, 02.07.2025-31.12.2025r.
5. Projekt pn. „Wspólnie Stwórzmy Przyszłość – interdyscyplinarnie dla regionu” realizowany w ramach środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Programie „Regionalna Inicjatywa Doskonałości”. Program Młody badacz: 3/MB/2026, 26.01.2026-30.06.26r.