

Autoreferat
przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

Tomasz Józwiak

Wydział Geoinżynierii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Olsztyn 2021

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.....	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....	4
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).....	4
4.1. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.....	5
4.2. Charakterystyka dorobku naukowego.....	8
4.3. Omówienie celu badań, uzyskanych wyników i ich znaczenie.....	11
4.4. Podsumowanie osiągnięcia naukowego.....	31
4.5. Omówienie pozostałej działalności naukowo-badawczej.....	37
4.5.1 Badania nad właściwościami sorbentów chitozanowych	38
4.5.2 Badania nad aminowaniem sorbentów polisacharydowych	57
4.5.3 Badania nad sorpcją barwników na materiałach odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego.....	63
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	68
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	69
6.1. Działalność dydaktyczna	69
6.2. Działalność organizacyjna	71
6.3. Pozostałe formy aktywności popularyzujące naukę.....	72
7. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej.....	73
7.1. Uzyskane stypendia naukowe	73
7.2. Uczestnictwo w projektach dotyczących komercjalizacji wyników badań	73
7.3. Promotor pomocniczy w przewodach doktorskich	74
7.4. Nagrody i wyróżnienia	74

1. Imię i nazwisko

Tomasz Józwiak

Identyfikatory baz danych

- ORCID ID: **0000-0003-3360-9827**
- Web of Science Researcher ID: **ABF-2913-2021**
- Scopus Author ID: **55883625100**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- 11.2015 stopień naukowy: **doktor nauk technicznych**
Politechnika Białostocka,
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Dyscyplina – Inżynieria Środowiska
Tytuł rozprawy: *Wpływ sposobu sieciowania chitozanu na efektywność usuwania barwników ze ścieków przemysłowych*
Promotor - dr hab. inż. Urszula Filipkowska
Promotor pomocniczy – dr inż. Joanna Rodziewicz
Recenzenci - dr hab. Małgorzata Jaworska
- dr hab. Małgorzata Pawłowska
- 06.2010 tytuł zawodowy: **magister inżynier ochrony środowiska**
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa
Kierunek – Ochrona Środowiska, Specjalność – Inżynieria ekologiczna
- 02.2009 tytuł zawodowy: **inżynier ochrony środowiska**
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa
Kierunek – Ochrona Środowiska

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

- Od 01.2020** Stanowisko: **Adiunkt**
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Geoinżynierii, Katedra Inżynierii Środowiska
- 10.2016 - 12.2019** Stanowisko: **Adiunkt**
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Inżynierii Środowiska
- 10.2014 - 09.2016** Stanowisko: **Asystent**
Miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Inżynierii Środowiska

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

Osiągnięciem naukowym stanowiącym znaczący wkład w rozwój dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, będącym podstawą do nadania stopnia doktora habilitowanego zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 ze zm.) jest cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b.

Tytuł osiągnięcia stanowiącego podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego:

***Zastosowanie sorbentów chitozanowych do usuwania
azotanów i fosforanów z roztworów wodnych***

4.1. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym jest cykl 9 publikacji zestawionych wg chronologii opublikowania.

- A1** Tomasz Józwiak, Agata Kowalkowska, Urszula Filipkowska, Joanna Struk-Sokołowska, Ludmila Bolozan, Luminita Gache, Marius Ilie (2021). Recovery of phosphorus as soluble phosphates from aqueous solutions using chitosan hydrogel sorbents. *Scientific Reports*. 11. 16766.
DOI: 10.1038/s41598-021-96416-2
140 pkt MEiN. (2021) IF = 4,379 5-letni IF = 4,576
- A2** Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Artur Mielcarek, (2019). Sorption of nutrients (orthophosphate, nitrate III and V) in an equimolar mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃ using chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*. 12. 4104-4117
DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.04.008
70 pkt MEiN. (2019) IF = 4,762 5-letni IF = 4,570
- A3** Tomasz Józwiak, Artur Mielcarek, Wojciech Janczukowicz, Joanna Rodziewicz, Joanna Majkowska-Gadomska, Magdalena Chojnowska, (2018). Hydrogel chitosan sorbent application for nutrient removal from soilless plant cultivation wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 25. 18484–18497. DOI: 10.1007/s11356-018-2078-z
30 pkt MEiN. (2018) IF = 2,914 5-letni IF = 3,108
- A4** Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna, Artur Mielcarek, (2017). The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃. *International journal of biological macromolecules*. 104. 1280-1293.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.07.011
35 pkt MEiN. (2017) IF = 3,909 5-letni IF = 3,929
- A5** Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, Paula Bugajska, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna, Artur Mielcarek, (2018). The influence of the deacetylation degree of chitosan in the form of flakes on the effectiveness of nitrates v sorption from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 23. 88-96.
DOI: 10.15259/PCACD.23.08
11 pkt MEiN. (2018) – czasopismo z “*LISTY FILADELFIJSKIEJ*”
- A6** Paula Bugajska, Urszula Filipkowska, Tomasz Józwiak, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna. (2018). The influence of chitosan flake deacetylation degree on orthophosphate sorption efficiency from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 23. 33-44.
DOI: 10.15259/PCACD.23.03
11 pkt MEiN. (2018) – czasopismo z “*LISTY FILADELFIJSKIEJ*”
- A7** Paula Szymczyk, Urszula Filipkowska, Tomasz Józwiak, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna. (2016). Phosphate removal from aqueous solutions by chitin and chitosan in flakes. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 21, 192-202.
DOI: 10.15259/PCACD.21.21 11 pkt MEiN. (2018)

A8 Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Artur Mielcarek (2014). Application of cross-linked chitosan for nitrate nitrogen (V) removal from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 19. 41-52
DOI: 10.15259/PCACD.19.05 **7 pkt MEiN.** (2014)

A9 Urszula Filipkowska, Tomasz Józwiak, Paula Szymczyk. (2014). Application of cross-linked chitosan for phosphate removal from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 19, 5-14.
DOI: 10.15259/PCACD.19.01 **7 pkt MEiN.** (2014)

Łączna suma punktów – **322 pkt MEIN**, Sumaryczny IF = **15,85**; 5-letni IF= **16,064**

Lista filadelfijska (baza Journal Citation Report) - lista zawiera czasopisma z listy A oraz wybrane czasopisma z listy B MEiN

W tabeli 1 przedstawiono wkład poszczególnych współautorów publikacji.

Tabela 1. Udział poszczególnych autorów w cyklu publikacji

	Tytuł publikacji, Czasopismo i rok	Autorzy	Opis wkładu autora/ współautora
A1	Recovery of phosphorus as soluble phosphates from aqueous solutions using chitosan hydrogel sorbents Scientific Reports 2021	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , wykonanie części eksperymentów, analizy chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji.</u>
		Agata Kowalkowska	Przeprowadzanie części eksperymentów, gromadzenie danych, interpretacja wyników
		Urszula Filipkowska	Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu)
		Joanna Struk-Sokołowska	Konsultacja interpretacji wyników badań, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu)
		Ludmila Bolozan	Przeprowadzanie części eksperymentów, analizy chemiczne
		Luminita Gache	Przeprowadzanie części eksperymentów, analizy chemiczne
		Marius Ilie	Przeprowadzanie części eksperymentów, analizy chemiczne
A2	Sorption of nutrients (orthophosphate, nitrate III and V) in an equimolar mixture of P-PO ₄ , N-NO ₂ and N-NO ₃ using chitosan. Arabian Journal of Chemistry 2019	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie eksperymentów, analizy chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji.</u>
		Urszula Filipkowska	Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu)
		Paula Szymczyk	Przygotowywanie sorbentu, przeprowadzanie części eksperymentów
		Artur Mielcarek	Analizy chemiczne
A3	Hydrogel chitosan sorbent application for nutrient removal from soilless plant cultivation wastewater. Environmental Science and Pollution Research. 2018	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie części eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji.</u>
		Artur Mielcarek	Korekta manuskryptu, analizy fizyko-chemiczne Autor korespondencyjny
		Wojciech Janczukowicz	Konsultacja interpretacji wyników badań
		Joanna Rodziewicz	Konsultacja interpretacji wyników badań
		Joanna Majkowska-Gadomska	Konsultacja interpretacji wyników badań
		Magdalena Chojnowska	Przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie części eksperymentów, zbieranie danych

A4	The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO ₄ , N-NO ₂ and N-NO ₃ . International journal of biological macromolecules. 2017	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji</u> .
		Urszula Filipkowska	Autor korespondencyjny Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu)
		Paula Szymczyk	Przeprowadzanie części eksperymentów
		Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna	Konsultacja interpretacji wyników badań
		Artur Mielcarek	Analizy chemiczne
A5	The influence of the deacetylation degree of chitosan in the form of flakes on the effectiveness of nitrates v sorption from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 2018	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań, przygotowanie sorbentu</u> , przeprowadzenie eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji</u> .
		Urszula Filipkowska	Autor korespondencyjny Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu
		Paula Bugajska	Przeprowadzanie części eksperymentów
		Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna,	Konsultacja interpretacji wyników badań
		Artur Mielcarek	Analizy chemiczne
A6	The influence of chitosan flake deacetylation degree on orthophosphate sorption efficiency from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives 2018	Paula Bugajska	Przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie eksperymentów, przygotowanie publikacji.
		Urszula Filipkowska	Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu), Autor korespondencyjny
		<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , analizy fizyko-chemiczne, <u>interpretacja wyników</u>
		Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna	Konsultacja interpretacji wyników badań
A7	Phosphate removal from aqueous solutions by chitin and chitosan in flakes. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives 2016	Paula Szymczyk	Przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie eksperymentów, przygotowanie publikacji.
		Urszula Filipkowska	Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu), Autor korespondencyjny
		<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , analizy fizyko-chemiczne, <u>interpretacja wyników</u>
		Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna	Konsultacja interpretacji wyników badań
A8	Application of cross-linked chitosan for nitrate nitrogen (V) removal from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 2014	<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne, <u>opracowanie i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji</u> .
		Urszula Filipkowska	Autor korespondencyjny Konsultacja interpretacji wyników badań, Korekta manuskryptu, konsultacja językowa (angielska wersja artykułu)
		Paula Szymczyk	Przeprowadzanie części eksperymentów
		Artur Mielcarek	Analizy chemiczne
A9	Application of cross-linked chitosan for phosphate removal from aqueous solutions. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives 2014	Urszula Filipkowska	Opracowanie i interpretacja wyników badań, przygotowanie publikacji, autor korespondencyjny
		<u>Tomasz Józwiak</u>	<u>Koncepcja pracy, zaprojektowanie badań</u> , przygotowanie sorbentu, przeprowadzenie części eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne
		Paula Szymczyk	Przeprowadzenie części eksperymentów, analizy fizyko-chemiczne

Oświadczenia współautorów odnośnie ich udziału w powstawaniu wspólnych publikacji stanowiących jednotematyczny cykl zostały zamieszczone w Załączniku 5.

Łączna suma punktów za cykl publikacji z uwzględnieniem procentowego udziału habilitanta – **133 pkt MEiN (2019-2021) + 64,5 pkt MEiN (2014-2018).**

Sumaryczny IF cyklu publikacji z uwzględnieniem procentowego udziału habilitanta
- Σ IF = 10,446

4.2. Charakterystyka dorobku naukowego

Łączna liczba punktów za artykuły w czasopismach (60) i rozdziały w monografiach naukowych (3) zgodnie z kryteriami MEiN wynosi **2223 pkt** (w tym 1600 pkt po wprowadzeniu „nowej punktacji” w 2019 r). Sumaryczny Impact Factor dorobku wynosi **IF=82,578, (5-letni IF=85,465)** (Tabela 2).

Poza przedstawionym cyklem publikacji A1-A9 będącym osiągnięciem stanowiącym podstawę do ubiegania się o uzyskanie stopnia doktora habilitowanego jestem autorem/współautorem 46 publikacji z listy MEiN (w tym 27 z listy JCR), 5 publikacji spoza listy MEiN oraz 4 rozdziałów w monografiach o sumarycznej wartości punktów **MEiN – 1901 pkt** i sumarycznym **IF=66,614** (Tabela 2).

Tabela 2. Publikacje – liczba, punkty MEiN, IF (stan na 30.11.2021)

Rodzaje publikacji	Liczba publikacji	Suma punktów	Sumaryczny IF	
			IF	5-letni IF
Publikacje A1-A9 (cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe)	9	322	15,964	16,183
Publikacje w czasopismach z listy MEiN, z wyłączeniem publikacji A1-A9	46	1892	66,614	69,282
Rozdziały w monografiach i referaty konferencyjne	3	4	-	-
Publikowany referat konferencyjny	1	-	-	-
Publikacje spoza listy MNiSW	5	-	-	-
Wszystkie publikacje w czasopismach z listy JCR	31	1952	82,578	85,465
Wszystkie publikacje z wyłączeniem publikacji A1-A9	55	1901	66,614	69,282
Wszystkie publikacje	64	2223	82,578	85,465

Łączna liczba punktów zdobyta jako **pierwszy autor** - **1320 pkt MEiN** (w tym **1080 pkt** po wprowadzeniu „nowej punktacji w 2019 r) a sumaryczny Impact Factor **IF=54,248** (**5-letni IF=55,354**).

Liczba cytowań wg bazy Web of Science wynosi **444** (**326** z wyłączeniem autocytowań) natomiast wg bazy Scopus – **470** (**331** z wyłączeniem autocytowań wszystkich współautorów). Wartość Indeksu Hirscha wg bazy Web of Science wynosi **12**, natomiast wg bazy Scopus – **13** (**10** z wyłączeniem autocytowań) (Tabela 3).

Tabela 3. Cytowania i indeks Hirscha (stan na 30.11.2021)

Źródło	Liczba cytowań	Liczba cytowań bez autocytowań	Indeks Hirscha	Indeks Hirscha bez autocytowań habilitanta
Web of Science	444	326	12	-
Scopus	470	331	13	10
Google Scholar	579	-	13	-
Research Gate	502	-	12	11

W latach 2012-2014 byłem kierownikiem projektu badawczego pt. „*Wpływ usieciowania chitozanu na efektywność usuwania barwników i metali ciężkich z roztworów wodnych*”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu **Preludium** (185 100 zł). W latach 2011-2018 byłem także kierownikiem **7 wydziałowych projektów badawczych** realizowanych w Katedrze Inżynierii Środowiska (UWM).

W 2019 r. zostałem wykonawcą w projekcie badawczym pt. „*Opracowanie technologii precyzyjnego oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów z wykorzystaniem elektrobiologicznego reaktora hybrydowego*” w ramach programu **LIDER 10** (1 492 500 zł).

Wyniki moich badań prezentowałem na **12 konferencjach naukowych**.

W latach 2016-2021 napisałem łącznie 64 recenzje artykułów naukowych (Tabela 4). Szczegółowe dane dotyczące osiągnięć naukowych zamieszczone są w Załączniku 4.

Tabela 4. Zestawienie wykonanych recenzji w latach 2016-2021

Nazwa czasopisma	Liczba recenzji	IF (2020)
Desalination and water treatment	8	1,254
Colloids and Surfaces A	6	4,539
Water	6	3,103
Carbohydrate polymers	5	9,381
Reactive and Functional Polymers	5	3,975
Journal of Polymers and the Environment	4	3,667
Journal of Cleaner Production	3	9,297
Journal of Environmental Chemical Engineering	3	5,509
Bioresource Technology	2	9,642
International Journal of Biological Macromolecules	2	6,953
Journal of Molecular Liquids	2	6,165
Energies	2	3,004
International Journal of Environmental Science and Technology	2	2,860
Water Resources and Industry (200 pkt MEiN)	2	-
Journal of Textile Engineering & Fashion Technology	2	-
Biomass Conversion and Biorefinery	1	4,987
Environmental Progress & Sustainable Energy	1	2,431
International Journal of Phytoremediation	1	2,528
Journal of Bioscience and Bioengineering	1	2,894
Journal of Industrial and Engineering Chemistry	1	6,064
Journal of Polymer Engineering	1	1,367
Nanomaterials	1	5,076
Materials	1	3,623
Processes	1	2,847
RSC Advances	1	3,361

Podsumowanie osiągnięć naukowych zawiera tabela 5.

Tabela 5. Zestawienie dorobku naukowego (stan na 30.11.2021)

Dane	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Łącznie	
Artykuły naukowe z listy JCR	11	20	31	
Artykuły naukowe z listy MEiN	19	36	55	
Wszystkie publikacje	28	36	64	
Doniesienia konferencyjne	7	5	12	
Projekty badawcze (w tym jako kierownik)	6 (6)	3 (2)	9 (8)	
Recenzje artykułów	0	64	64	
Punktu MEiN	288	1931	2223	
Sumaryczny IF	13,431	69,147	82,578	
Liczba cytowań (bez autocytoowań)*	Web of Science	29	415	444 (326)*
	Scopus	32 (27)*	438 (304)*	470 (331)*
Indeks Hirscha (bez autocytoowań)*	Web of Science	2	12	12
	Scopus	3	13 (10)*	13 (10)*

4.3. Omówienie celu badań, uzyskanych wyników i ich znaczenie

Przedstawiony cykl publikacji A1-A9, pt. „*Zastosowanie sorbentów chitozanowych do usuwania azotanów i fosforanów z roztworów wodnych*” (stanowiący osiągnięcie naukowe), jest rezultatem 3 wydziałowych projektów badawczych (realizowanych w latach 2013-2018), pt.: - „*Zastosowanie sieciowanego chitozanu do usuwania azotanów(V), siarczanów(VI) i ortofosforanów z roztworów wodnych*”, „*Wykorzystanie sorbentów chitozanowych do usuwania mieszaniny biogenów z roztworów wodnych*”, „*Odzysk fosforu ze ścieków szklarniowych przy wykorzystaniu hydrożelowych sorbentów chitozanowych*”, tematu badawczego finansowanego z funduszu badawczego UWM, pt.: „*Doskonalenie metod oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania osadów*” (2013-2021) a także 3-miesięcznego stażu naukowego realizowanego w Katedrze Technologii w Inżynierii Środowiska, Politechniki Białostockiej (2020).

Wprowadzenie

Ścieki powstające podczas przemysłowej produkcji nawozów sztucznych lub detergentów mogą zawierać duże ilości azotanów lub fosforanów. Nadmierne ładunki P-PO₄ lub N-NO₃ w ściekach komunalnych mogą negatywnie wpływać na pracę konwencjonalnych, biologicznych oczyszczalni ścieków. Przedostanie się azotanów lub fosforanów do wód naturalnych może wywołać ich eutrofizację, dlatego zaleca się stosowanie najbardziej efektywnych technologii usuwania biogenów ze ścieków. Skuteczną metodą usuwania związków fosforu ze ścieków jest ich strącanie wapnem czy solami żelaza i glinu. Metoda ta jest jednak droga, prowadzi do zasolenia ścieków i powstania dużych ilości osadów [1]. Do efektywnego usuwania azotanów można stosować metody membranowe oraz wymianę jonową. Technologie te są jednak również bardzo kosztowne. Celowym wydaje się więc opracowanie nie tylko skutecznej ale i taniej metody usuwania azotanów i fosforanów ze ścieków komunalnych.

Jedną z najbardziej skutecznych i bezpiecznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń ze ścieków jest sorpcja. Koszty tego procesu zależą głównie od ceny a także wydajności sorbentu.

Dotychczas podejmowano próby sorpcji biogenów m.in. na materiałach na bazie karbonizowanej biomasy roślinnej [2–4], węgla aktywnym [5,6] i lignocelulozowych odpadach roślinnych [7]. Uzyskiwana efektywność sorpcji azotanów lub fosforanów w wymienionych

badaniach była jednak dość niska. Powszechnie uważa się, że w przypadku usuwania z roztworu jonów ortofosforanowych lub azotanowych, sorbent powinien posiadać w roztworze wodnym ładunek dodatni. Oddziaływanie elektrostatyczne między anionami sorbatu a dodatnie naładowaną powierzchnią sorbentu powinno teoretycznie zwiększać skuteczność sorpcji.

Tanim i dość szeroko dostępnym materiałem sorpcyjnym, posiadającym zasadowy charakter powierzchni, jest chitozan. Chitozan jest polisacharydem, deacetylowaną pochodną chityny, będącej głównym składnikiem pancerzy stawonogów. Biopolimer ten, dzięki zawartości zdolnych do protonowania grup aminowych, posiada ładunek dodatni w roztworach wodnych. Obecne w jego strukturze grupy $-NH_3^+$ ułatwiają sorpcję związków posiadających ładunek ujemny [8]. Ogromną zaletą chitozanu jest możliwość jego zastosowania w postaci hydrożelu. Hydrożelowa struktura sorbentu ułatwia dostęp sorbatów do znajdujących się wewnątrz sorbentu centów sorpcyjnych. Wadą chitozanu jako sorbentu jest roztwarzanie się przy niskim pH ($pH < 4$). Modyfikacja sorbentów chitozanowych poprzez ich sieciowanie umożliwiła stosowanie ich przy pH 2-3 [9]. Materiały chitozanowe udowodniły już wysoką przydatność przy usuwaniu barwników anionowych z roztworów wodnych, uzyskując pojemności sorpcyjne przekraczające 2000 mg/g [10–12]. Zasadowy charakter powierzchni sorbentów chitozanowych a także ich bardzo wysokie zdolności sorpcyjne względem barwników anionowych, wskazały na możliwość efektywnej sorpcji azotanów i fosforanów z roztworów wodnych.

Cele badań

Głównym celem badań, opisanych w publikacjach **A2-A9**, było określenie efektywności usuwania azotanów i ortofosforanów z roztworów wodnych na sorbentach chitozanowych, w zależności od warunków procesu a także formy stosowanych sorbentów.

Celem badań opisanych w ostatniej publikacji z cyklu (**A1**) było zbadanie efektywności odzysku fosforu z roztworów wodnych przy wykorzystaniu hydrożelowych sorbentów chitozanowych (jako nośników jonów ortofosforanowych), w zależności od parametrów „roztworu źródłowego”* i rodzaju sorbentu chitozanowego.

(*„roztwór źródłowy” – jest to roztwór z którego pozyskiwany był fosfor),

Opis badań, rezultaty i ich znaczenie

Badania przedstawione w artykułach są opisywane zgodnie z chronologiczną kolejnością ich powstawania.

A8, A9

W wyniku realizacji wydziałowego projektu badawczego pt. „Zastosowanie sieciowanego chitozanu do usuwania azotanów (V), siarczanów(VI) i ortofosforanów z roztworów wodnych” (którego byłem kierownikiem) powstały artykuły A8 i A9. W publikacjach tych opisana została skuteczność sorpcji azotanów (A8) i ortofosforanów (A9) na hydrożelowych sorbentach chitozanowych w zależności od warunków prowadzenia procesu a także rodzaju sorbentu. Testowanymi sorbentami były hydrożelowe granulki chitozanowe sieciowane aldehydem glutarowym (CHs-GLA) i epichlorohydryną (CHs-ECH) a także niesieciowane hydrożelowe granulki chitozanowe (CHs) (Rys. 1). Wybór hydrożelowej formy sorbentu podyktowany był łatwością aplikacji i oddzielenia od roztworu po procesie a także przewidywaną większą skutecznością sorpcji w stosunku do innych form chitozanu, takich jak płatki czy proszek. Badania prowadzone były na roztworach „jednoskładnikowych” (woda destylowana + azotan/fosforan sodu). Zakres badań obejmował określenie wpływu pH na efektywność sorpcji azotanów/fosforanów a także określenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej.



Rys. 1. A) Hydrożelowe granulki chitozanowe niesieciowane (CHs); B) Hydrożelowe granulki chitozanowe sieciowane z aldehydem glutarowym (CHs-GLA); C) Hydrożelowe granulki chitozanowe sieciowane z epichlorohydryną (CHs-ECH)

W publikacjach wykazany został znaczny wpływ pH na skuteczność sorpcji azotanów i ortofosforanów z roztworów wodnych. Efektywność sorpcji testowanych biogenów na CHs była najwyższa przy pH 4 a na CHs-GLA i CHs-ECH przy pH 3. Przy pH > 8 skuteczność wiązania azotanów i ortofosforanów na testowanych sorbentach chitozanowych była niewielka.

Wyniki te zasugerowały możliwość łatwego sterowania procesem sorpcji poprzez korektę pH roztworu.

Badania potwierdziły także wysoką przydatność hydrożelowych sorbentów chitozanowych przy usuwaniu wybranych biogenów z roztworów wodnych. Wykazano również pozytywny wpływ modyfikacji chitozanu (sieciowania chemicznego) na zdolności sorpcyjne sorbentów chitozanowych. Pojemność sorpcyjna hydrożelu chitozanowego sieciowanego chemicznie epichlorhydriną (CHs-ECH) względem azotanów i ortofosforanów wyniosła kolejno: 170,5 mg NO₃⁻/g i 427,5 mg PO₄³⁻/g i była około trzykrotnie większa od pojemności sorpcyjnej niemodyfikowanego sorbentu (CHs), (Q_{max} = 56,4 mg NO₃⁻/g ; 135,9 mg PO₄³⁻/g). Bardzo dobre zdolności sorpcyjne sorbentów chitozanowych względem biogenów w stosunku do innych materiałów sorpcyjnych (Tabela A) wskazały na możliwość wykorzystania ich do oczyszczania ścieków przemysłowych.

Tabela A. Efektywność sorpcji ortofosforanów i azotanów na różnych sorbentach [13]

Type of the sorbent	Sorbent	Q _{max}		Czas sorpcji [h]	pH	Tem p.	Źródło
		(mmol/g)	(mg/g)				
CHs-ECH	P-PO4	4,50	139,4	2	3	22	[14]
CHs-GLA	P-PO4	3,49	108,2	2	3	22	[14]
amberlite IRA-400*	P-PO4	3,93	121,70	24	11	25	[15]
amberlite IRA-400*	P-PO4	3,43	106,33	24	7	25	[15]
amberlite IRA-400*	P-PO4	2,46	76,26	24	3	25	[15]
kompleks Fe(III)-torf	P-PO4	2,23-2,96	69,2-91,9	42	6,8	25	[16]
CHs-ECH	P-PO4	1,68	52,10	-	8,5	20	[17]
Hydrotalcyt (HTAL)	P-PO4	1,53	47,30	24	8,6	25	[18]
pozostałości z uzdatniania wody pitnej (na bazie Fe)	P-PO4	1,45	44,89	24	7	25	[19]
CHs	P-PO4	1,43	44,4	2	4	22	[14]
pozostałości z uzdatniania wody pitnej (na bazie Fe)	P-PO4	0,94	29,26	24	9	25	[19]
pozostałości z uzdatniania wody pitnej (na bazie Al)	P-PO4	0,57	17,76	24	7	25	[19]
CHs-ECH	P-PO4	0,54	16,82	24	8,5	20	[20]
CHs-GLA	P-PO4	0,48	14,89	24	8,5	20	[20]
CHs-ECH-aldehyd mikrosfery	P-PO4	0,36	11,06	-	-	-	[21]
gleby z popiołu wulkanicznego	P-PO4	0,33	10,12	-	-	20	[22]
pozostałości z uzdatniania wody pitnej (na bazie Al)	P-PO4	0,31	9,70	24	9	25	[19]
odpady z mieszanych strumieni Cu-Pb-Zn (MIMTD7)	P-PO4	0,25	7,72	24	6,7	20	[23]
CHs	P-PO4	0,23	7,23	24	8,5	20	[20]
włókna węgla aktywowanego	P-PO4	0,189	5,85	3	-	25	[5]
kaolinit (struktura nieuporządkowana)	P-PO4	0,18	5,55	24	5	22	[24]
halozyt	P-PO4	0,15	4,71	24	5	22	[24]
sorbenty ferromagnetyczne z kwasami huminowymi	P-PO4	0,14-0,31	4,40-9,64	48	7,5	22	[25]
kompozyt PEG/chitozan	P-PO4	0,15	4,50	1	3	30	[26]
kompozyt PVA/chitoszan	P-PO4	0,14	4,21	1	3	30	[26]
gleby lessowe	P-PO4	0,13	3,93	-	-	20	[22]
kaolinit (struktura uporządkowana)	P-PO4	0,13	4,15	24	5	22	[24]
odpady zawierające Cu-Pb-Zn (MIMTD5)	P-PO4	0,13	4,12	24	8,2	20	[23]
odpady zawierające miedź i magnetyt	P-PO4	0,13	4,02	24	8,3	20	[23]
zwietrzały łupek	P-PO4	0,12	3,62	24	8,3	20	[23]
andosol (popiół wulkaniczny)	P-PO4	0,09	2,76	-	-	-	[27]

osady jeziora Gonghu	P-PO4	0,07	2,18	24	7,0	25	[28]
karbonizowane łupiny kakao	P-PO4	0,048	1,484	144	9	25	[3]
osady jeziora Gonghu	P-PO4	0,03	1,07	24	9,0	25	[28]
bazalt	P-PO4	0,029	0,91	24	-	25	[29]
ultisol	P-PO4	0,022	0,678	144	5-6	30	[30]
Gleby	P-PO4	0,020	0,62	-	8,2	-	[31]
alfisol	P-PO4	0,019	0,574	144	5-6	30	[30]
karbonizowana kora łądygi eukaliptusa	P-PO4	0,019	0,6	0,5	5,3	20	[32]
karbonizowana kora łądygi eukaliptusa	P-PO4	0,018	0,56	0,5	5,3	50	[32]
osady jeziora Wuli	P-PO4	0,016	0,51	24	7,0	25	[28]
wapień	P-PO4	0,013	0,43	24	-	25	[29]
Osady z jezior (wysoka zawartość Al + Fe)	P-PO4	0,01-0,05	0,22-1,64	24	-	25	[33]
Gleby z getytem	P-PO4	0,008	0,27	-	8,2	-	[31]
Karbonizowane Kolby kuurydzy	P-PO4	0,006	0,172	144	7,4	25	[3]
osady jeziora Wuli	P-PO4	0,005	0,17	24	9,0	25	[28]
granit	P-PO4	0,004	0,13	24	-	25	[29]
-	-	-	-	-	-	-	-
CHs-ECH	N-NO3	2,75	38,47	2	3	22	[34]
PuroliteA 520E*	N-NO3	2,53	35,42	24	-	30	[35]
CHs-GLA	N-NO3	2,50	34,99	2	3	22	[34]
CHs-GLA (protonowany)	N-NO3	1,82	25,54	1,5	3	30	[17]
Lignina alkaliczna	N-NO3	1,80	25,20	48	-	30	[2]
CHs-ECH	N-NO3	1,68	23,52	24	5	30	[36]
Amberlite IRA-900*	N-NO3	1,50	21,00	48	-	30	[2]
CHs	N-NO3	1,46	20,44	24	5	30	[36]
wytłoki trzciny cukrowej	N-NO3	1,40	19,6	48	-	30	[2]
karbonizowana słoma	N-NO3	1,30	18,20	0,17	-	20	[4]
celuloza	N-NO3	1,30	18,20	48	-	30	[2]
łuski ryżu	N-NO3	1,30	18,20	48	-	30	[2]
Amberlite IRA 900*	N-NO3	1,23	17,22	24	-	-	[37]
komercyjny węgiel aktywny	N-NO3	1,22	17,08	0,17	-	20	[4]
łuski ryżu (modyfikowane z EDM)	N-NO3	1,20	16,80	24	6,5	30	[7]
karbonizowana łoma pszeniczna	N-NO3	1,10	15,40	0,17	-	20	[4]
kora sosnowa (modyfikowana z EDM)	N-NO3	1,06	14,84	24	6,5	30	[2]
wytłoki trzciny cukrowej (modyfikowane z EDM)	N-NO3	1,02	14,28	24	6,5	30	[2]
CHs	N-NO3	0,91	12,71	2	4	22	[34]
łupiny kokosa (modyfikowane z EDM)	N-NO3	0,89	12,46	24	6,5	30	[7]
liście herbaty (modyfikowane z EDM)	N-NO3	0,78	10,92	24	6,5	30	[7]
trociny Lauan (modyfikowane z EDM)	N-NO3	0,77	10,78	24	6,5	30	[7]
Chitosan-coated zeolite	N-NO3	0,74	10,39	72	5	20	[38]
Węgiel aktywny z kokosa, modyfikowany z ZnCl ₂	N-NO3	0,72	10,26	2	5,5	25	[6]
Węgiel aktywny z kokosa, modyfikowany z ZnCl ₂	N-NO3	0,67	9,37	2	5,5	45	[6]
karbonizowane proso różgowe	N-NO3	0,625	8,75	1,5	4	27	[39]
karbonizowana biomasa kukurydzy	N-NO3	0,620	8,68	1,5	4	27	[39]
haloizyt	N-NO3	0,53	7,36	24	5	22	[24]
CHs-ECH-aldehyd mikrosfery	N-NO3	0,52	7,26	-	-	-	[21]
włókno kokosowe modyfikowane z aminami	N-NO3	0,46	6,44	48	-	-	[37]
węgiel aktywny z wytlóków z buraków cukrowych	N-NO3	0,444	6,22	6	6,6	45	[40]
węgiel aktywny z wytlóków z buraków cukrowych	N-NO3	0,250	3,50	6	6,6	35	[40]
karbonizowane drewno sosnowe	N-NO3	0,184	2,58	1,5	4	27	[39]
węgiel aktywny z wytlóków z buraków cukrowych	N-NO3	0,147	2,06	6	6,6	25	[40]
biomasa pszenicy	N-NO3	0,14	2,02	0,(3)	6,8	23	[41]
karbonizowany granulat kokosowy, nieaktywowany	N-NO3	0,12	1,70	2	5,5	25	[6]
zmieszane odpady rolnicze	N-NO3	0,037	0,51	24	6,5	30	[7]

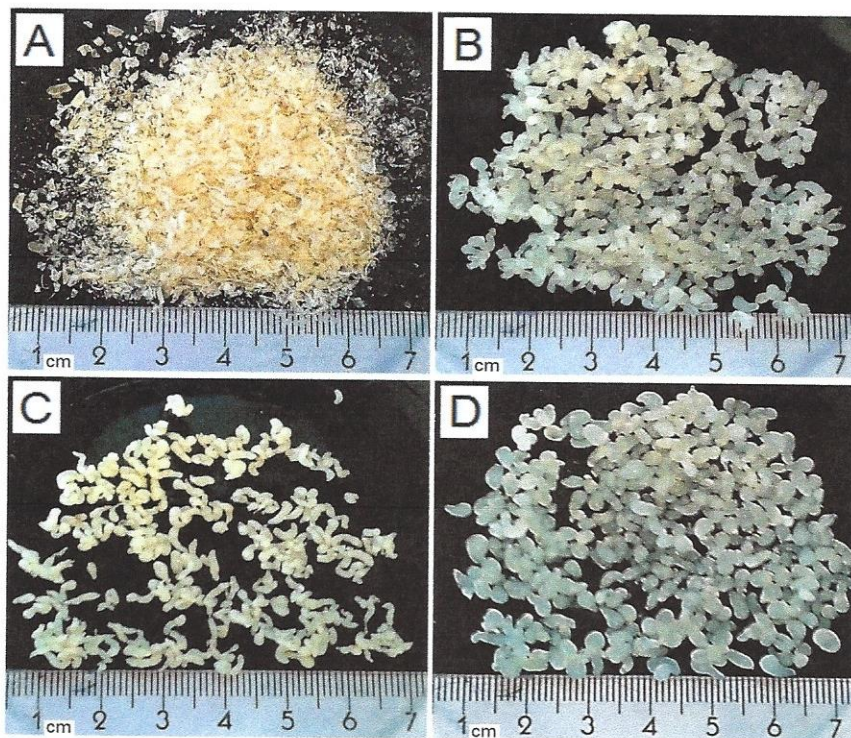
* = komercyjny wymiennicz jonowy

A2, A4

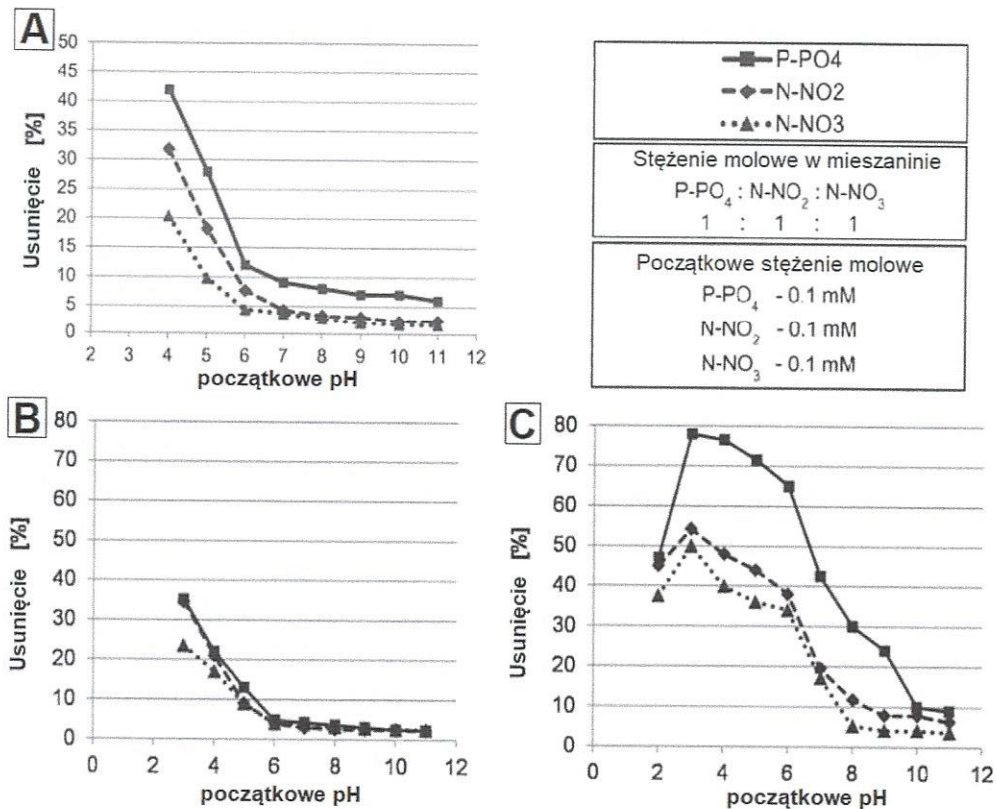
Obiecujące rezultaty badań opisanych w artykułach A8 i A9 były podstawą do kontynuowania badań nad sorpcją azotanów i fosforanów na sorbentach chitozanowych.

Dość prosty mechanizm wiązania biogenów, polegający na elektrostatycznej interakcji z dodatnio naładowaną powierzchnią sorbentu, wskazywał na możliwość braku selektywności podczas sorpcji w roztworach wieloskładnikowych. W przypadku rzeczywistych ścieków komunalnych, sorpcja jednego rodzaju anionów mogłaby być ograniczona przez konkurencję z innymi rodzajami anionów o miejsca aktywne sorbentu. Pojawiła się więc uzasadniona obawa, że skuteczność sorpcji ortofosforanów na chitozanie mogłaby być znacznie zmniejszona przez obecność innych związków w roztworze, takich jak np. azotany.

Po uzyskaniu finansowania dla wydziałowego projektu badawczego pt. „*Wykorzystanie sorbentów chitozanowych do usuwania mieszaniny biogenów z roztworów wodnych*” (którego byłem kierownikiem), przeprowadziłem badania nad efektywnością sorpcji azotanów i ortofosforanów z roztworów wieloskładnikowych (mieszanin). W badaniach opisanych w artykułach A2 i A4 procesy sorpcyjne odbywały się w równomolowych mieszaninach ortofosforanów, azotanów(III) i azotanów(V). Testowanymi sorbentami były hydrożele chitozanowe sieciowane kowalencyjnie z epichlorohydryną (CHs-ECH), hydrożele chitozanowe sieciowane jonowo z cytrynianem sodu (CHs-CIT) a także hydrożele chitozanowe niemodyfikowane (CHs) (Rysunek 2.B-D). Zakres badań obejmował m.in. wpływ pH na efektywność sorpcji poszczególnych składników roztworu (Rys. 3), badania nad kinetyką ich sorpcji, a także maksymalną pojemność testowanych sorbentów chitozanowych względem biogenów w mieszaninie.

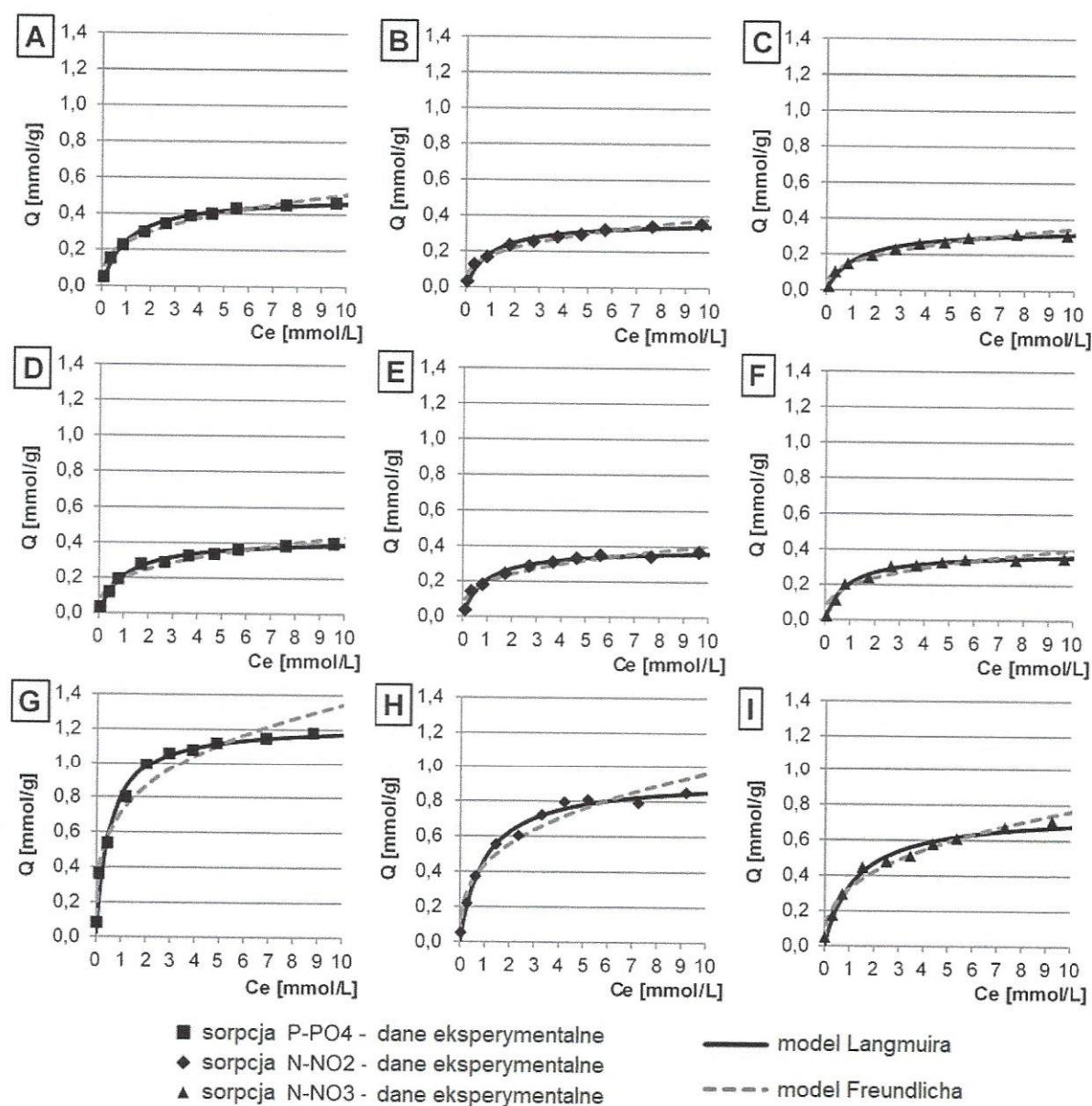


Rys. 2. A) Chitozan w formie płatków, B) chitozan niesieciowany w formie hydrożelowych granulek (CHs), C) chitozan sieciowany jonowo cytrynianem sodu (CHs-CIT), D) chitozan sieciowany kowalencyjnie epichlorohydryną (CHs-ECH)



Rys. 3. Wpływ pH na efektywność sorpcji ortofosforanów, azotanów(III) i azotanów(V) na: A) CHs; B) CHs-CIT i C) CHs-ECH, z równomolowej mieszaniny

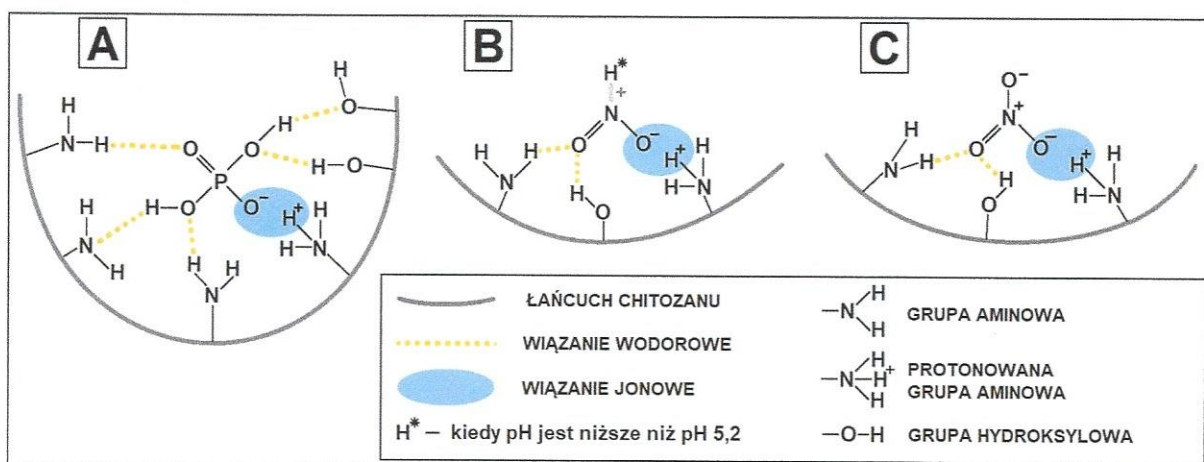
Wykazano, że szereg skuteczności wiązania biogenów na sorbentach chitozanowych, niezależnie od pH roztworu a także rodzaju sorbentu jest następujący: $P-PO_4 > N-NO_2 > N-NO_3$. Najwyższą preferencyjnością sorpcji ortofosforanów cechował się CHs-ECH, u którego ilość związanych jonów ortofosforanowych była średnio o 62 % wyższa niż jonów azotanowych(V) (Rys. 4, Tabela B). Wyższa skuteczność wiązania $P-PO_4$ w porównaniu z $N-NO_2$ i $N-NO_3$ wynika przypuszczalnie z możliwości powstania większej ilości wiązań wodorowych pomiędzy anionami $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ a grupami $-NH_2$ i $-OH$ należącymi do chitozanu (Rys. 5).



Rys. 4. Izotermy sorpcji biogenów na sorbentach chitozanowych:
 A) – P-PO₄, B) – N-NO₂, C) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs,
 D) – P-PO₄, E) – N-NO₂, F) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-CIT,
 G) – P-PO₄, H) – N-NO₂, I) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-ECH

Tabela B. Pojemność sorpcyjna testowanych sorbentów chitozanowych względem biogenów (wyniki z artykułów: A2, A4, A8, A9)

Sorbent chitozanowy	Sorbant	Q _{max}		Czas [h]	pH	Temp.
		(mmol/g)	(mg/g)			
CHs-ECH	mieszanina (P-PO ₄ /N-NO ₂ /N-NO ₃)	2,92 (1,23/0,94/0,76)	62,01 (38,22/13,09/10,70)	2	3	22
CHs	mieszanina (P-PO ₄ /N-NO ₂ /N-NO ₃)	1,23 (0,51/0,37/0,35)	25,84 (15,72/5,22/4,90)	1	4	22
CHs-CIT	mieszanina (P-PO ₄ /N-NO ₂ /N-NO ₃)	1,21 (0,43/0,39/0,39)	24,19 (13,30/5,47/5,42)	0,5	3	22
CHs-ECH	P-PO ₄	4,50	139,4	2	3	22
CHs-GLA	P-PO ₄	3,49	108,2	2	3	22
CHs	P-PO ₄	1,43	44,4	2	4	22
CHs-ECH	N-NO ₃	2,75	38,47	2	3	22
CHs-GLA	N-NO ₃	2,50	34,99	2	3	22
CHs	N-NO ₃	0,91	12,71	2	4	22



Rys. 5. Przepuszczalne sposoby wiązania biogenów (pH 2–7) na sorbentach chitozanowych : (A) – jony ortofosforanowe, (B) – azotany (III), (C) – azotany (V).

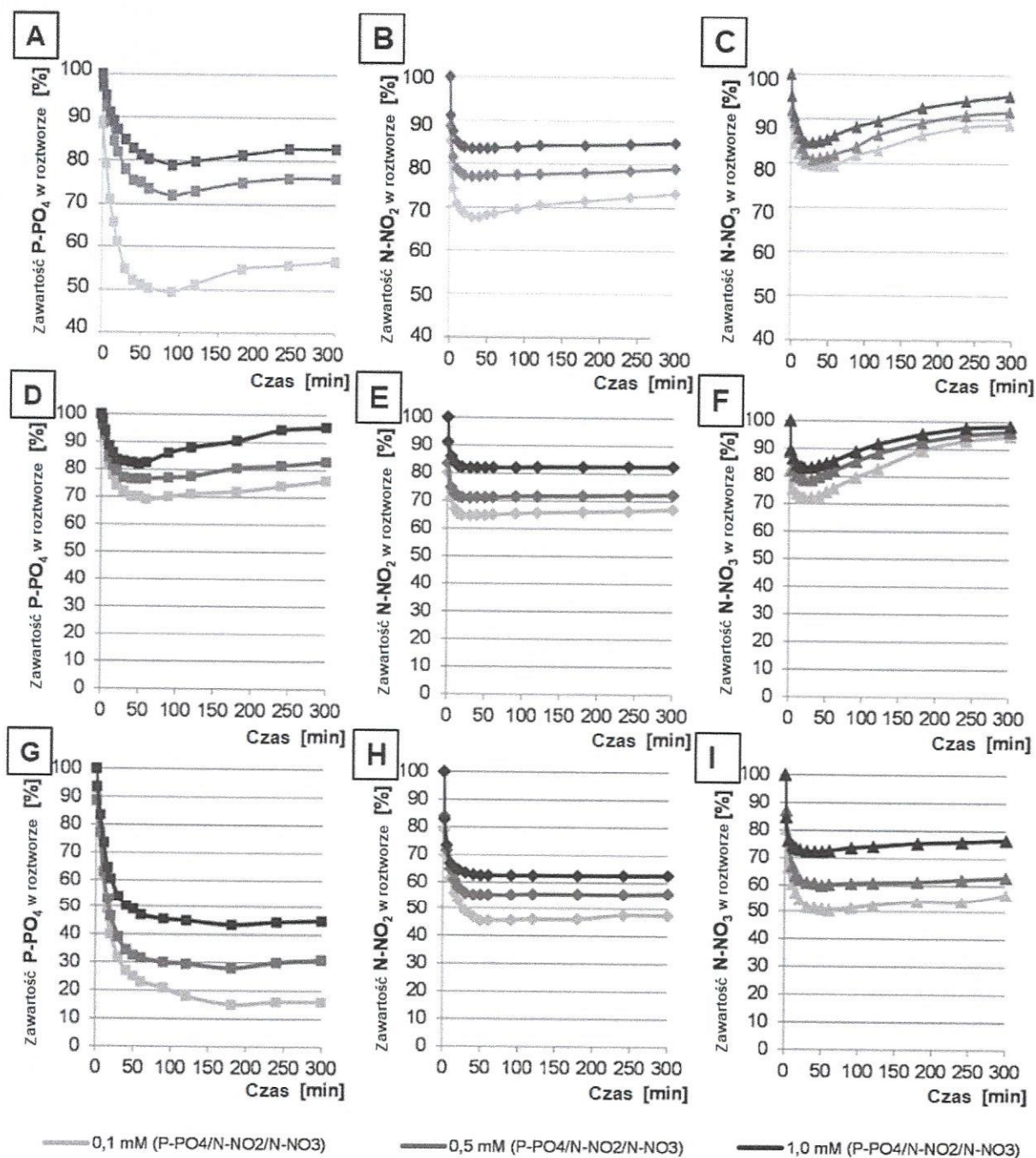
Niższa skuteczność sorpcji N-NO₃ w porównaniu z N-NO₂, niezależnie od rodzaju sorbentu, może wynikać z większej masy cząsteczkowej jonu NO₃⁻ a tym samym trudniejszej penetracji struktury sorbentu.

Wyniki badań wskazały ponadto na analogiczny wpływ pH na skuteczność wiązania poszczególnych anionów z roztworu. Sugeruje to brak możliwości zwiększenia selektywności sorpcji poszczególnych biogenów w wyniku korekty pH.

Badania nad kinetyką sorpcji biogenów w mieszaninie wykazały, że po określonym czasie kontaktu sorbentu z roztworem rozpoczyna się proces częściowej desorpcji biogenów (Rys. 6). Jest to związane z wpływem sorbentu na zmianę pH roztworu (dążenie roztworu do punktu pH_{PZC} sorbentu).

Intensywność procesu desorpcji biogenów, a także czas jego rozpoczęcia zależała od rodzaju sorbentu. Efekt ten był najmniej zauważalny w przypadku chitozanu sieciowanego

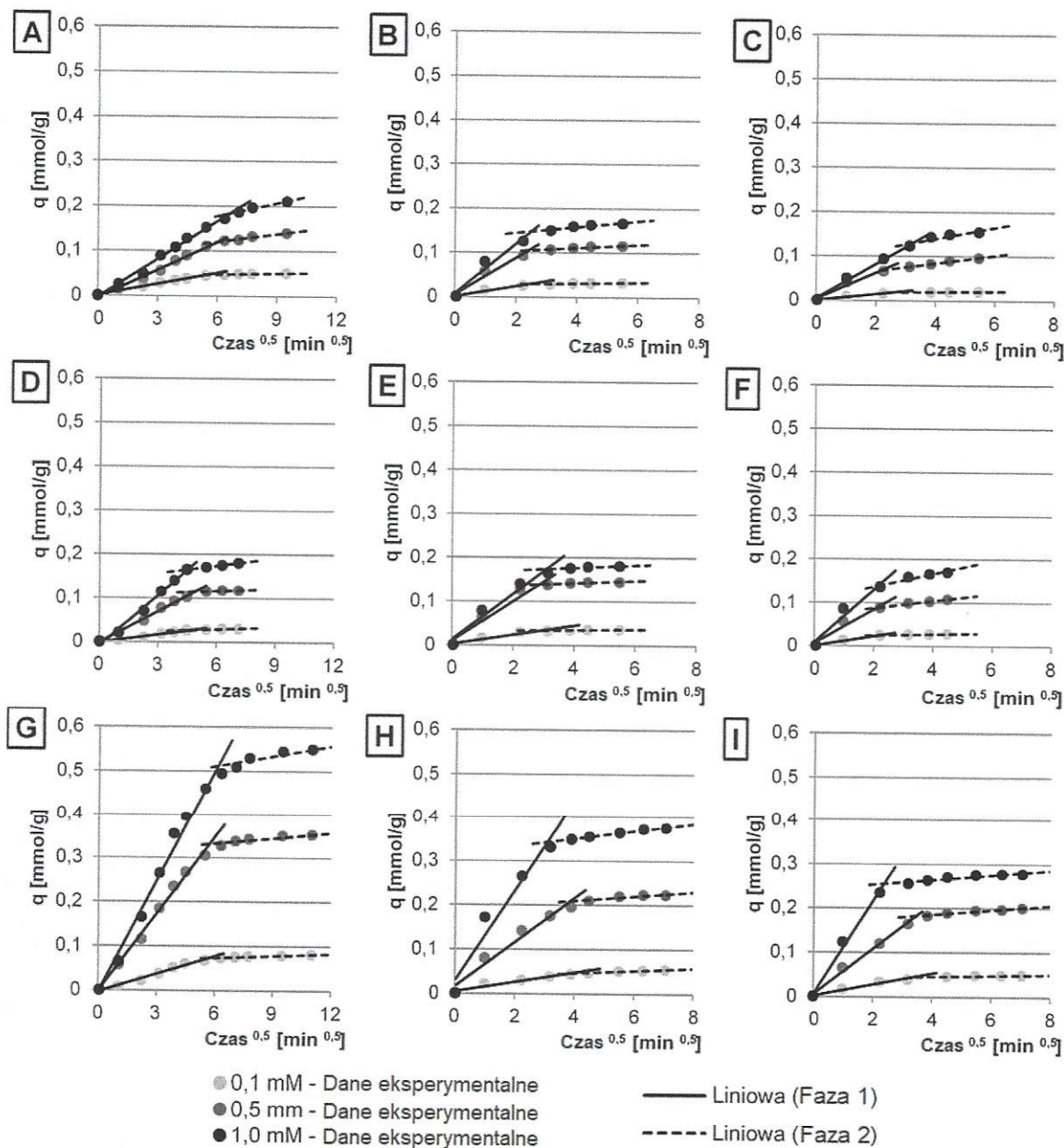
chemicznie z epichlorohydryną (CHs-ECH). W konsekwencji, dla każdego testowanego sorbentu, wyznaczone zostały optymalne czasy procesu, w których ilość związanych z sorbentem biogenów jest największa.



Rys. 6. Zmiany stężeń biogenów w czasie:

- A) – P-PO₄, B) – N-NO₂, C) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs,
 D) – P-PO₄, E) – N-NO₂, F) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-CIT,
 G) – P-PO₄, H) – N-NO₂, I) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-ECH

Wykazano ponadto, że sorpcja każdego biogenu zachodzi w dwóch fazach, różniących się czasem trwania a także intensywnością (Rys. 7). W pierwszym, stosunkowo krótkim lecz intensywniejszym etapie dochodzi do dyfuzji biogenów z roztworu na powierzchnię sorbentu i ich wiązanie z najbardziej dostępnymi centrami sorpcyjnymi chitozanu. Po wysyceniu się miejsc aktywnych na powierzchni sorbentu rozpoczyna się dłuższa i mniej intensywna faza druga, polegająca na powolnym wnikaniu sorbatów do trudniej dostępnych centrów aktywnych wewnątrz sorbentu.



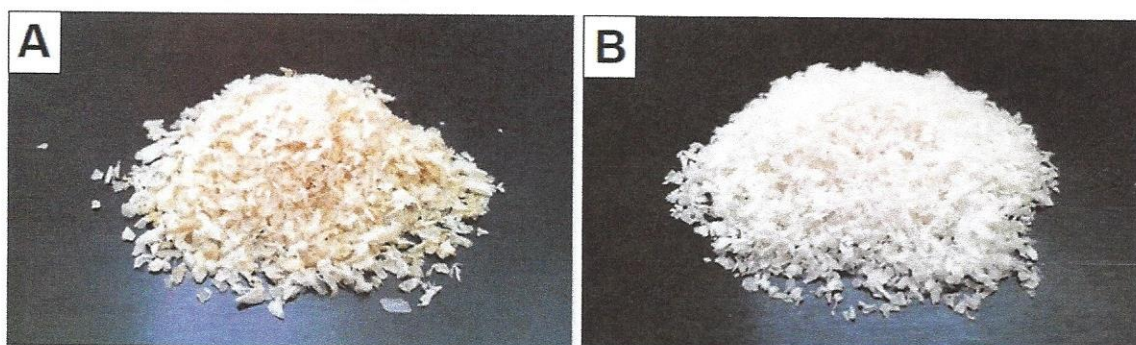
Rys. 7. Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla sorpcji biogenów:
 A) – P-PO₄, B) – N-NO₂, C) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs,
 D) – P-PO₄, E) – N-NO₂, F) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-CIT,
 G) – P-PO₄, H) – N-NO₂, I) – N-NO₃ - sorpcja z wykorzystaniem CHs-ECH

Przeprowadzone badania potwierdziły, że ze względu na podobny mechanizm sorpcji anionów na sorbentach chitozanowych, wysoce selektywna sorpcja wybranego biogenu z mieszaniny jest trudna do przeprowadzenia. Wybór odpowiedniego sorbentu (np. CHs-ECH) pozwala jednak na silnie preferencyjną sorpcję ortofosforanów z mieszaniny zawierającej także takie same molowe stężenia azotanów(III) i (V). Sugeruje to potencjalną możliwość wykorzystania chemicznie sieciowanych hydrożeli chitozanowych do efektywnego usuwania fosforanów ze ścieków komunalnych.

A7

Opisane w A2, A4, A8 i 9 badania dotyczyły sorpcji biogenów na hydrożelach chitozanowych. Jak wspomniano, sorbenty w formie hydrożelowych granulek (Rys. 8), charakteryzują się łatwością aplikacji. Założono także, że posiadają większą wydajność sorpcyjną w porównaniu z chitozaniem w formie płatków. Założenie to oparto na podstawie rezultatów wcześniejszych badań nad wpływem formy chitozanu na efektywność sorpcji barwników anionowych [42]. Produkcja sorbentów chitozanowych w formie hydrożelowych granulek jest jednak droższa niż w formie płatków. Celowym było przeprowadzenie badań nad efektywnością sorpcji wybranego biogenu na tańszej formie chitozanu.

W artykule A7 opisane zostały badania nad sorpcją ortofosforanów na płatkach chitozanu a także płatkach chityny (Rys. 8). W badaniach, obok płatków chitozanu, zdecydowano się na zastosowanie płatków chityny ze względu na bardzo podobną strukturę chemiczną, zbliżony charakter chemiczny a także jej niższą cenę. Zakres badań obejmował określenie wpływu pH na efektywność sorpcji ortofosforanów, kinetykę sorpcji i maksymalną pojemność sorpcyjną.



Rys. 8. A) Chityna w formie płatków; B) Chitozan w formie płatków

Zrealizowane badania wskazały, że wpływ pH na skuteczność wiązania ortofosforanów na chitynie i chitozanie w formie płatków jest bardzo podobny jak w przypadku chitozanu w formie hydrożelowych granulek. Ponadto, podobnie jak w przypadku hydrożeli, zbyt długi kontakt sorbentów w formie płatków z roztworem także powodował częściową desorpcję wcześniej związanych ortofosforanów. Badania wykazały jednak stosunkowo niewielką pojemność sorpcyjną sorbentów w formie płatków względem ortofosforanów. Wyznaczona dla płatków chityny i chitozanu wartość Q_{max} wyniosła odpowiednio 6,40 mg PO_4^{3-}/g i 20,35 mg PO_4^{3-}/g i była wielokrotnie niższa niż w przypadku chitozanu w postaci hydrożelu $Q_{max}=135,9$ mg PO_4^{3-}/g). W rezultacie udowodniono większą przydatność hydrożelowej formy sorbentu w procesach usuwania ortofosforanów z roztworów wodnych.

A5, A6

Jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących chitozan jest stopień jego deacetylacji. Stopień deacetylacji chitozanu (DD-deacetylation degree) jest procentową ilością grup acetamidowych, które przeszły proces deacetylacji przekształcając się w pierwszorzędowe grupy aminowe. Chitozan wykorzystywany w badaniach opisanych w artykułach A2, A4, A7, A8, A9 posiadał stopień deacetylacji DD=85%, co oznaczało, że stosunek pierwszorzędowych grup aminowych do grup acetamidowych w testowanym polimerze wynosił 85 do 15. Jak już wspomniano, zdolne do protonowania grupy aminowe ($-NH_2 + H_3O^+ \rightarrow -NH_3^+ + H_2O$) są najważniejszym centrum sorpcyjnym chitozanu względem sorbatów o charakterze anionowym. Założono, że stopień deacetylacji chitozanu ma znaczny wpływ na jego zdolności sorpcyjne. Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze stopniem deacetylacji wzrasta efektywność sorpcji barwnika anionowego [42]. Koniecznym wydawało się także przeprowadzenie podobnych badań na biogenach (azotanach i fosforanach).

Badania opisane w artykułach A5 i A6 miały na celu określenie wpływu stopnia DD sorbentów chitozanowych na efektywność sorpcji azotanów i ortofosforanów. Testowane sorbenty chitozanowe charakteryzowały się stopniem deacetylacji na poziomie DD=75%, DD=85% i DD=90%. Rezultaty badań wykazały, że skuteczność wiązania biogenów na chitozanie w dużej mierze zależy od stopnia jego deacetylacji i wzrasta w szeregu DD=75% < DD=85% < DD=90%. W przypadku azotanów, wyznaczona po 60 min pojemność sorpcyjna chitozanu z DD=85% i DD=90% była w stosunku sorbentu z DD=75% większa o odpowiednio 12,2% i 67,4 %. Z kolei sorpcja ortofosforanów na chitozanie z DD=85% i DD=90% była względem chitozanu z DD=75% wydajniejsza o 7,8 % i 10,3 % (Tabela C).

Sugeruje to celowość stosowania chitozanu o możliwie wysokim stopniu deacetylacji, zwłaszcza w przypadku usuwania azotanów z roztworów wodnych.

Tabela C. Pojemność sorpcyjna płatków chitozanu w zależności od stopnia deacetylacji i czasu kontaktu sorbentu z roztworem (pojemność wyznaczona z modelu Langmuira). Na podstawie A5 i A6

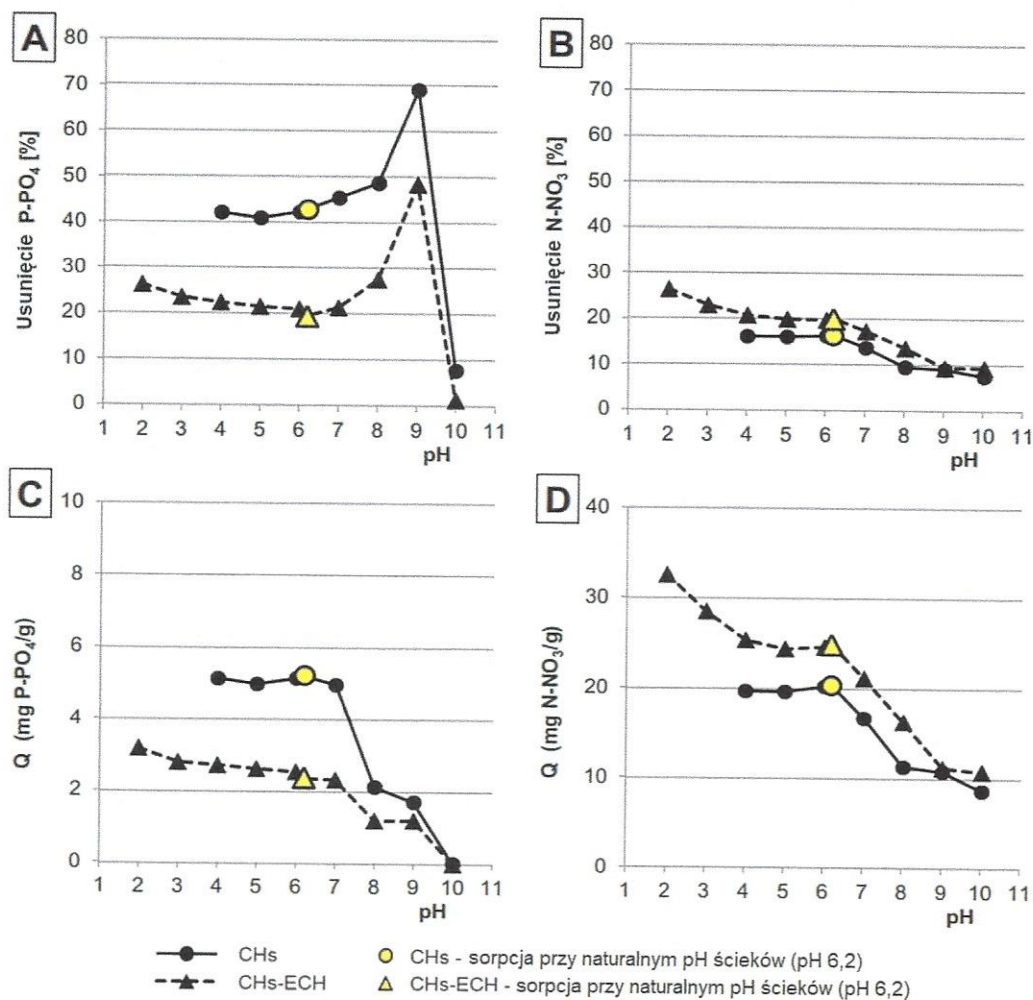
Czas sorpcji [min]	Stopień deacetylacji (DD)	Sorpcja azotanów	Sorpcja ortofosforanów
		Q_{\max} (mg N-NO ₃ /g)	Q_{\max} (mg P-PO ₄ /g)
5	DD=75%	0,46	4,48
	DD=85%	0,53	4,88
	DD=90 %	0,66	4,87
15	DD=75%	0,55	4,66
	DD=85%	0,56	5,00
	DD=90 %	0,81	5,27
30	DD=75%	0,59	5,13
	DD=85%	0,60	5,65
	DD=90 %	0,87	5,91
60	DD=75%	0,49	4,64
	DD=85%	0,55	5,01
	DD=90 %	0,82	5,12

A3

Mimo iż badania opisane w artykułach A2 i A4 dotyczyły sorpcji w roztworach wieloskładnikowych, niezbadana była wciąż wydajność sorbentów chitozanowych w przypadku usuwania biogenów ze ścieków rzeczywistych. W ramach wydziałowego tematu badawczego pt. „*Doskonalenie metod oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania osadów*” zrealizowane zostały badania nad skutecznością usuwania azotanów i ortofosforanów ze ścieków szklarniowych. Wyniki tych badań opisane zostały w artykule A3. Zawartość poszczególnych składników w ściekach wykorzystanych w badaniach przedstawiała się następująco: N-NO₃ - 621.1 mg/L, P-PO₄ - 60.8 mg/L, SO₄²⁻ - 605.0 mg/L, Cl⁻ - 0.9 mg/L, Ca²⁺ - 545.0 mg/L, Mg²⁺ - 178.0 mg/L, K⁺ - 482.0 mg/L, twardość 113° dH, pH 6.2. Testowanymi sorbentami były hydrożelowe granulki chitozanowe niemodyfikowane (CHs) a także hydrożelowe granulki chitozanowe sieciowane kowalencyjnie z epichlorohydryną (CHs-ECH). Zakres badań obejmował m.in. określenie wpływu pH na efektywność wiązania biogenów na sorbentach, kinetykę sorpcji biogenów i wpływ dawki sorbentu na efektywność usuwania biogenów ze ścieków.

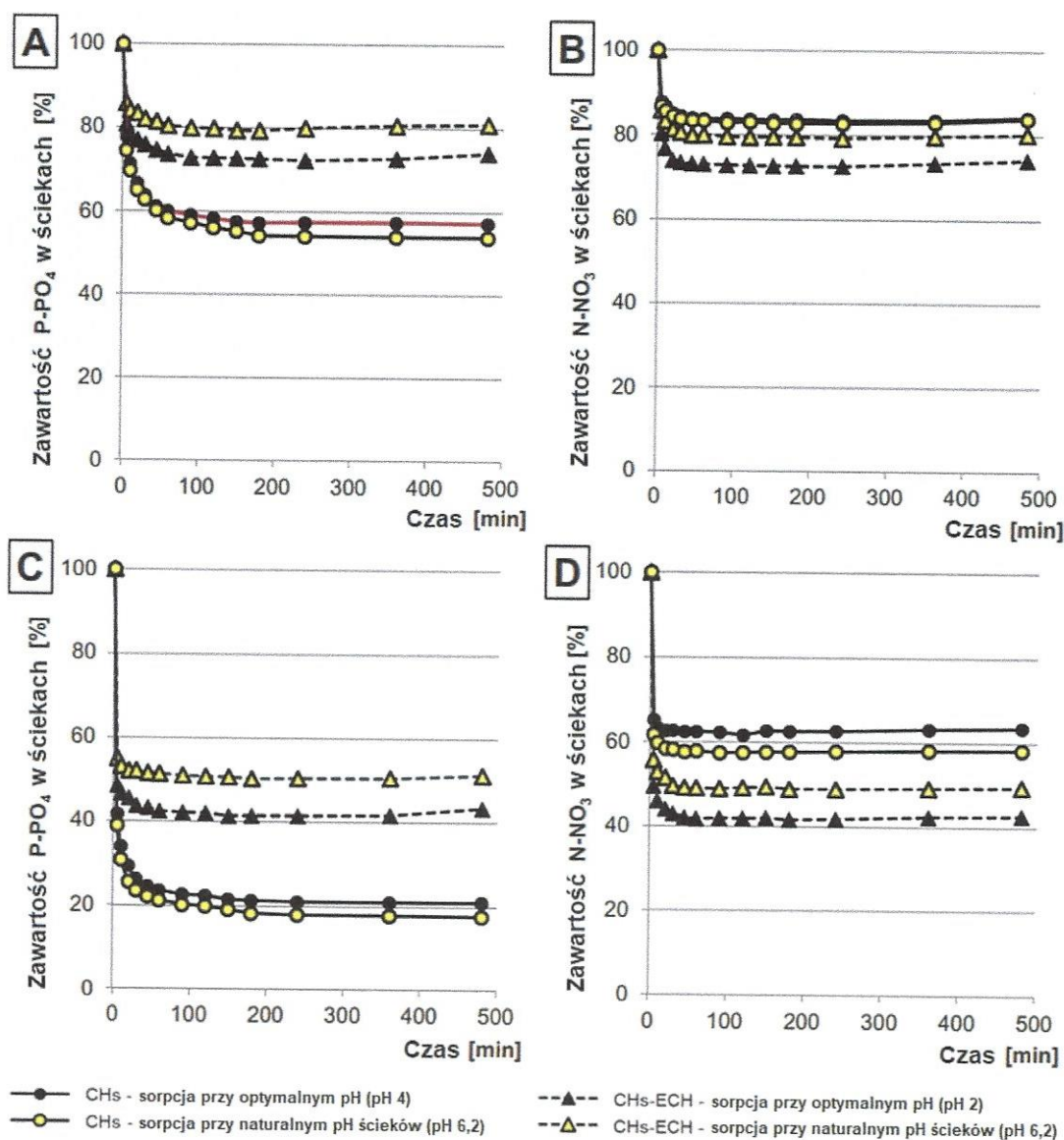
Wykazano, że wpływ pH na proces sorpcji azotanów i ortofosforanów ze ścieków szklarniowych jest podobny jak w przypadku roztworów na bazie wody destylowanej.

Względnie wysoką efektywność sorpcji biogenów uzyskiwano jednak także w ściekach niepoddanych korekcie pH (pH 6.2). Zaobserwowano także, że przy pH > 7 zachodził proces strącania ortofosforanów z jonami wapnia i magnezu, co znacznie wspomagało proces usuwania tego biogenu ze ścieków (Rys. 9).



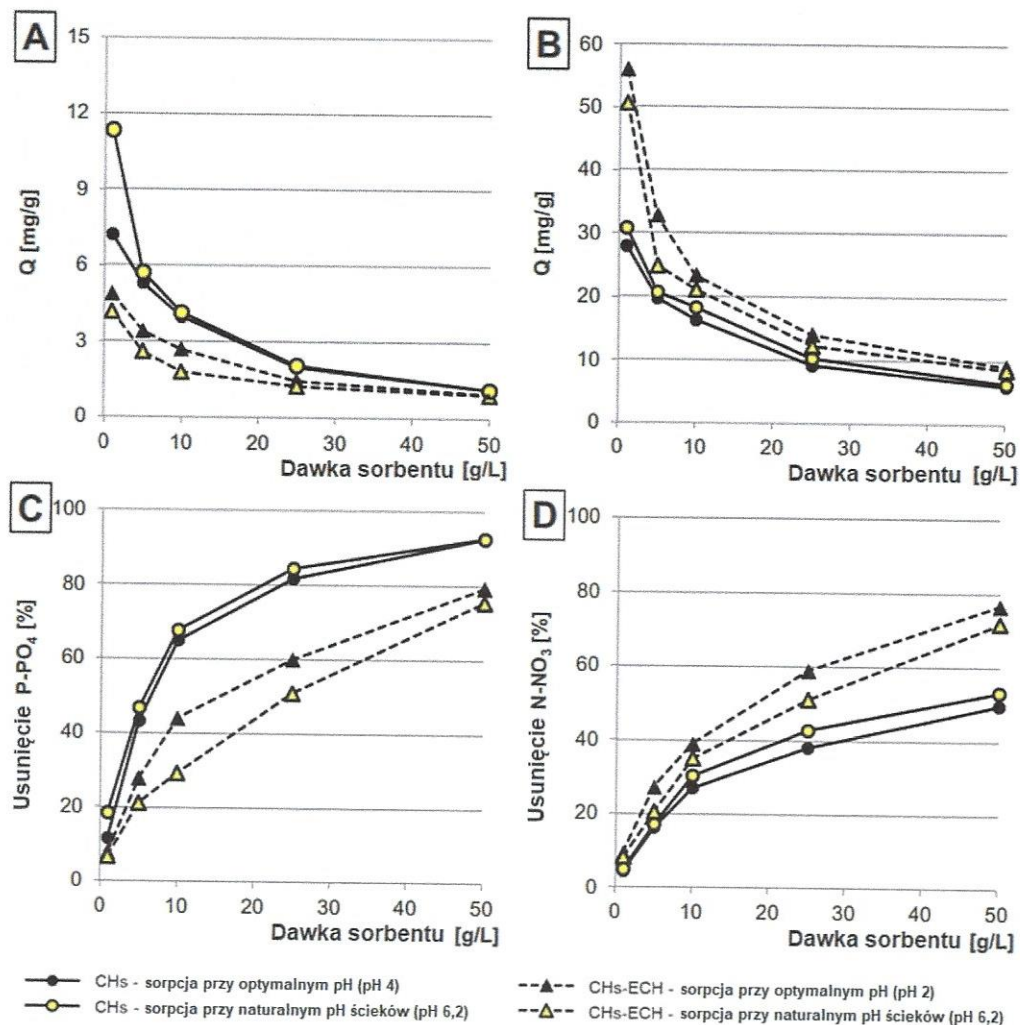
Rys. 9. Wpływ pH ma ilość usuniętych A) ortofosforanów; B) azotanów ze ścieków szklarniowych w trakcie sorpcji z wykorzystaniem sorbentów chitozanowych. Ilość zasorbowanych C) ortofosforanów i D) azotanów na sorbentach chitozanowych. Temp. 22 °C

Badania kinetyki sorpcji biogenów wykazały, że zbyt długi kontakt sorbentu ze ściekami (> 240 min) może skutkować częściową desorpcją biogenów. Zaobserwowana w tych badaniach intensywność desorpcji azotanów i ortofosforanów nie była jednak tak intensywna jak w przypadku badań z roztworami na bazie wody destylowanej (A2, A4, A5, A6, A7) (Rys. 10). Spowodowane to mogło być wysokim stężeniem pozostałych anionów w roztworze a także właściwościami buforowymi ścieków szklarniowych.



Rys. 10. Zmiany stężeń azotanów i ortofosforanów w trakcie kontaktu sorbentu ze ściekami. A) sorpcja P-PO₄, dawka sorbentu – 5 g/L; B) sorpcja N-NO₃, dawka sorbentu – 5 g/L; C) sorpcja P-PO₄, dawka sorbentu – 25 g/L; D) sorpcja N-NO₃, dawka sorbentu – 25 g/L; Temp. 22 °C

Zgodnie z założeniami skuteczność usuwania biogenów wzrastała wraz ze zwiększaniem dawki sorbentów. CHs-ECH przy dawce 50 g/L był w stanie usunąć 79,4% ortofosforanów i 76,7% azotanów ze ścieków szklarniowych. Zastosowanie 50 g CHs zapewniało natomiast usunięcie ze ścieków 92,8 % ortofosforanów i 53,2 % azotanów (Rys. 11). Większa efektywność sorpcji ortofosforanów na CHs wynikała ze względnie wysokiej wartości pH_{PZC} sorbentu (pH_{PZC}=7,6) i możliwości wytrącania się biogenu z jonami wapnia i magnezu na hydrożelowej powierzchni sorbentu. Zjawisko to w przypadku CHs-ECH, ze względu na niższe początkowe wartości pH a także niższą wartość pH_{PZC} sorbentu (pH_{PZC}=6,2), było mało prawdopodobne.



Rys. 11. Wpływ dawki sorbentu na ilość związanych z sorbentem biobenów: A) ortofosforanów (mg P-PO₄/g); B) azotanów (mg N-NO₃/g). Wpływ dawki sorbentu na % ilość usuniętych ze ścieków szklarniowych biogenów: A) ortofosforanów; B) azotanów. Temp. 22 °C

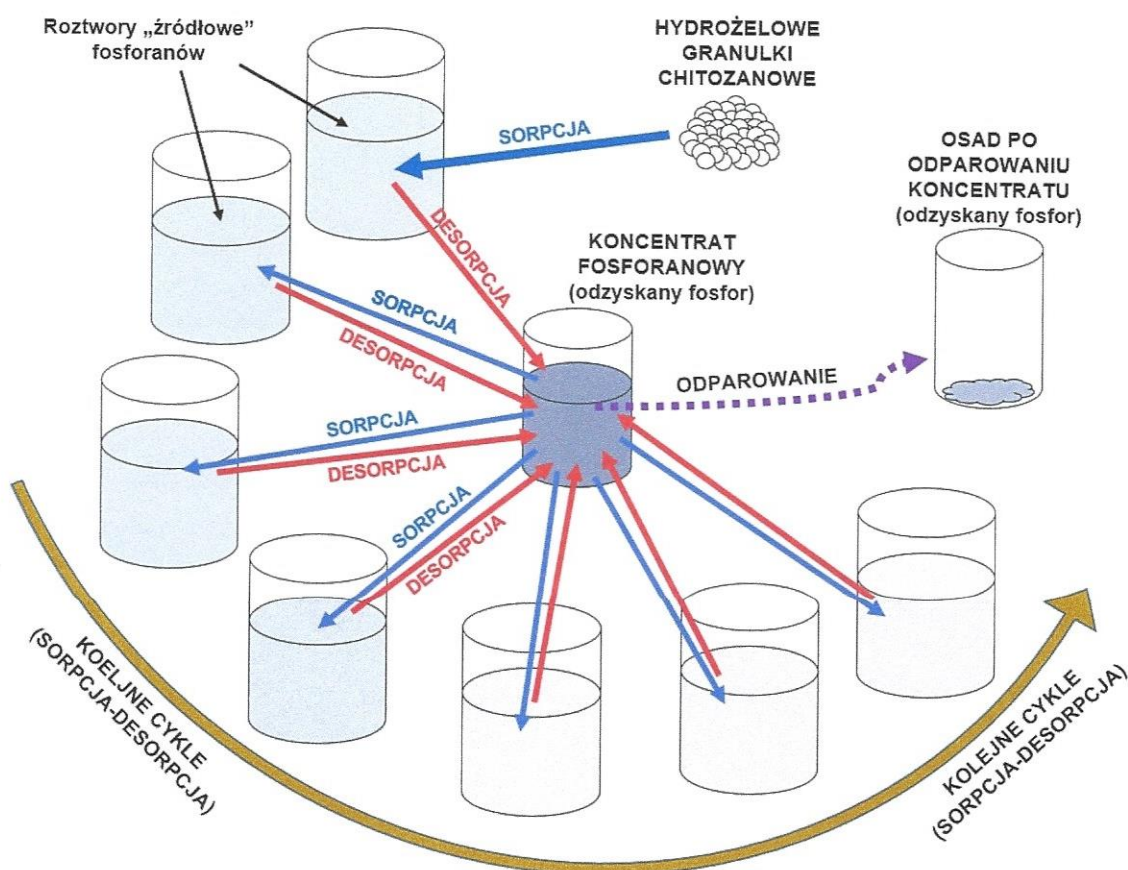
Praktycznym rezultatem badań było wykazanie wysokiej przydatności testowanych sorbentów chitozanowych (CHs, CHs-ECH) przy usuwaniu azotanów i ortofosforanów ze ścieków rzeczywistych. Badania wskazały także niższą selektywność CHs-ECH przy sorpcji jonów ortofosforanowych ze ścieków szklarniowych w porównaniu z ich sorpcją z mieszanin na bazie wody destylowanej (niezawierających jonów wapnia i magnezu) (A2, A4).

A1

Bardzo dobre właściwości sorpcyjne hydrożelowych sorbentów chitozanowych względem ortofosforanów a także perspektywa malejących zasobów fosforu na świecie były inspiracją do opracowania nowej metody odzysku fosforu z roztworów wodnych.

Cel ten został w dużej mierze osiągnięty w wyniku realizacji wydziałowego projektu badawczego pt.: „Odzysk fosforu ze ścieków szklarniowych przy wykorzystaniu hydrożelowych sorbentów chitozanowych”. Badania nad odzyskiem fosforu z roztworów wodnych były kontynuowane. Część badań dotyczących tej tematyki przeprowadzona została także w trakcie 3-miesięcznego stażu naukowego realizowanego w Katedrze Technologii w Inżynierii Środowiska, Politechniki Białostockiej (2020), która udostępniła mi niezbędną aparaturę badawczą.

Dopracowana metoda odzysku fosforu z roztworów wodnych została opisana w artykule A1. Metoda ta polegała na cyklicznej i selektywnej sorpcji/desorpcji jonów ortofosforanowych za zasadzie „sorpcja w dużej objętości roztworu i desorpcja w małej objętości roztworu. W metodzie tej nośnikiem jonów ortofosforanowych były wysokowydajne hydrożele chitozanowe (Rys. 12).



Rys. 12. Ogólny schemat opracowanej i opisanej w artykule A1 metody odzyskiwania fosforu z roztworów wodnych w postaci koncentratu i suchej pozostałości z koncentratu

Celem opisanych w A1 badań było określenie wydajności odzysku fosforu z roztworów źródłowych* (*„roztwór źródłowy” – jest to roztwór z którego pozyskiwany jest fosfor), w zależności od m.in.: stężenia ortofosforanów, pH sorpcji i desorpcji a także rodzaju sorbentu.

Testowanymi nośnikami jonów ortofosforanowych były hydrożelowe granulki chitozanowe sieciowane epichlohydryną (CHs-ECH) a także hydrożelowe granulki chitozanowe w formie niemodyfikowanej (CHs). Najistotniejszymi rezultatami przeprowadzonych badań, będących jednocześnie wskaźnikami wydajności opisaney metody były: maksymalne stężenie fosforu w koncentracji a także procentowa zawartość fosforu w osadzie po odparowaniu koncentratu. Ważna była także efektywność sorpcji i desorpcji w poszczególnych cyklach.

W badaniach wykazano, że zawartość czystego fosforu w suchej pozostałości po koncentratkach może sięgać do 17,74 % w przypadku zastosowania CHs-ECH i 19,83 % w przypadku użycia CHs (Tabela D). Sugerować to może, że odzyskiwany fosfor jest głównie w postaci fosforanów i wodorofosforanów sodu. W dodatku, całkowita rozpuszczalność osadu po odparowaniu koncentratu w niewielkiej objętości wody, wskazuje na użyteczną formę odzyskanego fosforu.

Tabela D. Parametry koncentratu fosforanowego w ostatnim cyklu sorpcji/desorpcji. Na podstawie A1

Sorbent	Stęż. P-PO ₄ w roztworze źródłowym [mg/L]	pH podczas desorpcji	Max. stężenie P-PO ₄ w koncentracji	Stęż. chlorków [mg Cl ⁻ /L]	TDS [mg/L]	pH koncentratu	Sucha pozost. po koncentracji [mg/L]	Zawartość fosforu w osadzie po odparowaniu koncentratu [%]
CHs	10	pH 12	150,01	16,5	805	11,98	842,19	17,81
		pH 13	146,02	20,9	1111	12,99	1196,20	12,21
	50	pH 12	262,84	11,3	1259	11,76	1390,86	18,90
		pH 13	252,35	15,0	1489	12,99	1625,11	15,53
	100	pH 12	331,98	9,47	1556	11,67	1674,11	19,83
		pH 13	318,31	16,4	1788	12,92	1889,26	16,85
CHs-ECH	10	pH 12	304,24	326	1801	9,38	1896,88	16,04
		pH 13	296,96	377	2599	12,90	2670,50	11,12
	50	pH 12	723,84	191	4106	8,56	4187,52	17,29
		pH 13	706,39	249	4682	12,69	4819,46	14,66
	100	pH 12	971,61	106	5321	8,42	5477,32	17,74
		pH 13	921,06	149	5896	12,59	6049,74	15,39

Uzyskane w badaniach maksymalne stężenie ortofosforanów w koncentracji wahało się od 146,0 do 971,6 mg P-PO₄/L i zależało głównie od początkowego stężenia ortofosforanów w roztworach źródłowych oraz rodzaju nośnika jonów (typu sorbentu). Ze względu na lepszą efektywność sorpcji ortofosforanów na CHs-ECH niż na CHs, serie eksperymentalne z usieciowanym chitozanem charakteryzowały się również wyższymi stężeniami otrzymanego koncentratu.

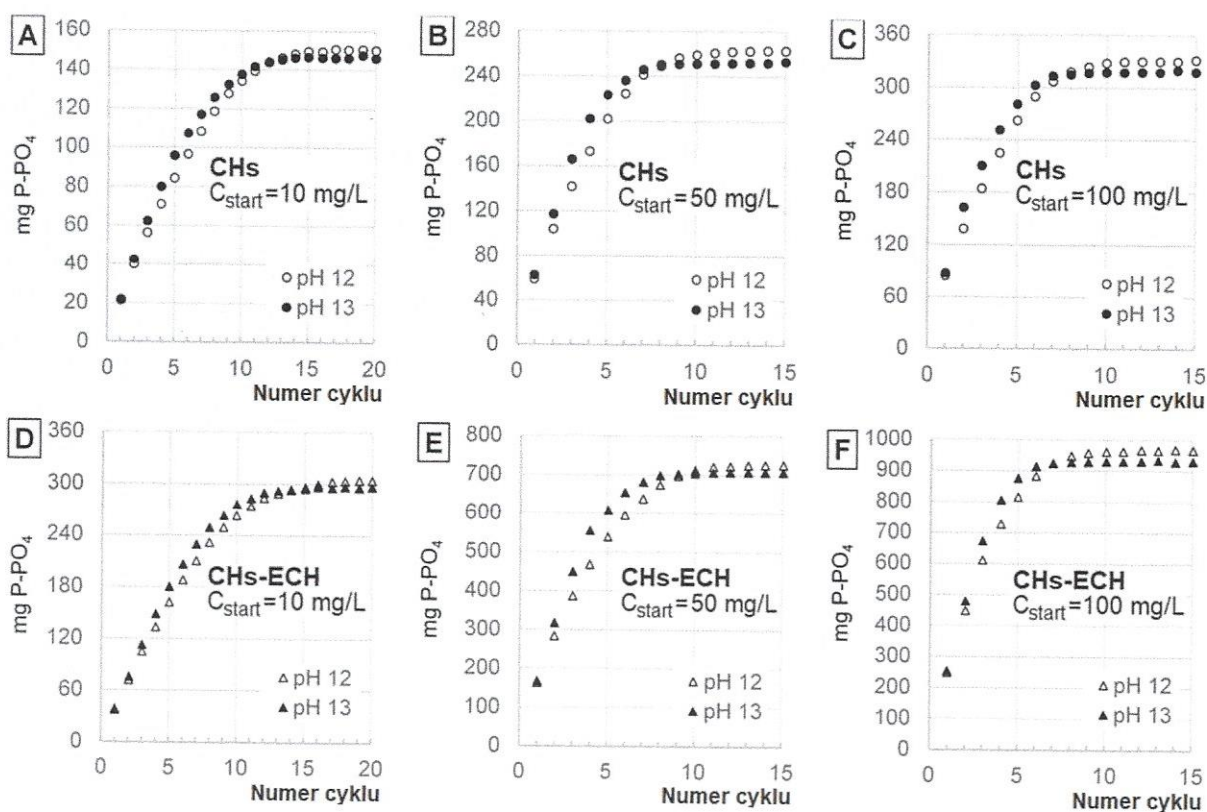
Sorpcja ortofosforanów na CHs-ECH i CHs była najskuteczniejsza kolejno przy pH 3 i pH 4. Sorpcja przy niskim pH (pH 3) skutkowała bardzo wysoką zawartością TDS w koncentratkach. Ponieważ w roztworach źródłowych z pH 3 stężenie chlorków (korekta pH z HCl) było około 10-krotnie większe niż przy pH 4, sorpcja Cl⁻ na CHs-ECH była o wiele

wyższa niż na CHs. W efekcie CHs-ECH wprowadzał do koncentratu o wiele większe ilości chlorków niż CHs. W dodatku większe ilości chlorków w koncentracie wymagały zastosowania większej ilości NaOH przy korekcie pH koncentratu po każdym cyklu. Wyższe stężenia Cl^- i Na^+ w koncentratkach przekładały się na wyższe zasolenie i TDS. W rezultacie koncentraty uzyskiwane w seriach badawczych z CHs-ECH, mimo, że posiadały większe stężenia ortofosforanów w porównaniu z CHs, były również bardziej zanieczyszczone jonami Cl^- oraz Na^+ (Tabela D).

Wraz ze wzrostem pH roztworu desorpcyjnego wzrastała szybkość desorpcji ortofosforanów. Tendencja ta była szczególnie widoczna w pierwszych cyklach sorpcji/desorpcji. Chociaż proces desorpcji był najbardziej intensywny przy wysokim pH roztworów desorpcyjnych (pH 13), ilości ortofosforanów zdesorbowanych przy pH 11, pH 12 i pH 13 po czasie równowagi desorpcji były podobne. W dodatku koncentraty fosforanowe w seriach badawczych, w których desorpcję prowadzono przy pH 13, ze względu na wyższe zasolenie, uzyskiwały ostatecznie niższe maksymalne stężenia ortofosforanów niż w przypadku serii z desorpcją przy pH 12 (Rys. 13). Uzasadnia to stosowanie niższych pH ($\text{pH} < 13$) podczas procesu desorpcji ortofosforanów.

Potwierdzono także, że na proces wiązania ortofosforanów na sorbentach chitozanowych duży wpływ ma czas kontaktu sorbentu z roztworem. W przypadku CHs powinien on wynosić od 45 do 60 min, natomiast w przypadku CHs-ECH od 90 do 180 min. Dłuższe czasy kontaktu mogą spowodować niekontrolowaną desorpcję ortofosforanów do roztworu źródłowego.

Szybkość desorpcji ortofosforanów z sorbentów chitozanowych zależała głównie od pH desorpcji i wzrastała wraz ze wzrostem pH roztworu desorpcyjnego. Wykazano także, że niezależnie od stężenia roztworów źródłowych, desorpcja ortofosforanów z CHs powinna trwać od 60 do 120 min, a w przypadku CHs-ECH od 90 do 120 min. Zbyt długi czas kontaktu sorbentu z roztworem desorpcyjnym mógł spowodować ponowne związanie ortofosforanów, które wcześniej zostały uwolnione do roztworu.



Rys. 13. Stężenie ortofosforanów w koncentracie po desorpcji w kolejnych cyklach: (A) CHs, $C_{\text{start}}=10$ mg P-PO₄/L, (B) CHs, $C_{\text{start}}=50$ mg P-PO₄/L, (C) CHs, $C_{\text{start}}=100$ mg P-PO₄/L, (D) CHs-ECH, $C_{\text{start}}=10$ mg P-PO₄/L, (E) CHs-ECH, $C_{\text{start}}=50$ mg P-PO₄/L, (F) CHs-ECH, $C_{\text{start}}=100$ mg P-PO₄/L, (Dawka sorbentu=1 g s.m./L, sorpcja w roztworze źródłowym przy pH 4 dla CHs i pH 3 dla CHs-ECH, desorpcja przy pH 12 i 13, Stosunek objętościowy roztworu źródłowego do koncentratu—5:1, 150 obr/min, temp. 22 °C)

Rezultaty zaprezentowanych w artykule A1 badań potwierdziły duży potencjał opracowanej metody odzysku fosforu. Obecnie w planach jest opublikowanie rezultatów badań nad wykorzystaniem tej metody do odzysku fosforu ze ścieków rzeczywistych.

4.4. Podsumowanie osiągnięcia naukowego

Najważniejsze osiągnięcia przedstawione w omawianym cyklu publikacji (A1-A9) są następujące:

1. Wykazanie wysokiej wydajności sorbentów chitozanowych przy usuwaniu azotanów i ortofosforanów z roztworów wodnych.
2. Wykazanie i opisanie wpływu pH oraz czasu kontaktu sorbentu z roztworem na efektywność sorpcji azotanów i ortofosforanów.

3. Przedstawienie i opisanie zjawiska desorpcji azotanów/ortofosforanów przy zbyt długim czasie kontaktu sorbentów chitozanowych z roztworem:
 - a) Określenie dla każdego sorbentu najkorzystniejszego zakresu czasu kontaktu z roztworem,
 - b) Wskazanie rodzaju sorbentów, wykazujących najmniejszą podatność na uwalnianie związanych wcześniej azotanów/ortofosforanów.
4. Przedstawienie i wyjaśnienie wpływu parametrów sorbentu chitozanowego (stopień deacetylacji, zastosowany czynnik sieciujący, forma sorbentu) na wydajność usuwania azotanów i ortofosforanów z roztworów wodnych.
5. Zaproponowanie mechanizmu wiązania azotanów i ortofosforanów na sorbentach chitozanowych.
6. Opisanie kinetyki sorpcji azotanów i ortofosforanów na sorbentach chitozanowych z roztworów wieloskładnikowych a także ze ścieków rzeczywistych.
7. Przedstawienie szeregu skuteczności wiązania biogenów na sorbentach chitozanowych w mieszaninach ($P-PO_4 > N-NO_2 > N-NO_3$).
8. Wykazanie wpływu rodzaju sorbentu chitozanowego na selektywność względem wybranych biogenów (azotanów/ortofosforanów)
9. Wykazanie i opisanie wpływu wybranych składników ścieków na sorpcję azotanów i ortofosforanów na materiałach na bazie chitozanu.
10. Opracowanie nowej metody odzysku fosforu z roztworów wodnych przy wykorzystaniu hydrożelowych sorbentów chitozanowych jako nośników jonów ortofosforanowych
 - a) Ustalenie korzystnych parametrów procesu, zapewniających wysoką wydajność pozyskiwania fosforu z roztworów źródłowych,
 - b) Opisanie wpływu poszczególnych parametrów procesu (pH sorpcji/desorpcji; stężenie roztworów źródłowych i „koncentratów”, czas sorpcji/desorpcji) na:
 - wydajność procesu w kolejnych cyklach,
 - maksymalne stężenie fosforu w koncentracie i zawartość TDS,
 - procentową zawartość fosforu w osadzie po odparowaniu koncentratu
 - c) Wykazanie i opisanie wpływu rodzaju zastosowanego sorbentu chitozanowego na:
 - efektywność sorpcji/desorpcji poszczególnych cykli,
 - maksymalne stężenie fosforu w koncentracie i zawartość TDS,
 - procentową zawartość fosforu w osadzie po odparowaniu koncentratu,

- d) Wykazanie negatywnego wpływu zbyt wysokiego pH desorpcji ($\text{pH} > 12$) na wydajność odzysku fosforu z roztworów wodnych (mniejsze maksymalne stężenie ortofosforanów w koncentratkach, większe zasolenie),
- e) Ustalenie dla każdego rodzaju sorbentu optymalnego zakresu czasu sorpcji i desorpcji w kolejnych cyklach.

Zaletami opracowanej metody są: brak stosowania czynników strąceniowych, odzysk fosforu w formie użytecznych, łatwo rozpuszczalnych soli fosforanowych (brak konieczności ługowania fosforanów z nierozpuszczalnych związków) i brak konieczności silnej alkalizacji roztworu desorpcyjnego (do pH 12-13).

Rezultaty badań opisanych w zaprezentowanym cyklu publikacji A1-A9 znacznie poszerzają wiedzę w zakresie możliwości usuwania biogenów i odzysku fosforu z roztworów wodnych.

Literatura cytowana w tekście

- [1] C.Z. Liang, S.P. Sun, F.Y. Li, Y.K. Ong, T.S. Chung, Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 306–315. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2014.06.057>.
- [2] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, M. Okada, A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 195–198. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00220-6).
- [3] S.E. Hale, V. Alling, V. Martinsen, J. Mulder, G.D. Breedveld, G. Cornelissen, The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars, *Chemosphere.* 91 (2013) 1612–1619. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.12.057>.
- [4] P.C. Mishra, R.K. Patel, Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 519–522. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2007.12.003>.

- [5] L. Zhang, L. Wan, N. Chang, J. Liu, C. Duan, Q. Zhou, X. Li, X. Wang, Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 848–855. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.04.021>.
- [6] A. Bhatnagar, M. Ji, Y. Choi, W. Jung, S. Lee, S. Kim, G. Lee, H. Suk, H. Kim, B. Min, S. Kim, B. Jeon, J. Kang, Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon, <https://doi.org/10.1080/01496390701787461>.
- [7] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, M. Okada, Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity, *Chemosphere*. 48 (2002) 1041–1046. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00147-9).
- [8] J.S. Piccin, M.L.G. Vieira, J.O. Gonçalves, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis, *J. Food Eng.* 95 (2009) 16–20. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2009.03.017>.
- [9] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, J. Rodziewicz, A. Mielcarek, Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye, *React. Funct. Polym.* 114 (2017) 58–74. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007>.
- [10] T. Józwiak, U. Filipkowska, Sorption kinetics and isotherm studies of a Reactive Black 5 dye on chitosan hydrogel beads modified with various ionic and covalent cross-linking agents, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103564>.
- [11] U. Filipkowska, T. Józwiak, Application of chemically-cross-linked chitosan for the removal of Reactive Black 5 and Reactive Yellow 84 dyes from aqueous solutions, *J. Polym. Eng.* 33 (2013) 735–747. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0166>.
- [12] T. Józwiak, U. Filipkowska, The use of air-lift adsorber with a floating filling from a cross-linked chitosan hydrogels for Reactive Black 5 removal, *Sci. Reports* 2021 111. 11 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92856-y>.
- [13] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, M. Kuczajowska-Zadrożna, A. Mielcarek, The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017) 1280–1293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.011>.
- [14] U. Filipkowska, T. Józwiak, P. Szymczyk, Application of cross-linked chitosan for phosphate removal from aqueous solutions, *Prog. Chem. Appl. Chitin Its Deriv.* 19 (2014) 5–14. <https://doi.org/10.15259/PCACD.19.01>.

- [15] S. Mustafa, A. Naeem, N. Rehana, A. Hamid, B. Dilara, Phosphate/Sulphate Exchange Studies On Amberlite IRA-400, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/09593332508618383](http://Dx.Doi.Org/10.1080/09593332508618383). 25 (2010) 1115–1122. <https://doi.org/10.1080/09593332508618383>.
- [16] F.R. Kizewski, J. Martin, Phosphate sorption to organic matter/ferrihydrite systems as affected by aging time, (2010).
- [17] M.H. Mahaninia, L.D. Wilson, Phosphate uptake studies of cross-linked chitosan bead materials, *J. Colloid Interface Sci.* 485 (2017) 201–212. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.09.031>.
- [18] K. Kuzawa, Y.J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.G. Lee, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, *Chemosphere.* 62 (2006) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.015>.
- [19] C. P, M. E, S. M, G. G, D. S, Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. Sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 144–152. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.10.037>.
- [20] M.H. Mahaninia, L.D. Wilson, Cross-linked chitosan beads for phosphate removal from aqueous solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 42949. <https://doi.org/10.1002/APP.42949>.
- [21] T. Zhao, T. Feng, Application of modified chitosan microspheres for nitrate and phosphate adsorption from aqueous solution, *RSC Adv.* 6 (2016) 90878–90886. <https://doi.org/10.1039/C6RA17474D>.
- [22] C.L. Ping, G.J. Michaelson, Phosphorus sorption by major agricultural soils of Alaska, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00103628609367714](http://Dx.Doi.Org/10.1080/00103628609367714). 17 (2008) 299–320. <https://doi.org/10.1080/00103628609367714>.
- [23] L. Huang, X. Li, T.A.H. Nguyen, Extremely High Phosphate Sorption Capacity in Cu-Pb-Zn Mine Tailings, *PLoS One.* 10 (2015) e0135364. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0135364>.
- [24] J. Matusik, Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 244–253. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.03.004>.
- [25] P. Janoš, M. Kormunda, F. Novák, O. Životský, J. Fuitová, V. Pilařová, Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 46–52. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2012.09.001>.

- [26] A. Rajeswari, A. Amalraj, A. Pius, Removal of phosphate using chitosan-polymer composites, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2331–2341. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.08.022>.
- [27] L. G, P. CJ, H. HC, B. OK, Phosphate sorption by three potential filter materials as assessed by isothermal titration calorimetry, *J. Environ. Manage.* 143 (2014) 26–33. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.04.010>.
- [28] S. Wang, X. Jin, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou, The study of the effect of pH on phosphate sorption by different trophic lake sediments, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 448–457. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.08.039>.
- [29] W. Wisawapipat, I. Kheoruenromne, A. Suddhiprakarn, R.J. Gilkes, Phosphate sorption and desorption by Thai upland soils, *Geoderma.* 153 (2009) 408–415. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2009.09.005>.
- [30] I. Rashmi, A. Biswas, V. Parama, A. Rao, Phosphorus sorption characteristics of some representative soils of south India, *SAARC J. Agric.* 13 (2015) 14–26. <https://doi.org/10.3329/SJA.V13I1.24176>.
- [31] B. Singh, R. Gilkes, Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South-Western Australia, *Soil Res.* 29 (1991) 603–618. <https://doi.org/10.1071/SR9910603>.
- [32] A. Sreenivasulu, E. Sundaram, M. Reddy, Phosphate adsorption studies using carbon prepared from stem bark of *Eucalyptus teriticornis* Smith, Undefined. (1999).
- [33] W. S, J. X, P. Y, Z. H, Z. X, W. F, Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 339–346. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.03.081>.
- [34] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, A. Mielcarek, Application of cross-linked chitosan for nitrate nitrogen (V) removal from aqueous solutions, *Prog. Chem. Appl. Chitin Its Deriv.* 19 (2014) 41–52. <https://doi.org/10.15259/PCACD.19.05>.
- [35] S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel, Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1206–1214. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2006.03.009>.
- [36] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 508–513. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.045>.

- [37] A.U. Baes, T. Okuda, W. Nishijima, E. Shoto, M. Okada, Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 89–95. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00118-2).
- [38] M. Arora, N.K. Eddy, K.A. Mumford, Y. Baba, J.M. Perera, G.W. Stevens, Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions, *Cold Reg. Sci. Technol.* 62 (2010) 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.COLDREGIONS.2010.03.002>.
- [39] R. Chintala, J. Mollinedo, T.E. Schumacher, S.K. Papiernik, D.D. Malo, D.E. Clay, S. Kumar, D.W. Gulbrandson, Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 179 (2013) 250–257. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2013.05.023>.
- [40] H. Demiral, G. Gündüzoğlu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1675–1680. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.09.087>.
- [41] Y. Wang, B.Y. Gao, W.W. Yue, Q.Y. Yue, Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 308 (2007) 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2007.05.014>.
- [42] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, M. Zyśk, Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 95 (2017) 1169–1178. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.007>.

4.5. Omówienie pozostałej działalności naukowo-badawczej

Głównie kierunki prowadzonych przeze mnie badań (z wyłączeniem badań, których rezultaty zostały opublikowane w A1-A9), to:

Oczyszczanie roztworów wodnych na niekonwencjonalnych sorbentach

Testowane sorbenty:

- materiały na bazie chityny i chitozanu (płatki, hydrożelowe granulki),
- materiały na bazie odpadowej biomasy roślinnej,
 - łupiny orzechów, skórki po warzywach i owocach,
 - liście, łodygi, łuski po nasionach roślin uprawnych,
 - odpady z tartaku: trociny, kora, liście drzew.

- materiały odpadowe pochodzenia zwierzęcego,
 - pancerze stawonogów,
 - pióra i skorupki jaj,

Testowane sorбаты:

- barwniki anionowe (kwasowe, reaktywne), kationowe (zasadowe),
- metale ciężkie.

Modyfikacje sorbentów w celu poprawienia właściwości sorpcyjnych oraz mechanicznych

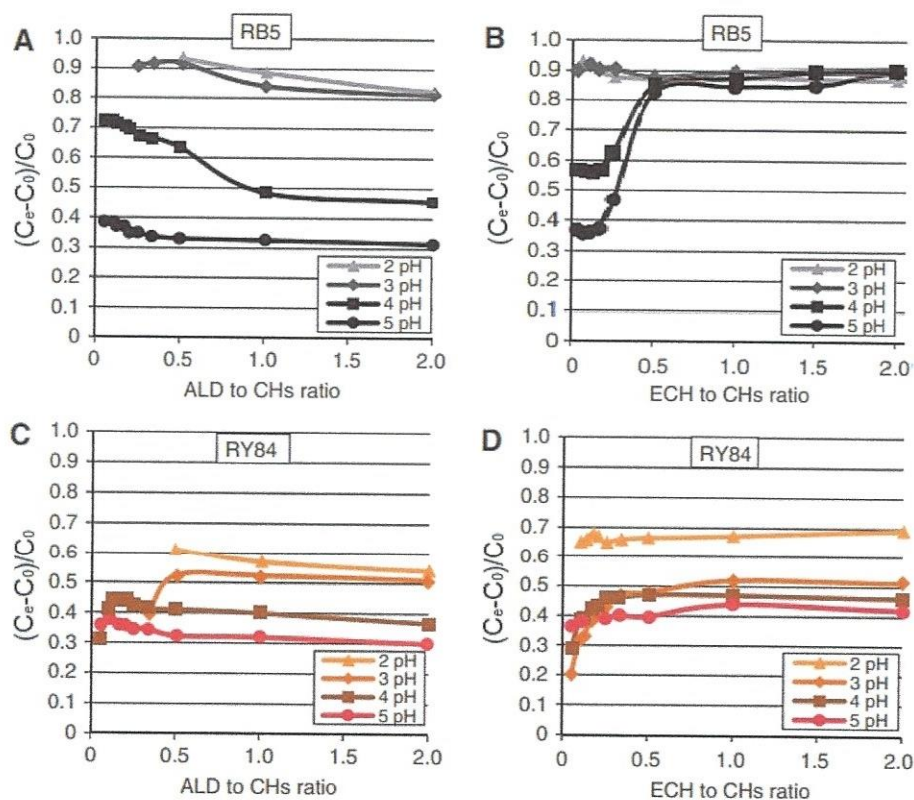
- sieciowanie chitozanu (jonowe i kowalencyjne) i wpływ poszczególnych czynników sieciujących na jego stabilność oraz właściwości sorpcyjne,
- amonizacja/aminacja sorbentów i jej wpływ na właściwości sorpcyjne.

4.5.1. Badania nad właściwościami sorbentów chitozanowych

Po rozpoczęciu studiów doktoranckich w 2010 r. rozpocząłem badania nad właściwościami sorpcyjnymi chitozanu. Materiał ten był powszechnie pozyskiwany z produktów odpadowych przemysłu przetwórstwa owoców morza, takich jak pancerze skorupiaków morskich (krabów i krewetek). Zgodnie z danymi literaturowymi chitozan posiadał bardzo dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do niektórych barwników. Jego względnie niska cena produkcji a także dobre właściwości sorpcyjne sugerowały możliwość jego wykorzystania do oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych.

Wadą chitozanu, jako sorbentu, jest jego rozpuszczanie się przy niskim pH ($\text{pH} < 5$). Ogranicza to możliwość zastosowania tego biopolimeru do oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych, które często mają odczyn kwaśny. Rozwiązaniem tego problemu może być sieciowanie chitozanu. Proces ten polega na reakcji z czynnikiem sieciującym. W trakcie procesu, czynnik sieciujący tworzy mostek łączący co najmniej dwa polisacharydowe łańcuchy chitozanu. W efekcie z pojedynczych polimerowych łańcuchów powstaje trójwymiarowa sieć. Usieciowany chitozan pozostaje stabilny w szerokim zakresie pH a w dodatku cechuje się większą wytrzymałością mechaniczną. Sieciowanie, poza zwiększeniem stabilności chitozanu, może jednak ograniczać jego właściwości sorpcyjne. Celowym było więc przeprowadzenie badań dotyczących wpływu sieciowania na wydajność sorpcyjną sorbentów chitozanowych względem barwników.

Po uzyskaniu w 2011 r finansowania wydziałowego projektu badawczego pt. „Zastosowanie usieciowanego chitozanu do usuwania barwników z roztworów wodnych” (którego byłem kierownikiem) przeprowadzone zostały badania nad wpływem czynników sieciujących (aldehydu glutarowego i epichlorohydryny) na właściwości sorpcyjne hydrożeli chitozanowych względem popularnych barwników przemysłowych (Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84). Zakres badań obejmował m.in. wpływ dawki i rodzaju czynnika sieciującego na właściwości sorpcyjne chitozanu, wpływ pH na efektywność sorpcji barwników a także maksymalną pojemność sorpcyjną testowanych sorbentów. W trakcie prowadzonych badań została udoskonalona technologia wytwarzania sorbentów chitozanowych w postaci hydrożelowych kulek. Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawione zostały w artykule [A]. W publikacji tej wykazany został znaczny wpływ dawki czynnika sieciującego a także jego rodzaju na właściwości sorpcyjne chitozanu względem barwników reaktywnych (Rys. A).



Rys. A. Wpływ dawki czynnika sieciującego na właściwości sorpcyjne sieciowanego chitozanu. A) Sorpcja RB5 na chitozanie sieciowanym z aldehydem glutarowym. B) Sorpcja RB5 na chitozanie sieciowanym z epichlorohydryną. C) Sorpcja RY84 na chitozanie sieciowanym z aldehydem glutarowym. D) Sorpcja RY84 na chitozanie sieciowanym z epichlorohydryną.

Potwierdzono, że aldehyd glutarowy znacznie ogranicza zdolności sorpcyjne chitozanu. Przedawkowanie tego czynnika sieciującego może ograniczyć wydajność sorbentu o ponad

40 %. Negatywny wpływ aldehydu glutarowego na właściwości sorpcyjne biopolimeru wynika z mechanizmu sieciowania, w którym uczestniczą pierwszorzędowe grupy aminowe chitozanu, będące głównym centrum sorpcyjnym chitozanu. Ryzyko przedawkowania czynnika sieciującego jest o wiele mniejsze w przypadku epichlorohydryny, która preferuje podczas sieciowania hydroksylowe grupy chitozanu. Uzyskana po 24h pojemność sorpcyjna chitozanu sieciowanego optymalną dawką epichlorohydryny (CHs-ECH) była nawet wyższa niż chitozanu niemodyfikowanego. Wyniki badań wskazały na wysoką przydatność CHs-ECH i zasugerowały możliwość wykorzystania tego sorbentu do oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych.

W kolejnych doświadczeniach zbadana została możliwość sieciowania chitozanu wersenianem sodu oraz eterem triglicydylowym trimetylopropanu. Zgodnie z moją wiedzą substancje te nie były nigdy wcześniej stosowane jako czynniki do sieciowania chitozanu. Na tę możliwość wskazywała jednak ich struktura chemiczna. Wersenian sodu, ze względu na obecność grup karboksylowych, mógł teoretycznie pełnić rolę jonowego czynnika sieciującego, natomiast eter triglicydylowy trimetylopropanu z powodu zawartości grup epoksydowych mógł w teorii sieciować chitozan kowalencyjnie. Realizacja wydziałowego projektu badawczego pt. „*Wpływ sieciowania chitozanu wersenianem sodu oraz eterem triglicydylowym trimetylopropanu na zdolność do sorbowania barwników reaktywnych*” (którego byłem kierownikiem) potwierdziła te założenia. Możliwość sieciowania hydrożeli chitozanowych z wersenianem sodu a także wpływ tej modyfikacji na zdolności sorpcyjne biopolimeru opisane zostały w artykule [B]. W publikacji tej wykazano, że sieciowanie chitozanu z wersenianem sodu jest możliwe tylko w określonych warunkach (pH~4, dawka wersenianu sodu 0.046-0.462 g/g_{CHs}). Zastosowanie zbyt dużej dawki wersenianu sodu > 0,693 g/g_{CHs} mogło skutkować częściowym uszkodzeniem sorbentu. Prawidłowo przeprowadzone sieciowanie chitozanu z wersenianem sodu gwarantowało stabilność hydrożelu chitozanowego przy pH 3. Modyfikowany wersenianem sodu hydrożel chitozanowy uzyskiwał także większą pojemność sorpcyjną względem barwników RB5/RY84 niż hydrożel niemodyfikowany (pojemność wyznaczona po 24 h sorpcji). Uzyskane ciekawe rezultaty badań a także wysoki potencjał sieciowanych sorbentów chitozanowych skłoniły mnie do kontynuowania badań nad sieciowaniem chitozanu.

W 2012 r uzyskałem grant z Narodowego Centrum Nauki (PRELUDIUM), pt. „*Wpływ usieciowania chitozanu na efektywność usuwania barwników i metali ciężkich z roztworów wodnych*” (byłem jego kierownikiem). Nadrzędnym celem tego projektu badawczego było dokładne zbadanie i porównanie wpływu rodzaju i dawki różnych czynników sieciujących

a także warunków sieciowania (pH, temperatura) na właściwości sorpcyjne hydrożeli chitozanowych. Wśród testowanych jonowych czynników sieciujących znalazły się: cytrynian sodu (CIT), tripolifosforan sodu (TPP), kwas sulfobursztynowy (SSA), kwas szczawiowy (OA) i alginian sodu, natomiast testowanymi kowalencyjnymi czynnikami sieciującymi były: aldehyd glutarowy (GLA), epichlorohydryna (ECH), eter diglicydylowy glikolu etylenowego (EGDE) oraz eter triglicydylowy trimetylopropanu (TTE). Rezultaty badań projektu badawczego opisane zostały m.in. w publikacjach: [C], [D] i [E].

W publikacji [C] przedstawiony został wpływ warunków procesów sieciowania hydrożelowych sorbentów sieciowania (rodzaj i dawka czynnika sieciującego, pH, temperatura) na trwałość sorbentu i jego zdolności sorpcyjne. Wykazano, że jonowe sieciowanie hydrożeli chitozanowych, bez względu na rodzaj jonowego czynnika sieciującego, zawsze powinno zachodzić przy pH~4, przy którym sorbent jest na granicy rozpuszczenia (Tab. I). Stwarza to dobre warunki do wnikięcia czynnika sieciującego do głębszych warstw hydrożelu. Dzięki temu proces sieciowania zachodzi nie tylko powierzchniowo, ale także wewnątrz sorbentu. Wizualnym objawem prawidłowo zachodzącego sieciowania jonowego jest kurczenie się hydrożelowych granulek chitozanu a także znaczne rozjaśnienie ich tekstury (Rys. B). Temperatura procesu w zakresie 25-60 °C nie ma większego wpływu na trwałość uzyskanego sorbentu. Prawidłowo jonowo usieciowany hydrożel chitozanowy pozostaje stabilny przy pH 3.

Tab. I. Wpływ pH i temperatury podczas jonowego sieciowania na stabilność chitozanowego sorbentu (na podstawie [C])

Warunki sieciowania			Rodzaj czynnika sieciującego															
			CIT				TPP				SSA				OA			
			pH sorpcji				pH sorpcji				pH sorpcji				pH sorpcji			
			2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH i temperatura sieciowania	pH 4,0	25±1°C	D	-	-	-	D	-	-	-	D	-	-	-	D	-	-	-
		60±1°C	D	-	-	-	D	-	-	-	D	-	-	-	D	-	-	-
	pH 6,0	25±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
		60±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
	pH 8,0	25±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
		60±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
	pH 10,0	25±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
		60±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
	pH 12,0	25±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-
		60±1°C	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-	D	D	-	-

D	Sorbent rozpuszczony/ zniszczony
-	Sorbent bez oznak puchnięcia i niszczenia

Wykazano także, że korzystne warunki kowalencyjnego sieciowania chitozanu zależą od rodzaju czynnika sieciującego. Sieciowanie hydrożelu chitozanowego z TTE i EGDE jest względnie proste i jest możliwe w szerokim zakresie pH (pH 4-12) i temperatury (25-60°C)

(Tab. II). Względnie łatwy do przeprowadzenia jest też proces sieciowania chitozanu z GLA, jednak nie może być on przeprowadzony w silnie alkalicznym środowisku (pH 12). Alkalicznego środowiska (pH 10-12) wymaga natomiast ECH podczas sieciowania chitozanu. Proces sieciowania chitozanu z ECH przy pH 6-8 jest możliwy dopiero po zwiększeniu temperatury do 60 °C. Prawidłowo przeprowadzone sieciowanie kowalencyjne gwarantuje pełną stabilność chitozanu przy pH 2 (Tab. II).

Tab. II. Wpływ pH i temperatury kowalencyjnego sieciowania na stabilność chitozanowego sorbentu (na podstawie [C])

Warunki sieciowania			Rodzaj czynnika sieciującego															
			ECH				GLA				TTE				EGDE			
			pH sorpcji				pH sorpcji				pH sorpcji				pH sorpcji			
			2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH i temperatura sieciowania	pH 4,0	25±1°C	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		60±1°C	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	pH 6,0	25±1°C	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		60±1°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	pH 8,0	25±1°C	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		60±1°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	pH 10,0	25±1°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		60±1°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	pH 12,0	25±1°C	-	-	-	-	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		60±1°C	-	-	-	-	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

D	Sorbent rozpuszczony/ zniszczony
-	Sorbent bez oznak puchnięcia i niszczenia

Przeprowadzono badania nad wpływem dawki każdego czynnika sieciującego na stabilność sorbentu w niskim pH (Tab. III-IV). Wykazano, że niektóre jonowe czynniki sieciujące (TPP, OA) zachowują się podobnie jak wersenian sodu i przy zbyt dużej dawce wpływają na obniżenie trwałości hydrożelu. Kowalencyjne sieciowanie chitozanu w większości przypadków nie wymaga stosowania dużych dawek czynników sieciujących. Przedawkowanie kowalencyjnych czynników sieciujących nie powoduje także zmniejszenia stabilności sorbentu, jednak może mieć znaczny wpływ na ograniczenie jego pojemności sorpcyjnej.

Dla każdego testowanego czynnika sieciującego wyznaczone zostały optymalne warunki sieciowania (pH, temperatura), minimalna dawka gwarantująca pełną stabilność przy pH < 4 (pH 3 dla jonowych czynników sieciujących i pH 2 dla kowalencyjnych czynników sieciujących) a także sugerowana dawka zapewniająca dobre właściwości sorpcyjne sorbentu przy pH < 4. Dane te zostały zestawione w Tabeli V.

Tab. III. Stabilność jonowo sieciowanych hydrożeli chitozanowych w zależności od zastosowanej dawki czynnika sieciującego (na podstawie [C])

Stosunek ładunku jonowego czynnika sieciującego do aminowych grup funkcyjnych chitozanu	Dawka CIT g/g d.m.CHS	CIT-CHs				Dawka TPP g/g d.m.CHS	TPP-CHs				Dawka SSA g/g d.m.CHS	SSA-CHs				Dawka OA g/g d.m.CHS	OA-CHs				
		pH sorpcji					pH sorpcji					pH sorpcji					pH sorpcji				
		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0	
1 to 20	0.05	0.024	D	D	-	-	0.021	D	D	-	-	0.019	D	D	-	-	0.013	D	D	-	-
1 to 10	0.10	0.048	D	D	-	-	0.041	D	D	-	-	0.037	D	D	-	-	0.025	D	D	-	-
1 to 8	0.13	0.060	D	D	-	-	0.052	D	S	-	-	0.046	D	D	-	-	0.032	D	D	-	-
1 to 6	0.17	0.081	D	D	-	-	0.069	D	S	-	-	0.062	D	D	-	-	0.042	D	D	-	-
1 to 4	0.25	0.121	D	S	-	-	0.103	D	S	-	-	0.093	D	D	-	-	0.063	D	S	-	-
1 to 3	0.33	0.161	D	S	-	-	0.138	D	-	-	-	0.124	D	S	-	-	0.084	D	S	-	-
1 to 2	0.50	0.242	D	S	-	-	0.207	D	-	-	-	0.186	D	S	-	-	0.126	D	-	-	-
1 to 1	1.00	0.483	D	-	-	-	0.413	D	-	-	-	0.371	D	-	-	-	0.253	D	-	-	-
2 to 1	2.00	0.967	D	-	-	-	0.827	D	-	-	-	0.742	D	-	-	-	0.506	D	-	-	-
3 to 1	3.00	1.450	D	-	-	-	1.240	D	-	-	-	1.113	D	-	-	-	0.759	D	-	-	-
4 to 1	4.00	1.933	D	-	-	-	1.653	D	-	-	-	1.484	D	-	-	-	1.012	D	-	-	-
6 to 1	6.00	2.900	D	-	-	-	2.480	D	-	-	-	2.226	D	-	-	-	1.517	D	S	S	S
8 to 1	8.00	3.867	D	-	-	-	3.307	D	-	-	-	2.969	D	-	-	-	2.023	D	S	S	S
10 to 1	10.00	4.833	D	-	-	-	4.133	D	-	-	-	3.711	D	-	-	-	2.529	D	S	S	S
20 to 1	20.00	9.666	D	-	-	-	8.267	D	S	S	S	7.421	D	-	-	-	5.058	D	S	S	S

D	Sorbent rozpuszczony/ zniszczony
S	Sorbent z oznakami puchnięcia i niszczenia
-	Sorbent bez oznak puchnięcia i niszczenia

Tab. IV. Stabilność kowalencyjnie sieciowanych hydrożeli chitozanowych w zależności od zastosowanej dawki czynnika sieciującego (na podstawie [C])

Stosunek grup funkcyjnych kowalencyjnego czynnika sieciującego do aminowych grup chitozanu	Dawka ECH g/g d.m.CHS	ECH-CHs				Dawka GLA g/g d.m.CHS	GLA-CHs				Dawka TTE g/g d.m.CHS	TTE-CHs				Dawka OA g/g d.m.CHS	EGDE-CHs				
		pH sorpcji					pH sorpcji					pH sorpcji					pH sorpcji				
		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0		2,0	3,0	4,0	5,0	
1 to 20	0.05	0.013	S	S	-	-	0.014	D	D	-	-	0.028	D	D	-	-	0.024	S	S	-	-
1 to 10	0.10	0.026	S	-	-	-	0.028	S	S	-	-	0.057	S	S	-	-	0.049	S	S	-	-
1 to 8	0.13	0.032	-	-	-	-	0.035	S	-	-	-	0.071	S	S	-	-	0.061	-	-	-	-
1 to 6	0.17	0.043	-	-	-	-	0.047	S	-	-	-	0.094	S	S	-	-	0.082	-	-	-	-
1 to 4	0.25	0.065	-	-	-	-	0.070	S	-	-	-	0.142	S	S	-	-	0.122	-	-	-	-
1 to 3	0.33	0.087	-	-	-	-	0.094	S	-	-	-	0.189	S	-	-	-	0.163	-	-	-	-
1 to 2	0.50	0.130	-	-	-	-	0.141	-	-	-	-	0.283	-	-	-	-	0.245	-	-	-	-
1 to 1	1.00	0.260	-	-	-	-	0.281	-	-	-	-	0.566	-	-	-	-	0.489	-	-	-	-
2 to 1	2.00	0.520	-	-	-	-	0.562	-	-	-	-	1.132	-	-	-	-	0.979	-	-	-	-
3 to 1	3.00	0.780	-	-	-	-	0.844	-	-	-	-	1.699	-	-	-	-	1.468	-	-	-	-
4 to 1	4.00	1.040	-	-	-	-	1.125	-	-	-	-	2.265	-	-	-	-	1.957	-	-	-	-
6 to 1	6.00	1.559	-	-	-	-	1.687	-	-	-	-	3.397	-	-	-	-	2.936	-	-	-	-
8 to 1	8.00	2.079	-	-	-	-	2.250	-	-	-	-	4.530	-	-	-	-	3.914	-	-	-	-
10 to 1	10.00	2.599	-	-	-	-	2.812	-	-	-	-	5.662	-	-	-	-	4.893	-	-	-	-
20 to 1	20.00	5.198	-	-	-	-	5.625	-	-	-	-	11.324	-	-	-	-	9.786	-	-	-	-

D	Sorbent dissolved/was damaged
S	Sorbent with symptoms of swelling, breaking, damage
-	Sorbent without symptoms of swelling, breaking, damage

Tab. V. Optymalne warunki sieciowania dla testowanych jonowych i kowalencyjnych czynników sieciujących (na podstawie [C])

Warunki procesu sieciowania	Jonowe czynniki sieciujące				Kowalencyjne czynniki sieciujące			
	CIT	TPP	SSA	OA	ECH	GLA	TTE	EGDE
pH sieciowania	4	4	4	4	10-12 (~11)	6-8 (~7)	6-8 (~7)	6-8 (~7)
Temperatura (°C)	25	25	25	25	60	25	25	25
Minimalna dawka czynnika sieciującego gwarantująca stabilność przy pH <4	0,483	0,138	0,371	0,126	0,032	0,141	0,283	0,061
Optymalna dawka czynnika sieciującego zapewniająca wysoką efektywność sorpcji RB5	0,483	0,138	0,371	0,759	0,260	0,141	0,283	0,082

Wykazano także wpływ sieciowania na wytrzymałość mechaniczną a także zdolność sorpcyjną sieciowanych sorbentów w układzie z mieszadłem mechanicznym (Tab. VI). Udowodniono, że jonowe sieciowanie chitozanu wzmacnia jego strukturę i znacznie zmniejsza jego podatność na uszkodzenia mechaniczne. Jonowo usieciowane hydrożele chitozanowe nie ulegają zniszczeniu w układzie z mieszadłem nawet przy prędkości mieszania 1000 obr./min. Kowalencyjne sieciowanie chitozanu w większości przypadków nie zwiększa odporności na uszkodzenia sorbentu. Sorbenty usieciowane kowalencyjnie są zwykle twardsze, ale też bardziej kruche, a przez to bardziej podatne na uszkodzenia mechaniczne. Spośród testowanych sorbentów, najbardziej podatny na uszkodzenia mechaniczne okazał się chitozan sieciowany aldehydem glutarowym (GLA-CHs), który ulegał niszczeniu już przy 400 obr./min). Jedyne kowalencyjne czynniki sieciujące, który w pewnym stopniu zwiększył odporność na uszkodzenia sorbentu to EGDE.

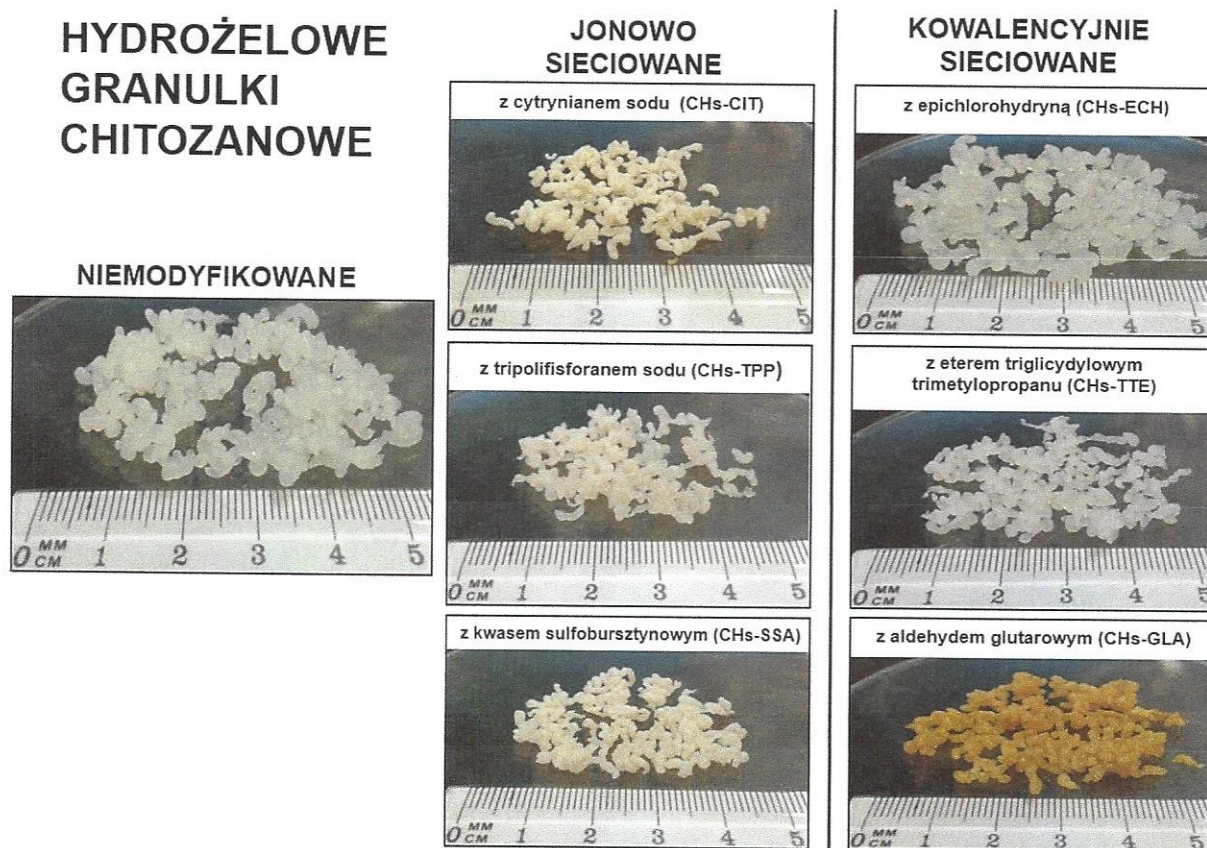
Tab. VI. Wpływ prędkości mieszania na uszkodzenia sieciowanych hydrożelowych granulek chitozanowych oraz efektywność usuwania RB5 z roztworów wodnych. Sorbenty usieciowane minimalną dawką czynnika sieciującego gwarantującą trwałość przy pH<4

Prędkość mieszania [rpm]	Efektywność sorpcji RB5 [%]								
	Chitozan niesieciowany	Chitozan sieciowany jonowo				Chitozan sieciowany kowalencyjnie			
	CHs	CIT-CHs	TPP-CHs	SSA-CHs	OA-CHs	ECH-CHs	GLA-CHs	TTE-CHs	EGDE-CHs
50	54.35 -	79.15 -	73.10 -	81.14 -	70.24 -	76.01 -	82.78 -	80.94 -	90.57 -
100	61.29 -	90.97 -	79.45 -	87.41 -	81.71 -	88.85 -	85.59 -	93.08 -	97.54 -
200	62.45 -	96.14 -	83.73 -	92.25 -	85.03 -	89.46 -	87.74 -	94.75 -	98.53 -
300	62.91 -	96.28 -	84.01 -	93.50 -	85.71 -	89.47 -	88.66 -	95.25 -	98.63 -
400	63.62 -	98.19 -	85.27 -	94.13 -	86.53 -	89.48 -	88.67 SD	95.62 -	98.73 -
600	63.89 -	98.54 -	86.23 -	96.33 -	87.10 -	89.49 SD	89.28 SD	95.74 -	98.77 -
800	64.94 SD	98.70 -	87.07 -	96.37 -	87.42 -	89.61 SD	89.67 SD	95.75 SD	98.79 -
1000	65.84 SD	99.41 -	87.31 -	96.47 -	87.38 -	89.71 SD	89.84 SD	95.79 SD	98.83 SD

SD	Sorbent rozpuszczony/ zniszczony
-	Sorbent z oznakami puchnięcia i niszczenia
xx.xx	Efektywność sorpcji RB5 [%]

Wysoka odporność na uszkodzenia jonowo sieciowanych hydrożeli chitozanowych wskazała na możliwość wykorzystania ich w układach z szybkoobrotowymi mieszadłami mechanicznymi.

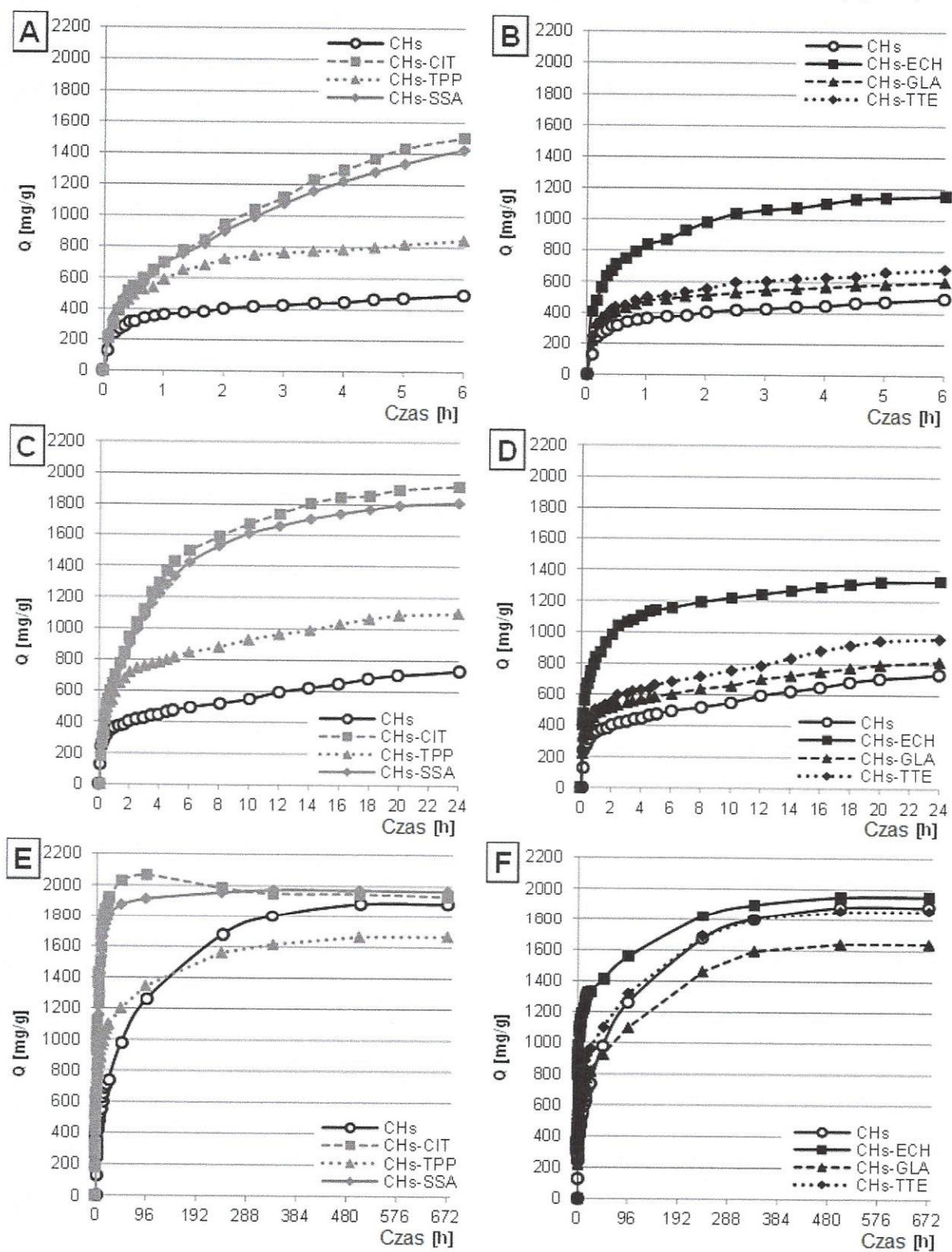
W artykule [D] przedstawiony został wpływ jonowego i kowalencyjnego sieciowania hydrożelowych sorbentów chitozanowych na kinetykę sorpcji i maksymalną pojemność sorpcyjną względem popularnego w przemyśle barwnika Reactive Black 5 (RB5). Testowanymi jonowymi czynnikami sieciującymi były: cytrynian sodu (CIT), tripolifosforan sodu (TPP), kwas sulfobursztynowy (SSA), natomiast testowanymi kowalencyjnymi czynnikami sieciującymi były: aldehyd glutarowy (GLA), epichlorohydryna (ECH) oraz eter triglicydowy trimetylopropanu (TTE) (Rys. B).



Rys. B. Wygląd testowanych sieciowanych hydrożeli chitozanowych (hydrożele usieciowane optymalną dawką czynnika sieciującego zapewniającą stabilność przy $\text{pH} < 4$ oraz wysoką zdolność do sorpcji RB5)

Wykazano, że hydrożelowe granulki chitozanowe charakteryzują się bardzo długim czasem równowagi sorpcji RB5, wynoszącym od 336 h do 504 h, co spowodowane jest specyficzną strukturą hydrożelowych granulek i powolnym wnikaniem RB5 do wnętrza hydrożelu (adsorpcja i absorpcja). W przypadku CHs-CIT, ilość związanego z sorbentem

barwnika była największa po 96 h a w okresie między 96 h a 336 h część zasorbowanego RB5 uległa desorpcji, co przypuszczalnie związane było ze słabą interakcją CIT z CHs (Rys. C).



Rys. C. Kinetyka sorpcji RB5 na sieciowanym chitozanie: A) jonowo (pierwsze 6 h), B) kowalencyjnie (pierwsze 6 h), C) jonowo (pierwsze 24 h), D) kowalencyjnie (pierwsze 24 h), E) jonowo (cały okres eksperymentu), F) kowalencyjnie (cały okres eksperymentu)

Dopasowany do danych eksperymentalnych model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wskazał, że sorpcja barwnika na sorbentach hydrożelowych zachodziła w czterech wyraźnych fazach, różniących się skutecznością a także czasem trwania. Dzięki możliwości przeprowadzenia sorpcji przy pH 3 (optymalnym dla RB5), sieciowane sorbenty w pierwszych fazach sorpcji wykazywały większą intensywność sorpcji barwnika niż CHs (sorpcja przy pH 4). Spośród testowanych czynników sieciujących, największy wpływ na zwiększenie szybkości sorpcji RB5 na sorbencie hydrożelowym w pierwszych 2 fazach miały CIT i SSA. Przykładowo po 4h sorpcji, ilość związanego z CHs-CIT i CHs-SSA barwnika była wyższa w stosunku do CHs o: 190,0 % i 174,3 %.

Wykazano, że sieciowanie jonowe może w znacznym stopniu przyczynić się do zwiększenia pojemności sorpcyjnej hydrożelu chitozanowego w pierwszych dniach sorpcji. Przykładowo po 24 h sorpcji, wyliczona z modelu Langmuira 2 pojemność sorpcyjna CHs-CIT i CHs-SSA była wyższa w stosunku do CHs o 46,7 % i 37,2 %, co mogło mieć związek początkowo z szybką wymianą jonową między jonami cytrynianu/ sulfobursztynianu z jonami RB5 na granicy błony hydrożelowej sorbentu.

Potwierdzono, że sieciowanie kowalencyjne w przypadku GLA i TTE może wpływać negatywnie na pojemność sorpcyjną hydrożelu chitozanowego. Uzyskana po 24 h pojemność sorpcyjna dla CHs-GLA i CHs-TTE była niższa w stosunku do CHs o 35,3 % i 26,6 %, co mogło wynikać z gorszej przepuszczalności kowalencyjnie usieciowanej błony hydrożelowej i utrudnionego dostępu do centrów sorpcyjnych.

Po uzyskaniu równowagi sorpcyjnej (po 504 h), największą pojemność sorpcyjną wykazywał CHs ($Q_{\max} = 2307,33$ mg/g), natomiast pojemności sorpcyjne dla hydrożeli sieciowanych jonowo mieściły się w zakresie 2004,9-2157,7 mg/g a hydrożeli sieciowanych kowalencyjnie 2083,2-2182,5 mg/g (Tabela VII).

Badania wykazały wysoką efektywność hydrożelowych sorbentów chitozanowych przy usuwaniu barwników z roztworów wodnych i wskazały na potencjalną możliwość wykorzystania ich do oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych.

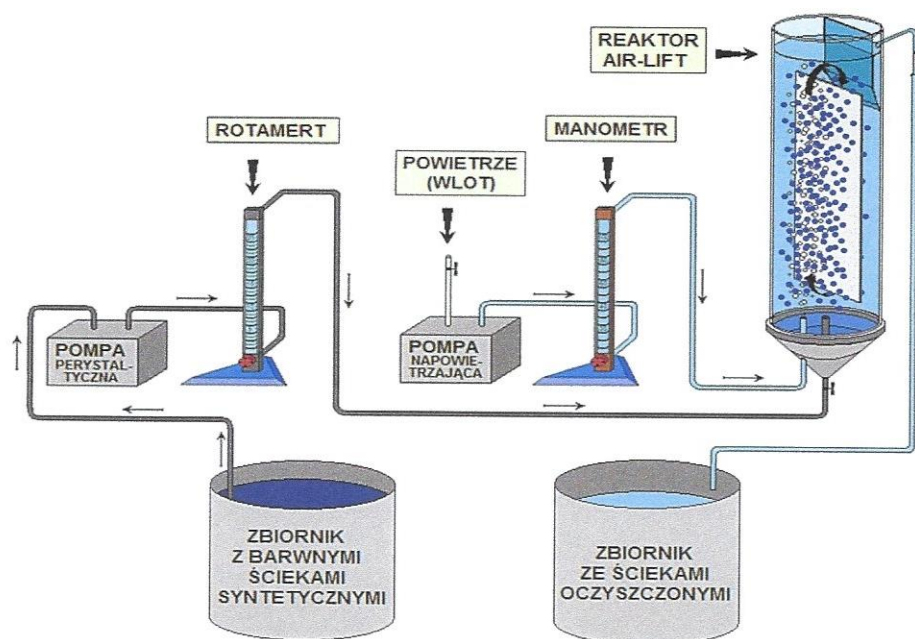
Realizowane badania nad sorpcją barwników na sorbentach chitozanowych prowadzone były głównie w warunkach statycznych. Celowym było sprawdzenie przydatności sieciowanych hydrożeli chitozanowych do usuwania barwników w warunkach dynamicznych (przepływowych).

Tabela VII. Stałe wyznaczone z modeli Langmuira 1, Langmuira 2 oraz Freundlicha dla sorpcji RB5 na sieciowanych hydrożelach chitozanowych (na podstawie [D])

Sorbent	Czas sorpcji	Model Langmuira 2						Model Langmuira 1			Model Freundlicha		
		Q [mg/g]	b ₁	k ₁	b ₂	k ₂	R ²	Q [mg/g]	Kc	R ²	k	n	R ²
CHs	24 h	1506,00	1108,47	0,0002	397,53	0,879	0,9939	783,72	0,006	0,7730	148,37	0,2111	0,9662
	48 h	1752,28	1282,31	0,0004	469,97	1,081	0,9941	1009,90	0,008	0,8001	177,54	0,2263	0,9747
	96 h	1888,76	1314,51	0,0008	574,25	1,134	0,9973	1373,69	0,008	0,8221	267,67	0,2143	0,9824
	168 h	2207,62	1273,06	0,0019	934,57	1,171	0,9877	1597,55	0,237	0,8524	459,41	0,1932	0,9678
	336 h	2286,98	1217,13	0,0024	1069,86	1,443	0,9872	1708,78	0,523	0,8677	546,52	0,1824	0,9596
	504 h	2307,33	1104,81	0,0032	1202,52	1,635	0,9718	1838,33	0,597	0,8879	621,69	0,1732	0,9365
CHs-CIT	24 h	2208,80	964,49	0,0030	1244,31	0,290	0,9506	1853,78	0,137	0,9101	486,31	0,2032	0,9034
	48 h	2187,82	857,90	0,0080	1329,92	1,048	0,9754	1923,30	0,551	0,9368	673,57	0,1662	0,8923
	96 h	2170,42	610,94	0,0110	1559,48	1,134	0,9754	1966,92	0,723	0,9587	739,25	0,1549	0,8622
	168 h	1978,55	648,37	0,0340	1330,18	4,024	0,9850	1858,59	2,034	0,9547	812,82	0,1321	0,8608
	336 h	2007,23	486,64	0,0100	1520,59	2,458	0,9795	1872,93	1,619	0,9591	792,55	0,1353	0,8549
	504 h	2085,25	441,39	0,0040	1643,87	1,397	0,9834	1922,71	1,041	0,9591	763,33	0,1435	0,8549
CHs-TPP	24 h	1247,32	822,20	0,0032	425,11	1,167	0,9976	1123,19	0,016	0,9232	247,09	0,2037	0,9901
	48 h	1346,55	814,24	0,0045	532,31	1,120	0,9935	1210,14	0,037	0,9188	318,93	0,1865	0,9803
	96 h	1528,46	714,17	0,0032	814,29	1,445	0,9952	1304,31	0,183	0,9076	435,00	0,1623	0,9558
	168 h	1815,67	579,81	0,0016	1235,86	4,064	0,9756	1528,28	2,973	0,9427	667,14	0,1262	0,8906
	336 h	2052,32	644,49	0,0005	1407,83	4,103	0,9644	1600,81	3,282	0,9460	697,41	0,1253	0,8769
	504 h	2163,51	683,56	0,0005	1479,95	4,124	0,9798	1661,57	1,699	0,9466	675,91	0,1357	0,8897
CHs-SSA	24 h	2065,68	1251,52	0,0052	814,16	0,301	0,9976	1795,31	0,059	0,9355	445,39	0,2061	0,9663
	48 h	2055,78	971,13	0,0066	1084,65	0,465	0,9980	1830,08	0,133	0,9585	519,56	0,1905	0,9299
	96 h	2044,13	752,48	0,0081	1291,65	0,579	0,9964	1870,52	0,241	0,9689	606,06	0,1725	0,9078
	168 h	2055,46	576,20	0,0086	1479,26	0,611	0,9869	1913,58	0,422	0,9679	660,37	0,1641	0,8738
	336 h	2092,89	616,91	0,0077	1475,99	1,047	0,9864	1922,32	0,564	0,9619	710,72	0,1551	0,8759
	504 h	2004,90	963,05	0,0072	1041,85	1,648	0,9852	1922,52	0,584	0,9599	715,94	0,1541	0,8739
CHs-ECH	24 h	1430,02	456,50	0,0046	973,52	1,305	0,9779	1284,37	1,317	0,9317	534,49	0,1324	0,8965
	48 h	1734,96	475,41	0,0035	1259,55	1,235	0,9726	1405,94	0,986	0,9704	575,53	0,1311	0,8649
	96 h	1909,04	489,21	0,0033	1419,83	1,515	0,9875	1553,15	1,279	0,9766	638,42	0,1323	0,8677
	168 h	1989,91	488,58	0,0033	1501,33	1,340	0,9897	1791,17	0,946	0,9695	702,29	0,1448	0,8768
	336 h	2056,25	461,80	0,0041	1594,45	1,750	0,9562	1873,49	1,344	0,9389	758,26	0,1410	0,8477
	504 h	2083,24	375,64	0,0042	1707,60	1,358	0,9757	1939,48	1,080	0,9659	776,80	0,1418	0,8382
CHs-GLA	24 h	974,72	487,61	0,0020	487,11	2,644	0,9942	805,67	0,116	0,8249	287,72	0,1472	0,9707
	48 h	1087,88	558,99	0,0019	528,89	2,341	0,9927	890,72	0,087	0,8594	280,64	0,1648	0,9726
	96 h	1416,13	696,99	0,0010	719,13	2,366	0,9640	1089,96	0,057	0,7399	373,21	0,1513	0,9411
	168 h	1936,68	856,35	0,0008	1080,33	2,506	0,9651	1408,25	0,937	0,8982	527,35	0,1491	0,9071
	336 h	2240,08	947,86	0,0005	1292,22	3,267	0,9581	1568,98	3,654	0,9215	678,39	0,1271	0,8878
	504 h	2157,70	735,07	0,0007	1422,63	2,493	0,9377	1669,91	1,963	0,9136	667,69	0,1388	0,8758
CHs-TTE	24 h	1105,20	528,62	0,0016	576,58	1,963	0,9956	873,36	0,565	0,8662	317,48	0,1494	0,9576
	48 h	1419,94	725,56	0,0008	694,38	1,506	0,9741	1059,58	0,543	0,7309	340,39	0,1589	0,9443
	96 h	1562,13	760,33	0,0018	801,80	1,431	0,9863	1208,52	0,501	0,8567	413,32	0,1635	0,9530
	168 h	1908,39	813,07	0,0039	1095,32	1,835	0,9732	1592,25	0,902	0,8909	582,63	0,1585	0,9266
	336 h	2082,07	781,78	0,0027	1300,30	2,032	0,9872	1730,61	1,464	0,9281	708,71	0,1424	0,9191
	504 h	2182,54	617,30	0,0013	1565,25	1,400	0,9492	1831,34	1,083	0,9275	712,25	0,1460	0,8582

Przedstawione w publikacji [E] badania miały na celu określenie skuteczności sorpcji barwnika RB5 z roztworów wodnych w warunkach dynamicznych (przepływowych) w niekonwencjonalnym reaktorze pętlcowym typu air-lift z wypełnieniem z hydrożelowych

sorbentów chitozanowych (Rys D). W prezentowanych badaniach barwnik usuwano z roztworów „jednoskładnikowych” (woda dejonizowana + RB5) (roztwór S1) a także z syntetycznych ścieków farbiarskich zawierających poza barwnikiem także NaCl (3 g/L) oraz środek przeciwzwałankowy – UNICREASE JET (2 g/L) (roztwór S2). Wśród testowanych sorbentów znalazły się: chitozan niemodyfikowany (CHs), chitozan usieciowany jonowo cytrynianem sodu (CHs-CIT) oraz chitozan usieciowany kowalencyjnie epichlorohydryną (CHs-ECH).



Rys. D. Schemat zastosowanej w badaniach instalacji do oczyszczania roztworów wodnych barwnika RB5 w warunkach przepływowych przy wykorzystaniu adsorbenta pętlcowego typu air-lift

Wykazano, że optymalne pH sorpcji, które w warunkach statycznych dla CHs i CHs-CIT wynosiło kolejno pH 4 i pH 3 jest w przypadku warunków przepływowych zbyt niskie i powoduje pęcznienie a następnie rozpuszczanie się sorbentu. Ustalone najkorzystniejsze pH w warunkach dynamicznych dla CHs i CHs-CIT wyniosło odpowiednio pH 5 i pH 4. W przypadku CHs-ECH, optymalne pH sorpcji dla warunków przepływowych było takie samo jak w warunkach statycznych (pH 3).

Udowodniono, że efektywność sorpcji RB5 w warunkach przepływowych w adsorberze air-lift w dużej mierze zależała od rodzaju zastosowanego sorbentu. W przypadku roztworów „jednoskładnikowych” (S1), maksymalne pojemności sorpcyjne dla CHs, CHs-CIT i CHs-ECH wyniosły kolejno: 1390,2 mg/g, 1920,9 mg/g i 3169,2 mg/g a ilości oczyszczonego

w adsorberze roztworu (usunięcie >90% RB5, przy wykorzystaniu 1 g sorbentu i stężeniu barwnika 50 mg/L) wynosiły: 4,4 L, 13,2 L i 34,8 L (Tab. VIII).

Tab. VIII. Charakterystyka pracy układu z reaktorem air-lift w zależności od zastosowanego sorbentu chitozanowego oraz rodzaju oczyszczanego roztworu. Porównanie maksymalnych pojemności sorpcyjnych sorbentów uzyskiwanych w warunkach statycznych i dynamicznych (na podstawie [D],[E])

Sorbent	Roztwór	Czas przebiecia złoża ($C_E=0,1C_0$) [h]	Ilość oczyszczonego roztworu ($C_E=0,1C_0$) [L]	Czas wyczerpania zdolności sorpcyjnych sorbentu ($C_E=C_0$) [h]	Q (exp) [mg/g]	Q (w warunkach statycznych) * [mg/g]
CHs	S1	44	4,4	904	1390,2	2307,0
	S2	46	4,6	924	1504,7	-
CHs-CIT	S1	132	13,2	920	1920,9	2209,0
	S2	82	8,2	906	1339,7	-
CHs-ECH	S1	348	34,8	964	3169,2	2083,0
	S2	346	34,6	968	3212,9	-

* - na podstawie moich wcześniejszych badań [D]

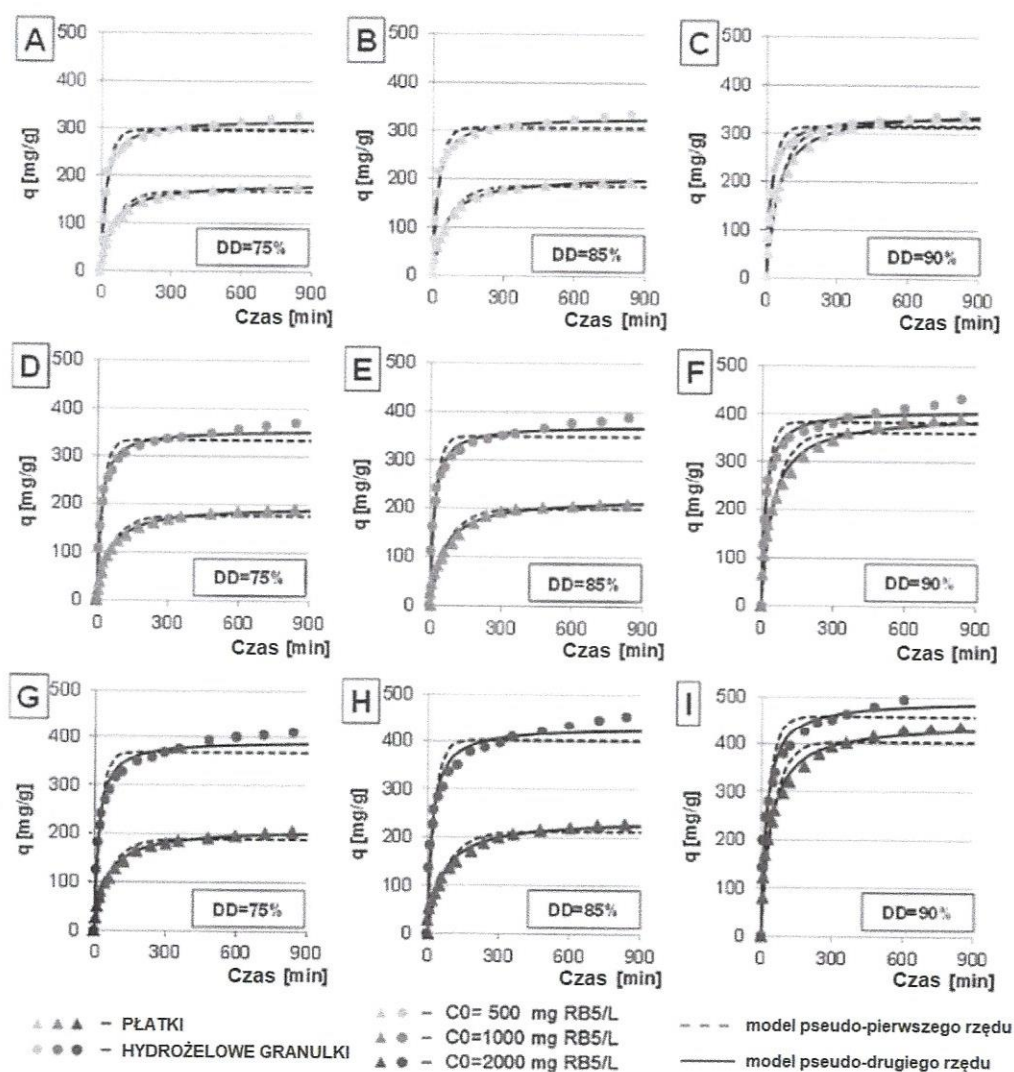
Uzyskana w warunkach przepływowych (S1) pojemność sorpcyjna CHs-ECH była o 52 % większa niż w warunkach statycznych ($Q_{\max \text{ stat}}=2083 \text{ mg/g}$). Wynikać to mogło z optymalnego pH roztworu w układzie (pH 3), które było utrzymywane przez cały okres trwania eksperymentu. W warunków statycznych korekta pH przeprowadzana była tylko na początku eksperymentu. Maksymalne pojemności sorpcyjne wyznaczone w warunkach przepływowych dla CHs i CHs-CIT były natomiast o 40 % i 13 % niższe niż w warunkach statycznych ($Q_{\max \text{ stat}}=2307,0 \text{ mg/g}$, $Q_{\max \text{ stat}}=2209,0 \text{ mg/g}$), co wynikało z konieczności zastosowania wyższego pH sorpcji (pH 5 dla CHs i pH 4 dla CHs-CIT), wymaganego dla zachowania stabilności sorbentu.

Wykazano negatywny wpływ obecności soli (NaCl) – 3 g/L i płynu antyżółtkowego 2 g/L w roztworze (S2) na właściwości sorpcyjne CHs-CIT względem RB5. Pojemność sorpcyjna CHs-CIT w roztworze S2 była o 30 % niższa niż w roztworze S1. Uzyskany efekt mógł być wynikiem interakcji obecnego w płynie antyżółtkowym poliakrylamidu z jonami cytrynianu sodu w CHs-CIT. Nagromadzony na powierzchni sorbentu poliakrylamid mógł blokować barwnikowi dostęp do centrów sorpcyjnych CHs-CIT. Ze względu na brak obecności anionowych grup funkcyjnych w strukturze chitozanu niesieciowanego a także chitozanu sieciowanego z epichlorohydryną, zawarty w S2 poliakrylamid nie miał negatywnego wpływu na sorpcję RB5 na CHs i CHs-ECH.

Uzyskane rezultaty badań wskazały na wysoką przydatność CHs-ECH przy oczyszczaniu ścieków barwnych w warunkach przepływowych.

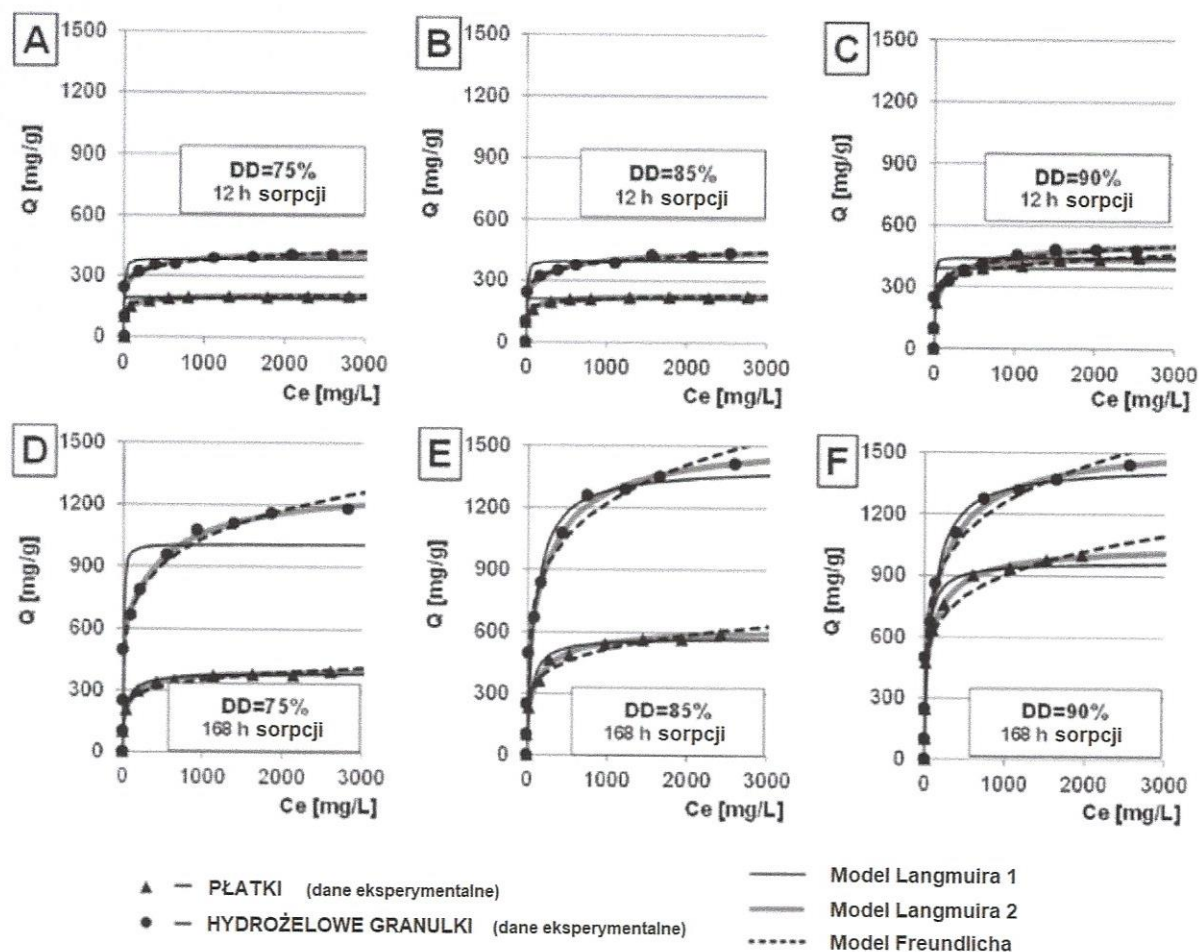
Po zakończeniu realizacji projektu badawczego z NCN rozpocząłem badania nad wpływem stopnia deacetylacji chitozanu a także formy sorbentu chitozanowego na efektywność sorpcji barwników. W badaniach testowałem chitozan o stopniu deacetylacji (DD) równej 75%, 85% i 90% w formie płatków a także hydrożelowych granulek. Zakres moich badań obejmował m.in. kinetykę sorpcji barwników a także wyznaczenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej względem barwników. Rezultaty przeprowadzonych badań zostały opisane w artykułach [F] i [G].

W publikacjach [F] i [G] wykazano, że zdolności sorpcyjne sorbentów chitozanowych w postaci hydrożelowych granulek są o wiele wyższe niż chitozanu w formie płatków (Rys. E-F).



Rys. E. Kinetyka sorpcji RB5 na chitozanie o różnym stopniu deacetylacji (sorbent w postaci płatków i hydrożelowych granulek, model pseudo-pierwszego rzędu i pseudodrugiego rzędu). Temp. 22°C). A) DD = 75%, $C_0 = 500$ mg RB5/L, B) DD = 85%, $C_0 = 500$ mg RB5/L, C) DD = 90%, $C_0 = 500$ mg RB5/L, D) DD = 75 %, $C_0 = 1000$ mg RB5/L, E) DD = 85%, $C_0 = 1000$ mg RB5/L, F) DD = 90%, $C_0 = 1000$ mg RB5/L, G) DD = 75%, $C_0 = 2000$ mg RB5/L, H) DD = 85%, $C_0 = 2000$ mg RB5/L i I) DD = 90%, $C_0 = 2000$ mg RB5/L (na podstawie [G])

Porównanie zdolności sorpcyjnych płatków chitozanu i hydrożelowych granulek wskazało, że od 30% do 70% centrów sorpcyjnych obecnych w płatkach nie jest wykorzystanych nawet po 168 h procesu sorpcji (Rys. F, Tab. IX). Zaproponowano, że przyczyną uzyskanego rezultatu jest zwarta struktura płatków, która utrudnia przenikanie cząstek barwnika do głębszych warstw sorbentu.



Rys. F. Izotermie sorpcji RB5 na sorbentach chitozanowych. Temp. 22°C, A) DD = 75%, 12 h sorpcji, B) DD = 85%, 12 h sorpcji, C) DD = 90%, 12 h sorpcji, D) DD = 75%, 168 h sorpcja, E) DD = 85%, 168 h sorpcji i F) DD = 90%, 168 h sorpcji (na podstawie [G])

Wykazano, że stopień deacetylacji chitozanu ma szczególnie duży wpływ na zdolności sorpcyjne chitozanu w formie płatków. Efektywność sorpcji na płatkach ze stopniem deacetylacji DD=90% może być nawet 160% większa niż na płatkach z DD=75% (Tab. IX). Wzrost skuteczności sorpcji wraz ze zwiększeniem stopnia deacetylacji wynika nie tylko z większej ilości wolnych grup aminowych, odpowiedzialnych za sorpcję barwników anionowych. W kwaśnym środowisku, większa ilość wolnych grup aminowych oznacza silniejsze odpychanie elektrostatyczne pomiędzy polisacharydowymi łańcuchami chitozanu. W rezultacie rozluźniona struktura sorbentu spowodowana wyższym stopniem deacetylacji

ułatwia barwnikowi dostęp do wnętrza sorbentu. Tak więc w przypadku sorbentu w formie płatków, korzystne jest stosowanie chitozanu o jak najwyższym stopniu deacetylacji.

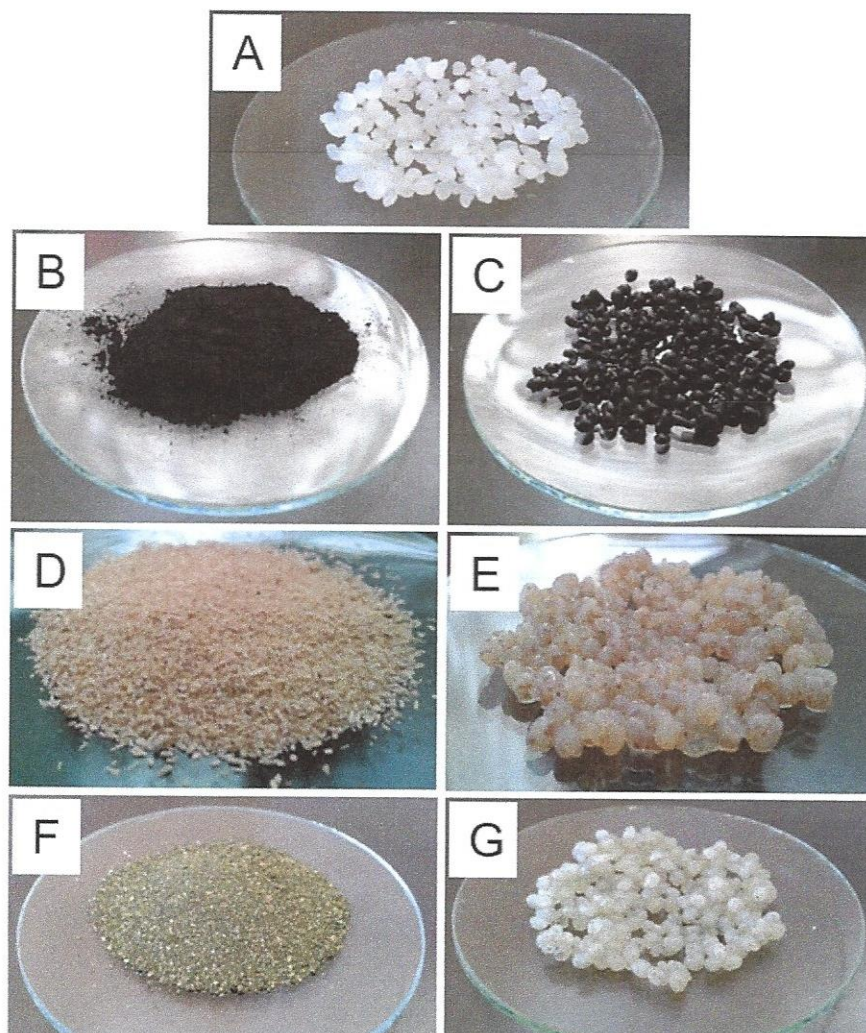
Stopień deacetylacji chitozanu w formie hydrożelu ma o wiele mniejszy wpływ na wydajność sorpcji RB5 niż w przypadku chitozanu w formie płatków. Hydrożelowa struktura niezależnie od stopnia deacetylacji chitozanu, zapewnia łatwy dostęp barwnika do większości centrów sorpcyjnych sorbentu. Z tego względu efektywność sorpcji RB5 na hydrożelowych sorbentach chitozanowych jest praktycznie wprost proporcjonalna do ilości wolnych grup aminowych w sorbencie. Przykładowo wyznaczona po 168 h pojemność sorpcyjna hydrożelowego sorbentu chitozanowego z DD=75% jest jedynie o 16 % mniejsza od pojemności sorpcyjnej hydrożelowego sorbentu z DD=90% (Tabela IX).

Tab. IX. Stałe wyznaczone z modelu Langmuira a Langmuira 2 oraz Freundlicha, dla sorpcji RB5 na chitozanie w formie płatków i hydrożelowych granulek, ze stopniem deacetylacji DD=75-90% (na podstawie [G])

Model sorpcji	Czas sorpcji	Stałe w modelach	Rodzaj sorbentu chitozanowego					
			DD=75%		DD=85%		DD=90%	
			płatki	hydrożel. granulki	płatki	hydrożel. granulki	płatki	hydrożel. granulki
Model Langmuira 1	12 h	Q [mg/g]	191,29	387,34	209,61	400,13	390,64	444,68
		Kc [L/mg]	6,3840	0,1551	11,182	0,1888	10,99	0,4208
		R ²	0,9309	0,8132	0,9257	0,7937	0,8251	0,7810
	168 h	Q [mg/g]	338,34	1009,27	574,39	1402,02	969,54	1441,85
		Kc [L/mg]	0,1551	0,2029	0,0202	0,0110	0,0276	0,0111
		R ²	0,9130	0,8936	0,9484	0,9051	0,9406	0,8935
Model Langmuira 2	12 h	Q (b1+b2) [mg/g]	209,31	433,03	229,38	464,52	451,47	532,14
		b1 [mg/g]	105,71	237,6	114,78	243,2	177,94	245,69
		k1 [L/mg]	97,812	36,299	79,08	34,866	42,671	34,342
		b2 [mg/g]	103,60	195,43	114,60	221,32	273,53	286,46
		k2 [L/mg]	0,0071	0,0031	0,007	0,0024	0,0079	0,0025
		R ²	0,9985	0,9980	0,9993	0,9973	0,9962	0,9987
	168 h	Q (b1+b2) [mg/g]	403,36	1307,46	620,17	1535,85	1049,63	1559,72
		b1 [mg/g]	153,31	723,08	209,47	1048,16	650,88	1009,64
		k1 [L/mg]	3,6880	0,0022	1,1681	0,0033	0,0052	0,0030
		b2 [mg/g]	250,04	584,37	410,7	487,69	398,75	550,08
		k2 [L/mg]	0,0061	0,8060	0,0052	3,1741	1,3940	3,1783
		R ²	0,9986	0,9974	0,9978	0,9951	0,9989	0,9945
Model Freundlicha	12 h	n [-]	0,0769	0,1075	0,0814	0,1131	0,1260	0,1213
		K [L/mg]	112,28	180,37	119,44	179,49	168,73	190,83
		R ²	0,9922	0,9915	0,9937	0,9907	0,9873	0,9801
	168 h	n [-]	0,1404	0,1810	0,1773	0,2014	0,1758	0,1895
		K [L/mg]	133,49	296,53	152,01	305,30	268,04	340,30
		R ²	0,9832	0,9803	0,9816	0,9844	0,9798	0,9771

Zaletą hydrożelowej postaci chitozanu, poza wysoką wydajnością sorpcji względem barwników anionowych i łatwością oddzielenia sorbentu od roztworu, jest także możliwość immobilizowania w strukturze hydrożelu innych materiałów sorpcyjnych. W założeniu immobilizowane materiały mogą dodatkowo zwiększać skuteczność sorpcji wybranych substancji (np. barwników kationowych) z roztworów. Immobilizacja substancji w hydrożelu jest szczególnie przydatna w przypadku materiałów sorpcyjnych w formie proszku lub pyłu. Pylasta forma materiału sorpcyjnego może utrudniać jego oddzielenie od roztworu po procesie sorpcji a także jest przyczyną mętności próbki, która utrudnia spektrofotometryczny pomiar substancji barwnych zawartych w oczyszczanych ściekach.

Przeprowadzone zostały badania nad efektywnością sorpcji barwników Reactive Black 5 (RB5) i Basic Violet 10 (BV10) na węglu aktywnym, trocinach i glaukonicie immobilizowanych na hydrożelowych granulkach chitozanowych (Rys. G).



Rys. G. Sorbenty stosowane w badaniach opublikowanych w artykułach [K],[L],[M].
 A) Hydrożelowe granulki chitozanowe (CHs), B) Węgiel aktywny w formie proszku,
 C) Węgiel aktywny immobilizowany na CHs, D) Trociny bukowe, D) Trociny bukowe
 immobilizowane na CHs, E) Glaukonit, F) Glaukonit immobilizowany na CHs

Materiały te zostały wybrane z powodu dość dobrych właściwości sorpcyjnych względem barwników kationowych. Stosunek wagowy immobilizowanych materiałów do chitozanu w przygotowanych sorbentach wynosił 1:1. Wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowane zostały w artykułach [H], [I] i [J].

Wykazano, że immobilizowana w hydrożelu chitozanowym forma materiałów sorpcyjnych (węgiel aktywny, trociny, glaukonit), poza łatwością ich oddzielenia od roztworu, jest także korzystna ze względu na swoje właściwości sorpcyjne. Efektywność sorpcji barwnika kationowego na materiałach sorpcyjnych immobilizowanych w hydrożelach chitozanowych była kilkukrotnie wyższa niż na samym hydrożelu chitozanowym. Natomiast sorpcja barwnika RB5 na immobilizowanych na hydrożelach: węgla aktywnym, trocinach i glaukonicie była wielokrotnie wyższa niż na tych materiałach w formie nieimmobilizowanej (Tab. X).

Udowodniono także, że materiały immobilizowane na chitozanie są w stanie związać więcej barwnika niż chitozan i materiały stosowane w tych samych ilościach oddzielnie. Przykładowo 2 gramy glaukonitu immobilizowanego na chitozanie (składającego się z 1 g glaukonitu i 1 g chitozanu) ma sumarycznie wyższą pojemność sorpcyjną niż 1 g glaukonitu + 1 g chitozanu, które są stosowane w roztworze jako 2 różne sorbenty.

Tab. X. Zestawienie pojemności sorpcyjnych sorbentów testowanych w artykułach [H], [I] i [J]

Barwnik	Sorbent	Model Langmuira 2					
		Q _{max} [mg/g]	b ¹ [mg/g]	k ¹ [L/mg]	b ² [mg/g]	k ² [L/mg]	R ² -
RB5	Hydrożel chitozanowy	875,66	104,47	2,432	771,19	0,015	0,991
	Węgiel aktywny	210,15	123,86	22,790	86,29	0,001	0,977
	Węgiel aktywny immobilizowany na hydrożelu chitozanowym (1:1)	639,83	159,34	20,336	480,49	0,004	0,991
	Trociny bukowe	16,69	4,95	0,004	11,75	0,001	0,993
	Trociny bukowe immobilizowane na hydrożelu chitozanowym (1:1)	720,70	120,96	5,136	599,74	0,003	0,999
	Glaukonit	10,20	3,52	0,003	6,69	0,0002	0,996
	Glaukonit immobilizowany na hydrożelu chitozanowym (1:1)	656,70	521,09	2,294	135,64	0,006	0,998
BV10	Hydrożel chitozanowy	5,95	2,95	0,010	3,00	0,010	0,993
	Węgiel aktywny	82,26	62,37	28,80	19,89	0,012	0,974
	Węgiel aktywny immobilizowany na hydrożelu chitozanowym (1:1)	50,71	28,73	22,51	21,98	0,463	0,997
	Trociny bukowe	30,15	16,75	0,216	13,39	0,009	0,999
	Trociny bukowe immobilizowane na hydrożelu chitozanowym (1:1)	24,10	15,01	0,020	9,09	0,020	0,997
	Glaukonit	44,80	36,06	6,286	8,73	0,008	0,956
	Glaukonit immobilizowany na hydrożelu chitozanowym (1:1)	32,80	19,50	0,001	13,27	0,030	0,997

Wykazano także, że trociny i glaukonit mogą być tanim wypełniaczem w sorbentach chitozanowych, stosowanych przy oczyszczaniu roztworów z barwników anionowych.

Materiały te mogą znacznie ograniczyć ilość stosowanego w sorbentach chitozanu przy zachowaniu ich wysokich zdolności sorpcyjnych (Tab. X).

Testowane materiały w formie immobilizowanej wewnątrz hydrożelu mogą stanowić sorbenty uniwersalne, zdolne do efektywnego oczyszczania ścieków zarówno z barwników anionowych jak i kationowych.

Podsumowanie osiągnięć naukowych w ramach badań nad właściwościami sorbentów chitozanowych

1. Wykazanie możliwości przeprowadzenia sieciowania chitozanu za pomocą wersenianu sodu i eteru triglicydyłowego trimetylopropanu (zgodnie z moją wiedzą odczynniki te nie były wcześniej wykorzystywane do sieciowania chitozanu).
2. Ustalenie optymalnych parametrów sieciowania hydrożeli chitozanowych dla 10 różnych czynników sieciujących (cytrynian sodu, tripolifosforan sodu, kwas sulfobursztynowy, kwas szczawiowy, alginian sodu, aldehyd glutarowy, epichlorohydryna, eter diglicydyłowy glikolu etylenowego, eter triglicydyłowy trimetylopropanu):
 - a) ustalenie optymalnego zakresu pH sieciowania,
 - b) ustalenie minimalnej dawki czynników sieciujących, gwarantującej trwałość chitozanu przy $\text{pH} < 4$,
 - c) ustalenie dawki czynników sieciujących, zapewniającej najwyższą efektywność sorpcji barwników.
3. Wykazanie wpływu parametrów sieciowania na właściwości sorpcyjne chitozanu:
 - a) wykazanie zależności między dawką czynnika sieciującego i warunkami procesu sieciowania (pH, temperatura) a efektywnością sorpcji barwników na chitozanie,
 - b) wykazanie zależności między rodzajem czynnika sieciującego a maksymalną pojemnością sorpcyjną chitozanu i kinetyką sorpcji barwników.
4. Wykazanie wpływu formy sorbentów chitozanowych (płatków, hydrożelowych granulek) na ich właściwości sorpcyjne względem barwników.
5. Wykazanie wpływu stopnia deacetylacji chitozanu na wydajność sorpcyjną sorbentów chitozanowych (kinetyka sorpcji barwników, maksymalna pojemność sorpcyjna).

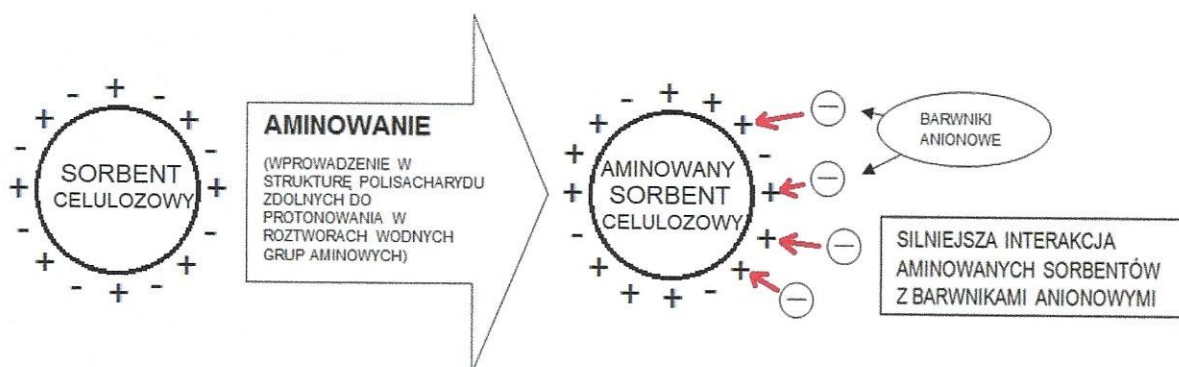
(Pojemność sorpcyjna chitozanu wzrasta w szeregu $DD=75\% < DD=85\% < DD=90\%$).

6. Porównanie efektywności sorpcji barwników z roztworów wodnych w warunkach statycznych i dynamicznych.
 - a) Wykazanie wpływu substancji obecnych w barwnych ściekach przemysłowych na efektywność sorpcji barwników na sorbentach chitozanowych
7. Wykazanie pozytywnego wpływu immobilizacji materiałów sorpcyjnych w hydrożelach chitozanowych na wydajność sorbentów. Wykazanie możliwości zastosowania trocin i glaukonitu jako wypełniaczy dla hydrożelowych sorbentów chitozanowych, znacznie zmniejszających koszty ich produkcji.
8. Wykazanie potencjalnie wysokiej przydatności wybranych hydrożelowych sorbentów chitozanowych do oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych.

Opracowane przeze mnie sorbenty na bazie sieciowanego chitozanu charakteryzują się bardzo wysoką wydajnością względem barwników anionowych, o wiele wyższą niż w przypadku komercyjnych węgli aktywnych. Przykładowo maksymalne pojemności sorpcyjne omawianych hydrożelowych sorbentów chitozanowych względem popularnych w przemyśle barwników reaktywnych wynoszą ponad $Q_{max}=2000$ mg/g. W praktyce taka pojemność sorpcyjna oznacza, że 1 kg sorbentu byłby w stanie oczyścić 30-60 m³ barwnych ścieków z przemysłu włókienniczego w dowolnym układzie technologicznym, zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych.

4.5.2. Badania nad aminowaniem sorbentów polisacharydowych

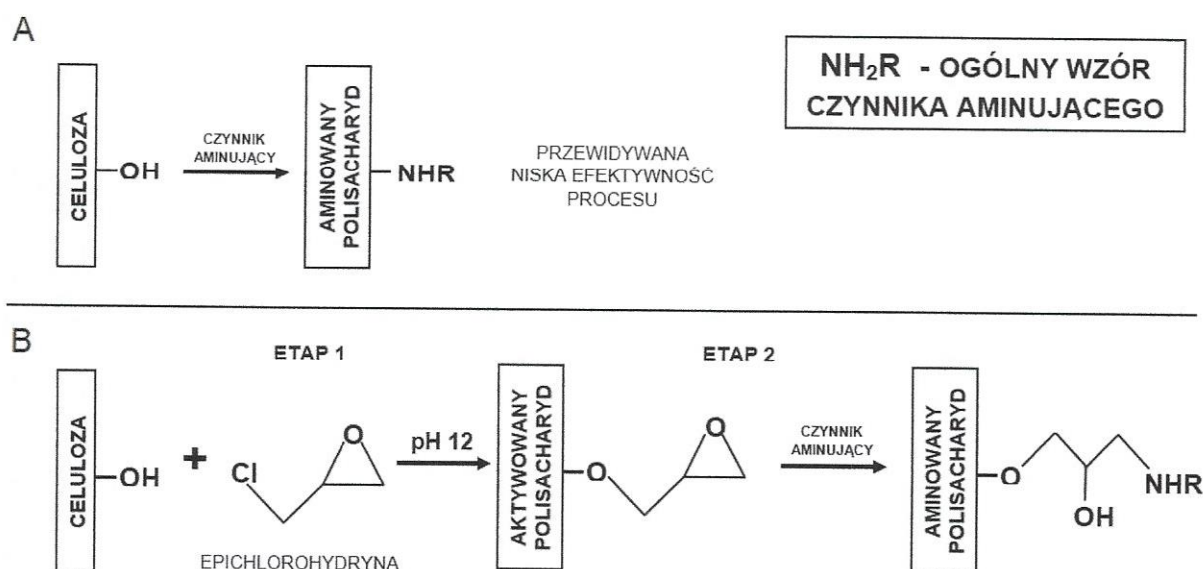
Ponieważ chityna - surowiec do produkcji sorbentów chitozanowych jest obecnie w Polsce dość trudno dostępna, celowym było stworzenie materiału, który właściwościami sorpcyjnymi przypominałby chitozan. Chitozan jest polisacharydem, którego struktura chemiczna różni się od celulozy tylko posiadaniem pierwszorzędowych grup aminowych. Założono więc, że jeżeli udałoby się wprowadzić do celulozy grupy aminowe, uzyskany sorbent posiadałby właściwości sorpcyjne zbliżone do chitozanu (Rys. H).



Rys. H. Zakładany wpływ procesu aminowania sorbentów polisacharydów na zdolność do wiązania barwników anionowych

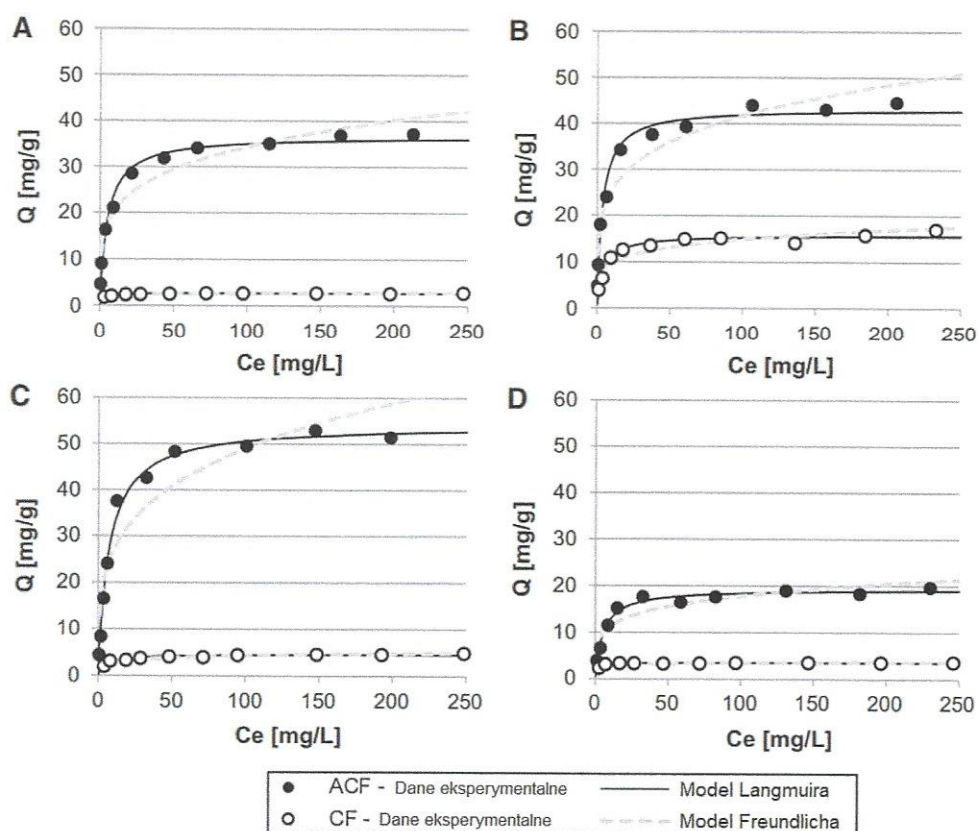
Wyniki przeprowadzonych badań wstępnych wykazały, że celulozowe płatki po procesie amonizacji (reakcji z wodą amoniakalną) zyskują zwiększoną pojemność sorpcyjną względem barwników anionowych. Nabycie przez materiał pierwszorzędowych grup aminowych potwierdziły badania FTIR.

W 2015 r po uzyskaniu finansowania na wydziałowy projekt badawczy pt. „*Wpływ sposobu amonizacji łupin Arachis hypogaea, Juglans regia, Corylus avellana i Pistacia na zwiększenie zdolności sorpcyjnych barwników anionowych*” (którego byłem kierownikiem), dopracowałem metodę aminowania sorbentów wysokocelulozowych. Badania wykazały, że efektywność aminowania celulozy i hemicelulozy obecnych w strukturze sorbentów jest o wiele większa, jeśli sorbent zostanie wcześniej poddany aktywacji z epichlorohydryną w środowisku silnie zasadowym (Rys. I).



Rys. I. Przewidywany mechanizm aminowania sorbentów wysokocelulozowych. A) aminowanie bez wstępnej aktywacji sorbentu. B) aminowanie ze wstępną aktywacją sorbentu z epichlorohydryną

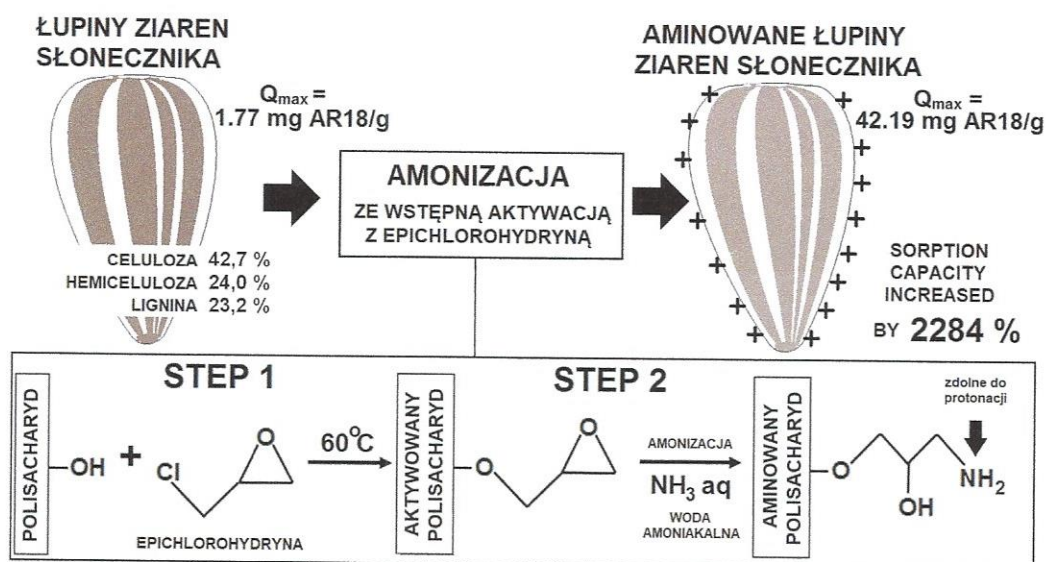
W 2016 r. uzyskałem finansowanie wydziałowego projektu badawczego pt. „Wykorzystanie amonizowanych włókien bawełny jako sorbentu wielokrotnego użytku do usuwania barwników anionowych z roztworów wodnych”. W wyniku realizacji tego grantu powstał artykuł [K], który dotyczył sorpcji barwników kwasowych: Acid Red 18 – (AR18) i Acid Yellow 23 (AY23) oraz barwników reaktywnych: Reactive Black 5 (RB5) i Reactive Yellow 84 (RY84) na aminowanej bawełnie. Proces aminowania włókien bawełny w opublikowanych badaniach przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie materiał został poddany „aktywacji” poprzez reakcję z epichlorohydryną. Efektem tego procesu było nabycie przez materiał reaktywnych grup epoksydowych. W drugim etapie aktywowany materiał został poddany amonizacji, czyli reakcji z amoniakiem w postaci wody amoniakalnej, czego efektem było nabycie przez sorbent aminowych grup funkcyjnych. Wykazano, że aminowana bawełna wykazuje do 1240 % większą pojemność sorpcyjną względem barwników anionowych niż bawełna nieaminowana (Rys. J). Potwierdzono także, że bawełna po procesie aminowania zyskuje wyższą wartość pH_{PZC} (PZC - *point of zero charge* – punkt ładunku zerowego), co jest bezpośrednio związane ze wzbogaceniem materiału w grupy aminowe. Wykazano ponadto, że czas równowagi sorpcyjnej barwników na aminowanej bawełnie jest o wiele krótszy niż w przypadku włókien niemodyfikowanych.



Rys. J. Izotermy sorpcji barwników: A) RB5, B) RY84, C) AR18, D) AY23 na bawełnie aminowanej (ACF) i bawełnie niemodyfikowanej (CF)

Obiecujące rezultaty badań nad właściwościami sorpcyjnymi aminowanej celulozy wskazały na bardzo duży potencjał prezentowanej metody modyfikacji sorbentów. W następnych latach przeprowadzone zostały badania nad możliwością zwiększenia zdolności sorpcyjnych materiałów odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego w wyniku ich aminowania. Wyniki przeprowadzonych badań opublikowane zostały w artykułach [L] i [M].

W artykule [L] przedstawiony został wpływ aminowania łupin ziaren słonecznika, na efektywność sorpcji popularnych w przemyśle barwników anionowych: RB5, RY84, AR18 i AY23. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych badań z bawełną, czynnikiem aminującym materiał była woda amoniakalna a sam proces poprzedzony był wstępną aktywacją sorbentu z epichlorohydryną (Rys. K).



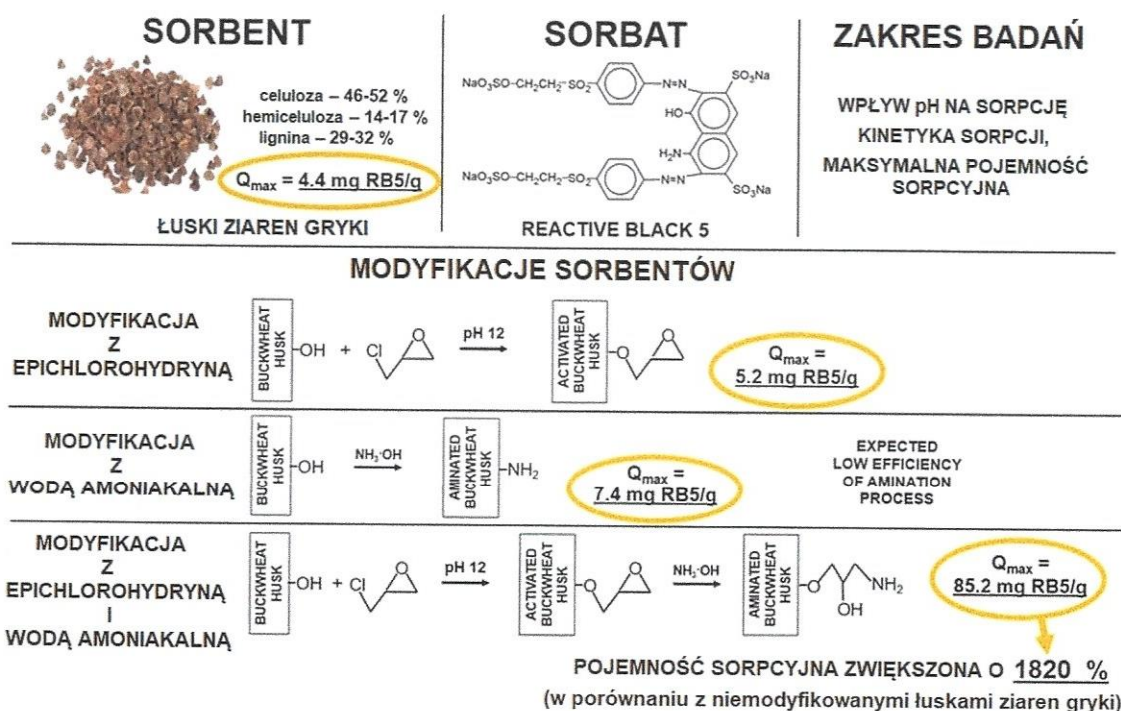
Rys. K. Abstrakt graficzny artykułu [L] (wersja spolszczona)

Wykazano, że modyfikacja łupin ziaren słonecznika poprzez ich aktywację z epichlorohydryną i amonizację z wodą amoniakalną prowadzi do efektywnej aminacji zawartych w materiale polisacharydów, takich jak celuloza i hemiceluloza. Wzbogacone w pierwszorzędowe aminowe grupy funkcyjne łupiny słonecznika wykazywały wielokrotnie wyższe zdolności sorpcyjne niż łupiny słonecznika niemodyfikowane. Przykładowo pojemność sorpcyjna sorbentu względem RB5 i AR18 była po procesie aminowania wyższa o odpowiednio 1650 % i 2284 % (Tab. XI). Względnie wysokie wartości stałych K_c modelu Langmuira, wyznaczone dla aminowanych sorbentów wskazują na dużą skuteczność sorpcji barwników nawet przy ich bardzo małych stężeniach początkowych.

Tab. XI. Stałe wyznaczone z modelu Langmuira i Freundlicha (na podstawie [L])

SORBENT	BARWNIK	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		Q_{max} [mg/g]	K_c [L/mg]	R^2 -	k -	n -	R^2 -
Łupiny słonecznika niemodyfikowane	RB5	2,89	0,0116	0,9720	0,2425	0,3888	0,9654
	RY84	4,15	0,0067	0,9723	0,1829	0,4718	0,9517
	AY23	2,26	0,0071	0,9838	0,1032	0,4699	0,9780
	AR18	1,77	0,0089	0,9930	0,1056	0,4353	0,9629
Łupiny słonecznika amonizowane	RB5	51,02	0,3740	0,9817	17,1397	0,2310	0,8219
	RY84	63,27	0,0296	0,9958	6,4758	0,4112	0,9119
	AY23	44,78	0,2468	0,9576	13,9969	0,2451	0,9218
	AR18	42,19	0,4809	0,9662	14,8656	0,2258	0,8975

W artykule [M] opisany został wpływ sposobu aminowania łusek ziaren gryki a także wpływ samej aktywacji materiału z epichlorohydryną na właściwości sorpcyjne względem barwnika RB5 (Rys. L).



Rys. L. Abstrakt graficzny artykułu [M]

Wykazano, że podobnie jak w przypadku bawełny czy łupin słonecznika, amonizacja łusek gryczanych, prowadząca do aminowania obecnych w strukturze sorbentu polisacharydów i lignin, może w znaczny sposób poprawić ich zdolności sorpcyjne względem barwnika RB5. Potwierdzono, że warunkiem uzyskania wysokiej efektywności aminowania materiału jest jego

wstępna „aktywacja” z epichlorohydryną. Aminacja łusek ziaren gryki poprzedzona ich wstępną aktywacją zapewnia wzrost wydajności sorpcyjnej materiału względem RB5 o 1820 % (Tab. XII). Uzyskana pojemność dla modyfikowanych w ten sposób łusek ziaren gryki wyniosła $Q_{\max}=85,18$ mg RB5/g i była porównywalna z pojemnością sorpcyjną niektórych materiałów sorpcyjnych na bazie węgla aktywnych. Bezpośrednia aminacja łusek ziaren gryki poprzez ich amonizację, zwiększyła ich pojemność sorpcyjną o „jedyne” 67 %, co świadczy o niewielkiej efektywności procesu. Sama aktywacja łusek gryki z epichlorohydryną również miała niewielki wpływ na wzrost wydajności sorpcji RB5, który wynosi niecałe 17 % (Tab. XII).

Tab. XII. Stałe wyznaczone z modelu Langmuira 2 i Freundlicha

Sorbent	Model Langmuira 2						Model Freundlicha		
	Q_{\max} [mg/g]	b_1 [mg/g]	K_1 [L/mg]	b_2 [mg/g]	K_2 [L/mg]	R^2 -	k -	n -	R^2 -
Niemodyfikowane łuski ziaren gryki	4,43	3,66	0,004	0,76	0,153	0,9934	0,275	0,402	0,9872
Łuski ziaren gryki aktywowane z epichlorohydryną	5,16	3,16	0,002	2,00	0,068	0,9885	0,513	0,324	0,9697
Łuski ziaren gryki aminowane (bez aktywacji)	7,41	2,55	0,090	4,86	0,003	0,9908	0,718	0,327	0,9809
Łuski ziaren gryki aktywowane epichlorohydryną i aminowane	85,18	37,60	5,949	47,58	0,057	0,9585	28,040	0,235	0,9142

Uzyskane rezultaty badań [K],[L],[M] wskazują na możliwość łatwego i taniego zwiększenia pojemności sorpcyjnej wysokocelulozowych materiałów odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego.

Podsumowanie osiągnięć naukowych w ramach badań nad aminowaniem sorbentów polisacharydowych

1. Wykazanie możliwości zwiększenia zdolności sorpcyjnych materiałów wysokocelulozowych poprzez ich amonizację (reakcję z amoniakiem). Wykazanie, że amonizacja prowadzi do wzbogacenia struktury sorbentu w pierwszorzędowe grupy aminowe, które są ważnymi centrami sorpcyjnymi dla barwników anionowych (badania FTIR).

2. Wykazanie, że efektywność aminowania polisacharydów obecnych w strukturze sorbentu jest o wiele większa, jeżeli materiał zostanie wstępnie zmodyfikowany („aktywowany”) z epichlorohydryną.
3. Ustalenie optymalnych warunków aminowania materiałów:
 - a) Ustalenie korzystnego zakresu temperatury, pH i stężenia epichlorohydryny podczas „aktywacji” materiałów polisacharydowych,
 - b) Ustalenie korzystnych warunków amonizacji materiałów (wstępnie „aktywowanych” z epichlorohydryną) – (pH, stężenie amoniaku).
4. Wykazanie potencjalnie wysokiej przydatności aminowanych materiałów polisacharydowych (wysokocelulozowych) przy oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych.

Opracowany sposób modyfikacji materiałów wysokocelulozowych pozwala na tanią produkcję wydajnych sorbentów na bazie odpadowej biomasy roślinnej. Perspektywa zwiększenia zdolności sorpcyjnych szeroko dostępnych i tanich biosorbentów, poprzez aminowanie znajdujących się w nich polisacharydów, wydaje się bardzo atrakcyjna. W niedalekiej przyszłości, stosowanie aminowanej biomasy może w znaczny sposób obniżyć koszty oczyszczania ścieków przemysłowych.

4.5.3. Badania nad sorpcją barwników na materiałach odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego

Znaczna część prowadzonych przeze mnie badań dotyczyła wykorzystania niemodyfikowanej biomasy odpadowej z przemysłu rolno-spożywczego jako sorbentu [N-U]. W założeniach tych badań, brak modyfikacji a także kondycjonowania materiałów miał zminimalizować koszty pozyskania materiału sorpcyjnego. Przetestowałem właściwości sorpcyjne 12 materiałów odpadowych. Pojemności sorpcyjne testowanych niekonwencjonalnych sorbentów zestawione zostały w tabeli XIII wraz z pojemnościami sorpcyjnymi wybranych rodzajów węgla aktywnych (dane literaturowe).

Tab. XIII. Pojemności sorpcyjne przetestowanych sorbetów na bazie materiałów odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego (na podstawie badań własnych [K-R]) w także wybranych rodzajów węgla aktywnych (dane literaturowe a*-f*)

Testowany barwnik	Sorbent	Pojemność sorpcyjna [mg/g]	Czas sorpcji [min]	pH sorpcji	źródło
RB5	Węgiel aktywny (sproszkowany)	58,8	-	-	a*
	Węgiel aktywny ze łupin orzecha kokosowego	25,1	300	2	b*
	Węgiel aktywny modyfikowany z SPC	69,9	< 60	2	c*
	Węgiel aktywny z bambusa	39,02	60	6	d*
	Węgiel aktywny z drewna karobowego	36,9	120	2	e*
	Węgiel aktywny z drewna orzecha włoskiego	19,3	400	5	f*
	Kiszonka z kukurydzy	7,90	120	9	[N]
	Pióra kurze	5,19	210	2	[O]
	Kompost	4,79	180	3	[P]
	Łuski po ziarnach dyni	0,96	60	3	[Q]
Łupiny orzecha kokosowego	0,82	60	3	[R]	
RY84	Kompost	2,15	180	3	[P]
	Łuski po ziarnach dyni	1,08	60	3	[Q]
	Łupiny orzecha kokosowego	0,96	60	3	[R]
AR18	Łupiny orzecha kokosowego	0,66	45	3	[R]
AY23	Łupiny orzecha kokosowego	0,53	45	3	[R]
BR46	Zużyte ziarna kawy	179,4	240	6	[S]
	Łuski po ziarnach dyni	163,39	60	3	[Q]
	Łupiny orzecha kokosowego	68,52	90	6	[R]
	Węgiel aktywny z biomasy <i>Cerbera odollam</i>	65,7	90	7	g*
	Zużyte liście zielonej herbaty	58	240	6	[S]
	Skórka z pomarańczy	57,04	240	6	[T]
	Skórka z grejpfruta	54,47	240	6	[T]
	Skórka z mandarynki	54,16	240	6	[T]
	Skórka z cytryny	53,99	240	6	[T]
Pióra kurze	4,06	210	5	[O]	
BV10	Kiszonka kukurydzy	180,8	1440	3	[U]
	Trociny	156,5	1440	3	[U]
	Łuski po ziarnach dyni	96,01	60	3	[Q]
	Zużyte ziarna kawy	59,3	240	3	[S]
	Węgiel aktywny z kory palmowej	30	-	3	h*
	Kompost	29,6	1440	3	[U]
	Łupiny orzecha kokosowego	28,54	180	3	[R]
	Zużyte liście zielonej herbaty	26,7	240	3	[S]
	Skórka z cytryny	5,66	240	3	[T]
	Skórka z pomarańczy	5,48	240	3	[T]
	Skórka z mandarynki	5,03	240	3	[T]
	Skórka z grejpfruta	4,63	240	3	[T]
BG4 (Basic Green 4)	Kompost	26,41	240	5	[P]

* spis literatury (dane literaturowe z tabeli XIII)

a*) Z. Eren, F.N. Acar, *Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies*, *Desalination*. (2006) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022>.

- b*) W.T. Mook, M.K. Aroua, M. Szlachta, *Palm shell-based activated carbon for removing reactive black 5 dye: Equilibrium and kinetics studies*, *BioResources*. (2016) 1432–1447. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1432-1447>.
- c*) G.M. Nabil, N.M. El-Mallah, M.E. Mahmoud, *Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS)*, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 994–1002. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.034>.
- d*) A.A. Ahmad, B.H. Hameed, *Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste*, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>.
- e*) F. Güzel, H. Saytili, G. Akkaya Saytili, F. Koyuncu, *New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling*, *J. Mol. Liq.* 206 (2015) 244–255. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.037>.
- f*) B. Heibati, S. Rodriguez-Couto, A. Amrane, M. Rafatullah, A. Hawari, M.A. Al-Ghouthi, *Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms*, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2939–2947. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.063>.
- g*) N.A.I. Azmi, N.F. Zainudin, U.F.M. Ali, F. Senusi, *Adsorption kinetics on Basic Red 46 removal using *Cerbera odollam* activated carbon*, *J. Eng. Sci. Technol.*, 3 (2015) 82–91.
- h*) M. Mohammadi, A.J. Hassani, A.R. Mohamed, G.D. Najafpour, *Removal of Rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon, adsorption and kinetic studies*, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 5777–5785.

Wśród przetestowanych sorbentów, największą grupę stanowiła bogata w ligninę i celulozę biomasa roślinna. Charakteryzuje się ona dość niską skutecznością względem barwników anionowych, jednak zazwyczaj wykazuje znaczną przydatność przy usuwaniu barwników kationowych z roztworów wodnych. Uzyskane w badaniach pojemności sorpcyjne niektórych materiałów odpadowych (zużyte ziarna kawy, łuski po ziarnach dyni, kiszonka kukurydzy) względem barwników kationowych są większe niż niektórych rodzajów węgla aktywnych (węgiel aktywny z kory palmowej lub z biomasy *Cerbera odollam*).

Sugeruje to możliwość wykorzystania ich jako tańszych zamienników dla dostępnych na rynku sorbentów komercyjnych. Zużyte sorbenty z materiałów odpadowych mogłyby być po procesie oczyszczania ścieków suszone i współspalane w elektrociepłowniach. Alternatywnym sposobem zagospodarowania zużytych sorbentów mogłoby być poddanie ich karbonizacji i aktywacji. Uzyskany w ten sposób węgiel aktywny mógłby być także wykorzystany do oczyszczania ścieków.

Literatura cytowana w tekście (najistotniejsze własne publikacje o których wspomniano w rozdziałach 4.5.1-4.5.3).

- A. Urszula Filipkowska, **Tomasz Józwiak**. (2013). Application of chemically-cross-linked chitosan for the removal of Reactive Black 5 and Reactive Yellow 84 dyes from aqueous solutions. *Journal of Polymer Engineering* 33, 735-747.
DOI: 10.1515/polyeng-2013-0166, **15 pkt MEiN**, IF=0,500, 5-letni IF=0,437

- B. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna, Artur Mielcarek. (2015). Application of chitosan ionically crosslinked with sodium edetate for reactive dyes removal from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 20, 82-96, DOI: 10.15259/PCACD.20.08, **11 pkt MEiN**
- C. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Joanna Rodziewicz, Artur Mielcarek. (2017). Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *Reactive and Functional Polymers*. 114, 58-74. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007, **35 pkt MEiN, IF=2,975, 5-letni IF=2,843**
- D. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska. (2020). Sorption kinetics and isotherm studies of a Reactive Black 5 dye on chitosan hydrogel beads modified with various ionic and covalent cross-linking agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8, 103564, DOI: 10.1016/j.jece.2019.103564, **100 pkt MEiN, IF = 5.909, 5-letni IF = 5.649**
- E. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska. (2021). The use of air-lift adsorber with a floating filling from a cross-linked chitosan hydrogels for Reactive Black 5 removal. *Scientific Reports*. 11. 13382. DOI: 10.1038/s41598-021-92856-y **140 pkt MEiN IF = 4,379, 5-letni IF = 4,576**
- F. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna, Artur Mielcarek, Michał Zyśk. (2016). The influence of chitosan deacetylation degree on reactive black 5 sorption efficiency from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 21, 83-92, DOI: 10.15259/PCACD.21.08 **11 pkt MEiN**
- G. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Michał Zyśk. (2017). Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of Reactive Black 5 from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 95, 1169-1178. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.11.007, **35 pkt MEiN, IF=3,909, 5-letni IF=3,929**
- H. Urszula Filipkowska, **Tomasz Józwiak**, Paula Szymczyk, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna. (2017). The use of active carbon immobilised on chitosan beads for RB5 and BV10 dye removal from aqueous solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 22, 14-26, DOI: 10.15259/PCACD.22.02 **11 pkt MEiN**
- I. Paula Szymczyk, Urszula Filipkowska, **Tomasz Józwiak**, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna. (2017). Use of sawdust immobilised on chitosan for disposal of dyes from water solutions. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 22, 207-219, DOI: 10.15259/PCACD.22.05 **11 pkt MEiN**

- J. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Małgorzata Kuczajowska-Zadrożna, Artur Mielcarek (2017). Removal of dyes from aqueous solutions by glauconite immobilised on chitosan hydrogel beads. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 22, 54-65,
DOI: 10.15259/PCACD.22.21 **11 pkt MEiN**
- K. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Szczepan Brym, Malwina Zyśk. (2020). The use of aminated cotton fibers as an unconventional sorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *Cellulose*. 27, 3957-3969. 969
DOI: 10.1007/s10570-020-03054-4 **100 pkt MEiN IF = 5.044, 5-letni IF = 5.271**
- L. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Szczepan Brym, Lucyna Kopeć. (2020). Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 17, 1211-1224.
DOI: 10.1007/s13762-019-02536-8 **70 pkt MEiN IF = 2.860, 5-letni IF = 3.083**
- M. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Agata Kowalkowska, Joanna Struk-Sokołowska, Dariusz Werbowy. (2021). The influence of amination of sorbent based on buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) husks on the sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9, 105092. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105092
100 pkt MEiN, IF = 5.909, 5-letni IF = 5.649
- N. Urszula Filipkowska, **Tomasz Józwiak**, Joanna Rodziewicz, Joanna Kuciejewska. (2013). Application of maize silage as a biosorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 15, 2324-2338,
15 pkt MEiN, IF=0,806, 5-letni IF=0,646
- O. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Patryk Marciniak. (2021). Use of hen feathers to remove reactive black 5 and basic red 46 from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 232. 129-139.
DOI: 10.5004/dwt.2021.27513 **100 pkt MEiN, IF = 1.254, 5-letni IF = 1.553**
- P. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Joanna Rodziewicz, Artur Mielcarek, Dorota Owczarkowska. (2013). Application of compost as a cheap sorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 15, 2398-2411,
15 pkt MEiN, IF=0,806, 5-letni IF=0,646
- Q. Agata Kowalkowska, **Tomasz Józwiak**. (2019). Utilization of pumpkin (*Cucurbita pepo*) seed husks as a low-cost sorbent for removing anionic and cationic dyes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 171. 397-407.
DOI: 10.5004/dwt.2019.24761 **100 pkt MEiN, IF = 0,854, 5-letni IF = 1.324**
- R. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Bugajska, Tomasz Kalkowski. (2018) The use of coconut shells for the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Ecological Engineering*. 19. 129-135. DOI: 10.12911/22998993/89672, **12 pkt MEiN**

- S. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Joanna Struk-Sokołowska, Kamil Bryszewski, Karol Trzciniński, Joanna Kuźma, Monika Ślimkowska. (2021). The use of spent coffee grounds and spent green tea leaves for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Scientific Reports*. 11. 9584. DOI: 10.1038/s41598-021-89095-6
140 pkt MEiN, IF = 4,379, 5-letni IF = 4,576
- T. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Patryk Zajko. (2019). Use of citrus fruit peels (grapefruit, mandarin, orange, and lemon) as sorbents for the removal of Basic Violet 10 and Basic Red 46 from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 163. 385-397. DOI: 10.5004/dwt.2019.24453
100 pkt MEiN, IF = 0,854, 5-letni IF = 1.324
- U. **Tomasz Józwiak**, Urszula Filipkowska, Paula Szymczyk, Artur Mielcarek. (2016). The use of non-conventional sorbents for removal of basic violet 10 from aqueous solutions. *Inżynieria Ekologiczna*. 47, 95-103, DOI: 10.12912/23920629/62853, **9 pkt MEiN**

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

W okresie od 01.07.2020 do 30.09.2020 odbyłem 3-miesięczny staż naukowy w Katedrze Technologii w Inżynierii Środowiska na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej. Opiekunem mojego stażu była Pani Prof. dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz.

W ramach stażu uczestniczyłem w badaniach naukowych realizowanych w katedrze. Badania skupiały się na procesach dekoloryzacji roztworów wodnych na niekonwencjonalnych sorbentach, takich jak zużyte liście herbaty, zużyte ziarna kawy czy animowane łuski gryki. We współpracy z pracownikami Katedry Technologii w Inżynierii Środowiska prowadziłem także doświadczenia związane z opracowaną przeze mnie metodą odzysku fosforu z roztworów wodnych. Badania skupiały się na testowaniu jakości uzyskiwanego koncentratu fosforanowego oraz osadu po jego odparowaniu. W trakcie stażu mogłem liczyć na konsultacje naukowe dotyczące uzyskiwanych wyników badań.

Poniżej znajdują się tytuły publikacji będących efektem mojej współpracy z Katedrą Technologii w Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej:

Tomasz Józwiak, Agata Kowalkowska, Urszula Filipkowska, **Joanna Struk-Sokołowska***, Ludmila Bolozan, Luminita Gache, Marius Ilie (2021). Recovery of phosphorus as soluble phosphates from aqueous solutions using chitosan hydrogel sorbents. Scientific Reports. 11. 16766. DOI: 10.1038/s41598-021-96416-2

140 pkt MEiN IF = 4,379 5-letni IF = 4,576

Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, **Joanna Struk-Sokołowska***, Kamil Bryszewski, Karol Trzciniński, Joanna Kuźma, Monika Ślimkowska. (2021). The use of spent coffee grounds and spent green tea leaves for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. Scientific Reports. 11. 9584. DOI: 10.1038/s41598-021-89095-6

140 pkt MEiN IF = 4,379, 5-letni IF = 4,576

Tomasz Józwiak, Urszula Filipkowska, Agata Kowalkowska, **Joanna Struk-Sokołowska***, Dariusz Werbowy. (2021). The influence of amination of sorbent based on buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) husks on the sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. Journal of Environmental Chemical Engineering. 9. 105092. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105092

100 pkt MEiN IF = 5.909, 5-letni IF = 5.649

* **Joanna Struk-Sokołowska** – pracownik Katedry Technologii w Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej, uczestnik badań, współautor publikacji.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

6.1. Działalność dydaktyczna

W latach 2010-2021 w ramach prowadzonej działalności dydaktycznej prowadzę/ prowadziłem następujące zajęcia (na Wydziale Nauk o Środowisku/ Wydziale Geoinżynierii):

- Ogrzewnictwo (wykłady) – jako koordynator
- Ogrzewnictwo (ćwiczenia) – jako koordynator
- Systemy gospodarowania wodami opadowymi (ćwiczenia) - jako koordynator

- Wybrane zagadnienia z wentylacji i ogrzewnictwa (ćwiczenia) - jako koordynator
- Wodociągi (ćwiczenia)
- Kanalizacja (ćwiczenia)
- Wodociągi i kanalizacja (ćwiczenia)
- Sieci wodociągowe/Sieci kanalizacyjne (ćwiczenia)
- Wybrane zagadnienia z wodociągów i kanalizacji (ćwiczenia)
- Elementy techniczne w ochronie środowiska (ćwiczenia)
- Systemy ujmowania i dystrybucji wody i odprowadzanie ścieków (ćwiczenia)
- Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych (ćwiczenia)
- Urządzenia do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków (ćwiczenia)
- Projektowanie stacji uzdatniania wody i oczyszczalni ścieków (ćwiczenia)

W semestrze zimowym 2017/2018 prowadziłem zajęcia w języku angielskim z Sewage systems (Kanalizacji) dla studenta z Rumunii (w ramach programu Erasmus+).

W semestrze zimowym 2021/2022 prowadziłem zajęcia w języku angielskim z Heating technology (Ogrzewnictwa) dla studentów z Turcji (w ramach programu Erasmus+).

Sposób realizacji prowadzonych przeze mnie zajęć dydaktycznych był wielokrotnie pozytywnie oceniony przez studentów (wyniki anonimowych ankiet „Jakość realizacji zajęć dydaktycznych”).

W latach 2017-2021 byłem opiekunem **24** obronionych prac dyplomowych (w tym **13** magisterskich i **11** inżynierskich).

W latach 2018-2021 byłem recenzentem 14 obronionych prac dyplomowych (w tym 10 magisterskich i 4 inżynierskich).

6.2. Działalność organizacyjna

W latach 2011-2016 i w roku 2019 brałem czynny udział w „DNIACH OTWARTYCH UNIWERSYTETU” i „DNIACH OTWARTYCH WYDZIAŁU” (m.in. pokazy funkcjonowania instalacji do dekoloryzacji ścieków, prowadzenie warsztatów naukowych dla młodzieży), a także we wszelkiego rodzaju wystąpienia na targach promujących Wydział Nauk o Środowisku UWM w Olsztynie.

W 2015 r. byłem członkiem zespołu rekrutacyjnego na Wydziale Nauk o Środowisku.

W 2016 r. zostałem członkiem Zespołu ds. promocji kierunku Inżynieria środowiska a także kierunku Gospodarowanie zasobami wodnymi. Od 2020 r. jestem członkiem zespołu ds. promocji Wydziału Geoinżynierii.

W ramach tych funkcji:

- *odwiedzałem wiele szkół średnich województwa warmińsko-mazurskiego w celu promocji kierunku inżynieria środowiska i gospodarowanie zasobami wodnymi*
- *organizowałem liczne warsztaty naukowe dla młodzieży w Katedrze Inżynierii Środowiska (UWM)*
- *od 2021 r. jestem odpowiedzialny za zbieranie informacji z potencjałem medialnym w celach promocji wydziału w mediach społecznościowych*

W 2016 r. zostałem Członkiem Kierunkowego Zespołu ds. Zapewnienia Jakości Kształcenia na kierunku inżynieria środowiska.

W 2016 r. zostałem członkiem Rady Wydziału Nauk o Środowisku. Od 2019 r. jestem członkiem Rady Naukowej Dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

W latach 2018-2019 byłem opiekunem trzech 3-miesięcznych praktyk studenckich studentów z Rumunii, organizowanych w ramach programu Erasmus+. W wyniku praktyk zrealizowane zostały projekty badawcze pt: *"The effect of the method/conditions of preparation of hydrogel chitosan sorbents on their sorption properties with respect to dyes"*, *"Use of waste materials from the agri-food industry as sorbents for removing of dyes from aqueous solutions"*, *„The use of chitosan for removing of phosphorus from aqueous solutions”*.

W 2019 r. zostałem opiekunem IV roku kierunku inżynieria środowiska

Od 2019 r. jestem także asystentem koordynatora projektu pt. „Uniwersytet Wielkich Możliwości – program podniesienia jakości zarządzania procesem kształcenia i jakości nauczania” realizowanego na podstawie umowy o dofinansowanie nr POWR.03.05.00-00-

Z201/18-00 z dn. 24.05.2018 r. w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

W ramach tej funkcji organizuję:

- *otwarte wykłady wygłaszane przez zagranicznych naukowców (specjalistów w dziedzinie inżynierii środowiska)*
- *kursy z programów AutoCAD i REVIT dla studentów inżynierii środowiska*
- *zorganizowałem też kurs języka angielskiego dla pracowników Wydziału Geoinżynierii*

Działalność organizacyjna poza UWM

Od 2017 r. jestem członkiem zarządu Polskiego Towarzystwa Chitynowego (PTChit) (w 2021 r. zostałem wybrany na drugą kadencję).

W 2017 r. byłem też członkiem komitetu organizacyjnego XXIII Konferencji Polskiego Towarzystwa Chitynowego pt. "Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych" 20-22 września 2017 r. (Wałbrzych).

6.3. Pozostałe formy aktywności popularyzujące naukę

W związku z prowadzonymi przeze mnie badaniami, udzieliłem w 2021 r kilka wywiadów, m.in. dla radia i telewizji.

Wywiad dla serwisu „Teraz środowisko” – 28.07.2021 (artykuł na podstawie wywiadu, dotyczący możliwości zastosowania niekonwencjonalnych sorbentów przy oczyszczaniu ścieków został zamieszczony na stronie www.teraz-srodowisko.pl/aktualności).

Wywiad dla radia ESKA - 29.07.2021 (artykuł na podstawie wywiadu, dotyczący wykorzystania materiałów odpadowych w procesach oczyszczania ścieków został zamieszczony na stronie www.eska.pl/olsztyn).

Wywiad dla telewizji TVP OLSZTYN – 7.09.2021 (wywiad dotyczący niekonwencjonalnych sposobów oczyszczania ścieków a także możliwości odzysku fosforu ze ścieków wyemitowany został w TVP OLSZTYN - 7 września 2021).

28 września 2021 udzieliłem także wywiadu dla TELEWIZJI OLSZTYN, który dotyczył zanieczyszczenia atmosfery a także konieczności wymiany starych kotłów na nowe.

7. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej

7.1. Uzyskane stypendia naukowe

- 2011 Uzyskanie stypendium naukowego „STYPENDIUM DLA NAJLEPSZYCH DOKTORANTÓW” – WKŚiR – UWM
- 2012 Uzyskanie „STYPENDIUM PROJAKOŚCIOWEGO” (zwiększenie stypendium doktoranckiego z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych) – WKŚiR - UWM
- 2012 Uzyskanie stypendium naukowego „STYPENDIUM DLA NAJLEPSZYCH DOKTORANTÓW” – WKŚiR - UWM
- 2013 Uzyskanie stypendium naukowego „STYPENDIUM DLA NAJLEPSZYCH DOKTORANTÓW” – WKŚiR - UWM
- 2013 Uzyskanie „STYPENDIUM PROJAKOŚCIOWEGO” (zwiększenie stypendium doktoranckiego z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych) – WKŚiR - UWM
- 2013 Uzyskanie stypendium w ramach projektu „Dr INNO 3. Stypendia Doktoranckie” (warunkiem uzyskania stypendium było wykazanie potencjału wdrożeniowego badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej)
- 2014 Uzyskanie stypendium w ramach projektu „RIM WiM – Regionalna Inwestycja w Młodych Naukowców Warmii i Mazur – wzrost potencjału Wdrożeniowego wyników prac B+R doktorantów”

7.2. Uczestnictwo w projektach dotyczących komercjalizacji wyników badań

- 2013 Uczestnictwo w szkoleniu organizowanego w ramach projektu Dr INNO 3. Stypendia doktoranckie – pt. „*Od pomysłu do przemysłu – czyli jak skutecznie komunikować się ze sferą biznesu i komercjalizować swoją wiedzę*” (szkolenie dla pierwszych 50 osób z listy rankingowej)
- 2014 Uczestnictwo w szkoleniu organizowanego w ramach projektu „RIM WiM - Regionalna Inwestycja w Młodych Naukowców Warmii i Mazur – wzrost potencjału wdrożeniowego wyników prac B+R doktorantów” – pt: „*Komercjalizacja wyników prac B+R*” (szkolenie dla pierwszych 50 osób z listy rankingowej)

- 2014 Uczestnictwo w projekcie „PI Innowacje Przyszłością Regionu” – organizowanym przez Fundację Neo Media (uczestnictwo na podstawie selekcji zgodnie z kryteriami przyjętymi w projekcie). Program zapewniał m.in. indywidualne spotkania z prawnikami i specjalistami od marketingu, pomoc w tworzeniu profesjonalnego biznesplanu „*Oczyszczanie ścieków przemysłowych na sorbentach chitozanowych*” a także jego analizę prawną. Projekt kończył się prezentacją pomysłu/biznesplanu przed inwestorami.
- 2014 Uczestnictwo w szkoleniu przygotowującego do spotkań brokerskich organizowanego w ramach projektu „RIM WiM...” - (szkolenie dla pierwszych 15 osób z listy rankingowej, dotyczącej potencjału wdrożeniowego prowadzonych badań). Efektem końcowym szkolenia była prezentacja pomysłu przed inwestorami.

7.3. Promotor pomocniczy w przewodach doktorskich

- 2016 przewód doktorski mgr inż. Pauli Szymczyk pt. „*Wpływ modyfikacji trocin na efektywność sorpcji barwników*” (rozprawa obroniona - 06.07. 2018 r.).
- 2019 przewód doktorski mgr inż. Agaty Kowalkowskiej pt. „*Modyfikacja sorbentów polisacharydowych stosowanych do usuwania barwników anionowych i kationowych poprzez kontrolowane wprowadzanie nowych grup funkcyjnych*”.

7.4. Nagrody i wyróżnienia

- 2014 Nagroda - „**Partner CiITT**”, przyznana przez Centrum Innowacji i Transferu Technologii UWM w Olsztynie. *O przyznaniu nagrody zadecydowała ocena 4 ekspertów oceniających w ramach projektu „RIM WiM”. Pod uwagę ekspertów był brany innowacyjny charakter pracy doktorskiej a także opracowana strategia jej komercjalizacji i biznesplan. Nagroda została wręczona w czasie konferencji podsumowującej cykl projektów wspierających młodych naukowców Warmii i Mazur, w dniu 18 września 2014 r.*

- 2015 Wyróżnienie rozprawy doktorskiej pt. „*Wpływ sposobu sieciowania chitozanu na efektywność usuwania barwników ze ścieków przemysłowych*” – na podstawie decyzji Rady Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej, 18 listopada 2015 r.
- 2017 NAGRODA INDYWIDUALNA REKTORA UWM w Olsztynie - II Stopnia za osiągnięcia w dziedzinie organizacyjnej.
- 2018 NAGRODA ZESPOŁOWA REKTORA UWM w Olsztynie - III Stopnia za osiągnięcia w dziedzinie organizacyjnej.
- 2019 NAGRODA REKTORA – za wyróżniający artykuł naukowy

Tomasz Józwiak
.....
(podpis wnioskodawcy)