

AUTOREFERAT

Mechanizm adsorpcji fenoli

na węglach aktywnych

o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Dr inż. Ewa Lorenc-Grabowska

Wrocław 2019

1. Dane osobowe:**Ewa Lorenc-Grabowska****Adres służbowy**

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych
ul. Gdańska 7/9
50-344 Wrocław
71 320 6431
e-mail: ewa.lorenc-grabowska@pwr.edu.pl

Adres domowy

ul. G. Bacewicz 9
55-200 Oława
tel. 606 626 630

2. Posiadane stopnie naukowe, staże, nagrody

Stopnie naukowe

Doktor Inżynier:

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, 2005
Doktor nauk chemicznych w zakresie Technologii Chemicznej
Tytuł rozprawy: *Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych*
Promotor: Prof.dr hab.inż. Grażyna Gryglewicz
Recenzenci: Prof.dr hab.inż. Janina Milewska-Duda
Prof.dr hab.inż. Jacek Machnikowski

Magister inżynier:

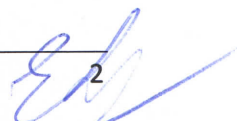
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, 2000
Kierunek: Biotechnologia; Specjalność: Chemia Środowiska
Temat pracy magisterskiej: *Ocena przydatności węgli aktywnych otrzymanych ze sferycznych aglomeratów węglowych do oczyszczania wody.*
Promotor: Prof.dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz

Staż

-Staż w Laboratory of Applied Chemistry of Hasselt University of Hasselt, Belgia (4 miesiące 2002-2003).
-University of Ulster, Coleraine, Irlandia Północna, w ramach programu Erasmus-Socrates (1998-1999)

Nagrody

Nagroda wydawnictwa *Physical&Theoretical Chemistry Elsevier* za osiągnięcie w postaci artykułu najczęściej cytowanego w latach 2005-2009, (*Electrochimica Acta*, 50,5,2005), 2010
nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za pracę doktorską, 2006
nagroda Dziekana za ukończenie studiów z wyróżnieniem, 2000
wyróżnienie Dziekana za osiągnięcia naukowe, 1996



3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- 2008-teraz Praca na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego na Wydziale Chemicznym w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych
- 2005-2008 Praca na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego na Wydziale Chemicznym w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych

4. Osiągnięcia naukowe będące podstawą wniosku

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

a) Tytuł osiągnięcia:

„Mechanizm adsorpcji fenoli na węglach aktywnych o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni”

b) Wykaz publikacji będący podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (przedstawione w kolejności chronologicznej).

Prace w cyklu habilitacyjnym H1-H10 posiadają IF=22,229 i liczbę cytowań=156, Indeks Hirscha=12

[H1] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Machnikowski J., Diez M.A., Barriocanal C., Activated carbons from coal/pitch and polyethylene terephthalate blends for the removal of phenols from aqueous solutions, Energy & Fuels 2009, 23, 2675-2683., IF=2.319; cytowania=11

[H2] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Machnikowski J., p-Chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties, Applied Surface Science 2010, 256, 4480-4487, IF=1,795; cytowania=29

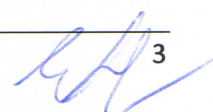
[H3] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A., Kinetics and equilibrium studies of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons, Fuel 2013, 114, 235-243, F=3,357; cytowania=55

[H4] Lorenc-Grabowska E., Torchała K., Machnikowski J. Usuwanie fenolu na węglach aktywnych otrzymanych z paku antracenowego. Inżynieria i Ochrona Środowiska 2013, 16(3), 203-212. IF=0; cytowania=0

[H5] Lorenc-Grabowska* E., Rutkowski P., High Adsorption Capacity Carbons from Biomass and Synthetic Polymers for the Removal of Organic Compounds from Water, Water Air Soil Pollution 2014, 225:2082 1F=1.6; cytowania=6

[H6] Lorenc-Grabowska* E., Rutkowski P., High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: kinetics and mechanism. Applied Surface Science 2014, 316, 435-442, IF=2.538; cytowania=11

[H7] Lorenc-Grabowska E*, Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. Adsorption 2016, 22, 4, 599-607, IF=1.77; cytowania=7

 3

[H8] Lorenc-Grabowska E.*, A Diez M., Gryglewicz G., Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons. J Colloid Interface Sci. 2016, 3;469;;205-212

IF=3.368; cytowania=22

[H9] Lorenc-Grabowska E.*, Rutkowski P., Tailoring mesoporosity of poly(furfuryl alcohol)-based activated carbons and their ability to adsorb organic compounds from water, JOURNAL OF MATERIAL CYCLES AND WASTE MANAGEMENT 2018, 20 ,3 ,1638-1647

IF=1.693; cytowania=0

[H10] Lorenc-Grabowska E*. Rutkowski P., Micropore Size Distribution and Surface Characteristics Co-influence on 4-Chlorophenol Adsorption Mechanism from Organic Solvents. LANGMUIR,2018, 34, 36, 10480-10490

IF-3.789; cytowania=0

Szczegółowy wykaz ww. publikacji (wraz z analizą parametryczną i oceną wkładu własnego) został zamieszczony w Załączniku 4 do wniosku.

Legenda

IF –impact factor z roku publikacji,

(*) autor korespondencyjny,

Cytowania na styczeń 2019, bez autocytowań

H1- H10-Prace wchodzące w cykl osiągnięcia naukowego do postępowania habilitacyjnego.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników

Wprowadzenie

Od początku podjętej przeze mnie pracy naukowej moje zainteresowania obejmowały obszary syntezy węgla aktywnych i ich zastosowania w procesach adsorpcji. Pierwsze doświadczenia dotyczyły procesów adsorpcji różnych chloro-fenoli z roztworów wodnych na sferycznych węglach aktywnych otrzymanych na drodze aglomeracji olejowej węgla kamiennych. W czasie trwania przewodu doktorskiego głównym obszarem mojej pracy było otrzymanie mezoporowatych węgla aktywnych z polskich węgla kamiennych oraz ich zastosowanie do adsorpcyjnego usuwania różnego rodzaju związków organicznych z wody. Równolegle badałam adsorpcję związków fenolu przeprowadziłam na komercyjnych węglu aktywnym. Badania przeprowadzone w trakcie trwania przewodu doktorskiego pozwoliły mi dobrze poznać procesy adsorpcji związków organicznych, ale nie udzieliły jednoznacznych odpowiedzi na temat mechanizmu adsorpcji fenoli na węglach aktywnych. Dlatego też, po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam badania obejmujące procesy adsorpcji fenoli na węglach aktywnych. W badaniach tych skupiałam się na wpływie charakteru chemicznego powierzchni i zależności pojemności sorpcyjnej od tekstury porowatej. Aby móc realizować założone cele, którym było dokładne poznanie mechanizmu adsorpcji fenoli, oprócz przeprowadzenia procesów adsorpcji musiałam wytworzyć lub pozyskać adsorbenty charakteryzujące się odpowiednimi właściwościami. Zainteresowana byłam węglami o zasadowych charakterze chemicznym powierzchni.

Dotychczas dostępna literatura [1-19] nt. adsorpcji z roztworów wodnych nie wyjaśniła jednoznacznie mechanizmów rządzących procesami adsorpcji związków fenoli na węglach

aktywnych. W przypadku adsorpcji fenoli przeważa pogląd, że cząsteczki adsorbują się płasko na powierzchni, a istotną rolę w adsorpcji odgrywają siły dyspersyjne pomiędzy elektronami π pierścienia fenylowego a elektronami π warstwy grafenowej węgla aktywnego lub/i oddziaływania donorowo-akceptorowe z tlenowymi grupami funkcyjnymi [1-7]. Wielu badaczy uważa również, że mechanizm adsorpcji fenoli opiera się na tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi powierzchni węgla aktywnych a związkami fenoli [6,7]. Badania zjawisk adsorpcji z roztworów wodnych wykazały, że cząsteczki wody silnie adsorbują się na powierzchni, która posiada tlenowe powierzchniowe grupy funkcyjne, przez co bezpośrednio blokuje centra adsorpcji lub ogranicza dostęp do nich [4,8]. Zjawisko wiązania się cząsteczek wody z tlenowymi grupami funkcyjnymi utrudnia określenie, który z proponowanych mechanizmów adsorpcji jest znaczący w procesach adsorpcji fenoli na węglu aktywnym. Doniesienia literaturowe sugerowały, że zwiększenie zasadowego charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego, eliminacja tlenowych grup funkcyjnych czy zastosowanie hydrofobowych rozpuszczalników pozwoliłyby wyeliminować negatywny wpływ wody, zwiększyć pojemność sorpcyjną węgla oraz określić mechanizm adsorpcji fenoli [10-14]. Ponadto, chociaż w literaturze [15-19] wspomina się o tym, że pojemność sorpcyjna węgla aktywnych względem fenoli zależy nie tylko od chemizmu powierzchni adsorbentu ale również od struktury porowatej, jak i warunków prowadzenia procesów niewiele było doniesień literaturowych, które bezpośrednio opisywały by zależność pomiędzy strukturą porowatą a pojemnością sorpcyjną.

Moje wcześniejsze badania prowadzone w czasie studiów doktoranckich określające procesy adsorpcji związków fenoli z wody wyraźnie wykazały, że obecność kwasowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego negatywnie wpływa na adsorpcję tych związków. Kolejny etap moich badań dotyczył, zatem adsorpcji na materiałach o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni. Istnieje kilka alternatywnych metod wytwarzania węgla aktywnych o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni. Można modyfikować charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego w kierunku eliminacji tlenowych grup kwasowych poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w atmosferze inertej [20-22]. Prowadząc procesy amonizacji i amoksydacji zasadowy charakter chemiczny powierzchni generowany jest przez wprowadzenie ugrupowań azotowych. Inną metodą otrzymywania węgla o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni jest stosowanie surowców charakteryzujących się niewielką ilością grup tlenowych lub też przeciwnie wykorzystywanie materiałów zawierających zwiększoną ilość azotu [23-26].

W swoich badaniach, po uzyskaniu stopnia doktora, zastosowałam kilka różnych metod otrzymywania węgla aktywnych o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni. Do procesów adsorpcji wykorzystywałam węgle wzbogacone w azot otrzymywane z różnych polimerów w tym z poliakrylonitrylu [H2], poli(4-vinylpirydyny) [H2]. Materiały otrzymane z poli(tereftalan etylenu) [H1,H3,H7,H8], alkoholu polifurfurylowego [H7,H9], polipropylenu [H5,H6] i polistyrenu [H5,H6]. Wykorzystywałam również węgle otrzymywane z paków [H1,H2,H4,H8], biomasy [H5,H6] i mieszanek paków, biomasy i polimerów. W pracach stosowałam również komercyjne węgle aktywne [H2,H6,H8,H10] oraz komercyjny węgiel aktywny, którego powierzchnia była modyfikowana obróbką w wysokiej temperaturze w różnych atmosferach [H2,H10]. Otrzymywane węgle aktywne miały wykazywać przede wszystkim odpowiednim charakter chemiczny powierzchni. Niemniej jednak część syntez miała również na celu otrzymanie węgla aktywnych charakteryzujący się odpowiednią strukturą porowatą przy zachowanym charakterze chemicznym powierzchni [H7,H8,H9]. Jako

modelowe adsorbaty stosowałam związki 4-chlorofenolu [H1,H2,H10] i fenolu [H3-H9]. Procesy adsorpcji prowadzone były w warunkach statycznych w temperaturze pokojowej bez dodatku innych elektrolitów. We wszystkich publikacjach zastosowane były takie same warunki i założenia przy wykonywaniu obliczeń np.: struktury porowatej.

W swoich badaniach, jako pierwsza podjęłam się próby dopasowania objętości zaadsorbowanego związku do objętości porów o ściśle określonej szerokości. Pozwoliło mi to wykazać, że dystrybucja objętości porów, a zatem oddziaływania dyspersyjne typu π - π są głównym czynnikiem determinującym mechanizm adsorpcji związków fenoli na węglach aktywnych. Wpływ charakteru chemicznego powierzchni adsorbentu, wyraźnie widoczny przy niskich stężeniach równowagowych, nie miał decydującej roli w końcowej pojemności sorpcyjnej a główny mechanizm procesów adsorpcji warunkowany jest dystrybucją objętości porów.

Omówienie prac stanowiących przedmiot rozprawy habilitacyjnej

Pierwsze węgle aktywne charakteryzujące się zasadowym charakterem chemicznym powierzchni otrzymałam z mieszanek poli(tereftalanu etylenu) (PET) z węglami bitumicznymi i pakami [H1]. Materiał ten udało się pozyskać dzięki współpracy z ośrodkiem INCAR w Oviedo (Hiszpania). Wykorzystanie PET, który jest materiałem odpadowym, do otrzymywania węgla aktywnych pozwala dodatkowo wskazać jedną z metod recyklingu dla takiego typu opadów. Wadą PET jest niska wydajność stałych produktów procesów pirolizy. Zastosowanie dodatków w postaci węgla i paków znacząco poprawia wydajność tych procesów. Wszystkie węgle aktywne otrzymane w tej pracy wykazywały zasadowy charakter chemiczny powierzchni. Ich pH_{PZC} wahały się w granicach 7,21-8,13. Były to materiały o zróżnicowanej strukturze porowatej. Powierzchnia S_{BET} różniła się w granicach od $456 \text{ m}^2/\text{g}$ do $1564 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiały te charakteryzowały się również zróżnicowaną dystrybucją objętości porów. Dla wszystkich otrzymanych węgla przeprowadzono procesy adsorpcji 4-chlorofenolu (PCP). Warunki prowadzenia procesów adsorpcji (pH roztworów, pH_{PZC} węgla i pK_a PCP) pozwoliły wyeliminować wpływ oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią adsorbentu i adsorbentu. Przeprowadzane badania wykazały, że adsorpcja PCP po 24 godzinach zależała liniowo od powierzchni właściwej S_{BET} . Ponadto zaobserwowałam prawie liniową zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanego PCP a objętością mikroporów (V_{DR}) wyznaczoną dla azotu. Takiej dobrej korelacji nie obserwowano już dla objętości mikroporów (V_{DR}) wyznaczonych dla CO_2 . Biorąc pod uwagę efektywną szerokość cząsteczki PCP po raz pierwszy założyłam, że objętości porów o szerokości większej niż $0,78 \text{ nm}$ mogą być użyte do określenia pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych względem PCP.

Kolejne procesy adsorpcji PCP przeprowadziłam na dwóch różnych seriach węgla aktywnych i opisałam to w pracy H2. Pierwszą grupę węgla o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni otrzymałam przy współpracy z prof. Jackiem Machnikowskim. Węgle te charakteryzowały się podwyższoną zawartością azotu i otrzymane były na drodze aktywacji parą wodną i ditlenkiem węgla polimerów zawierających azot (poliakrylonitrylu, poli(4-vinylpirydyny)). Druga seria adsorbentów była otrzymana z komercyjnego węgla aktywnego CWZ, którego poddano procesom wygrzewania w wysokiej temperaturze w różnych atmosferach (wodór, azot i amoniak). Celem termicznej obróbki była eliminacja tlenowych grup funkcyjnych a w przypadku amoniaku dodatkowo wbudowywanie grup azotowych. Otrzymane węgle charakteryzowały wysokie wartości pH_{PZC} . Dla węgla komercyjnego wahały się one od 8,3 do 11,3; natomiast dla węgla otrzymanych z N-polimerów wynosiły od 9,8 do 11,2. Badania XPS wykazały, że węgle otrzymane z polimerów miały wyższą zawartość całkowitą

azotu ale węgiel komercyjny modyfikowany amoniakiem charakteryzował się wyższą zawartością azotu na powierzchni. Wszystkie badane materiały były węglami mikroporowatymi. Procesy adsorpcji PCP na badanych węglach wykazały duże zróżnicowanie w ilości zaadsorbowanego związku w stanie równowagi oraz różny mechanizm przebiegu procesów adsorpcji, co wyrażone było kształtem otrzymanych izoterm adsorpcji. W przypadku węgla otrzymanego z N- polimeru otrzymano typowe izotermy L2 opisujące adsorpcję monowarstwową natomiast dla węgla komercyjnego izotermy przyjmowały kształt L3 charakteryzujący się dalszym wzrostem adsorpcji po osiągnięciu wcześniejszego stanu równowagi. Badając mechanizm adsorpcji fenolu na badanych w tej pracy [H2] węglach poszukiwałam zależności zarówno pomiędzy parametrami charakteryzującymi charakter chemiczny powierzchni jak i parametrami struktury porowatej. Stwierdziłam, że podobnie jak w przypadku wcześniej opisanej pracy [H1] ilość zaadsorbowanego PCP rośnie wraz z wzrostem objętości mikroporów. W literaturze istnieją założenia, że związki organiczne preferencyjnie adsorbują się w porach o szerokości od 1,5 do 2 razy większych niż rozmiar cząsteczki. Biorąc pod uwagę wymiary cząsteczki PCP wyznaczyłam zależność pomiędzy objętością porów o szerokości mniejszej niż 1,4nm a ilością zaadsorbowanego PCP. Otrzymana zależność nie była liniowa dla wszystkich badanych węgla, występowała jednak liniowość dla serii węgla z N-polimerów i druga dla węgla CWZ. Podobne odmienne zachowanie, dla tych dwóch serii węgla, zaobserwowano przy określaniu zależności między pojemnością sorpcyjną a ilością grup zasadowych. Dla węgla z N-polimerów otrzymano liniową zależność, podczas gdy dla węgla CWZ nie obserwuje się takiej zależności. Ponadto wyliczonym na podstawie pojemności sorpcyjnej i powierzchni siadania cząsteczki, najwyższym stopniem pokrycia powierzchni fenolem charakteryzowały się węgle o najniższej ilości heteroatomów (N i O) a węgle o największej ilości tych heteroatomów wykazywały najniższą zdolność sorpcyjną. Ta zależność pozwoliła określić, że mechanizmem, który odgrywa kluczową rolę w adsorpcji PCP są oddziaływania dyspersyjne typu $\pi\pi$ a nie oddziaływania typu donor-akceptor czy wiązania wodorowe. Dodatkowo zaobserwowałam, że chociaż obecność grup azotowych zwiększa zasadowość powierzchni interpretacja mechanizmu adsorpcji jest ponownie zaburzona przez sorpcje wody, tym razem na pirydynowych ugrupowaniach azotu. Do podobnych wniosków, dotyczących hydrofilowości powierzchni węgla wzbogaconych w azot, doszłam prowadząc badania adsorpcji fenolu na węglach aktywnych otrzymanych z mieszanki paku, poli(tereftalanu etylenu) i poliakrylonitrylu (PAN) [H3]. Jak wykazały badania sorpcji wody węgle wzbogacone w azot wykazywały większą hydrofilowość pomimo wyższych wartości pH_{pzc} . Stwierdziłam, że obecność ugrupowań azotu w przypadku fenolu zwiększa jego powinowactwo do powierzchni adsorbentu. Wyraźnie widoczne jest to w procesach kinetycznych, gdzie ze wzrostem zawartości azotu obserwuje się zmniejszenie grubości warstwy granicznej modelu Webera-Morisona. Zwiększone powinowactwo fenolu do powierzchni węgla z azotem odzwierciedlone też jest w kształcie nadmiarowych izoterm adsorpcji. Również w pracy H3 zaobserwowano korelację pomiędzy pojemnością sorpcyjną a objętością porów mniejszych niż 1,4nm. Dla węgla otrzymanego z PET objętość zaadsorbowanego fenolu pokrywa się z objętością porów o szerokości mniejszej niż 1,4 ($0,165 \text{ cm}^3$ vs $0,162 \text{ cm}^2/\text{g}$), a dla węgla otrzymanego z PAN objętość zaadsorbowanego fenolu jest nieznacznie większa niż objętość porów mniejszych niż 1,4 nm. Obecność azotu pirydynowego inicjuje w niewielkim stopniu powstanie oddziaływań donorowo-akceptorowych, które mogą występować w szerszych mikroporach tworząc w ten sposób dodatkowe centra adsorpcji. Stąd nieznacznie większa adsorpcja fenolu na węglach wzbogaconych w azot. Przeprowadzone badania pozwoliły wykluczyć mechanizm zakładający tworzenie wiązania wodorowego. Gdyby takowy istniał, dla węgla bogatego w azot, powinna być

widoczna silna rywalizacja o centra adsorpcji znajdujące się na powierzchni węgla pomiędzy wodą a fenolem, co wyrażone było by w kształcie izotermy adsorpcji.

Chcąc sprawdzić moją teorię, iż o adsorpcji fenolu decydują przede wszystkim pory o szerokości mniejszej niż 1.4 nm w kolejnej pracy jako adsorbenty zastosowałam węgle aktywne o lekko kwasowym charakterze chemicznym powierzchni (pH_{PZC} poniżej 7). Węgłe te były otrzymane z paku antracenowego poddanego procesom utleniania a następnie aktywacji parą wodną i ditlenkiem węgla [H4]. W celach porównawczych w procesach adsorpcji zastosowano również komercyjny węgiel aktywny, którego pH_{PZC} wynosiło 7.7. Wszystkie badane w tej pracy materiały były węglami mikroporowatymi, ale miały zróżnicowaną dystrybucję objętości porów. Procesy adsorpcji wykazały, że węgiel charakteryzujący się zasadowym charakterem powierzchni i równocześnie największą powierzchnią S_{BET} osiągnął najmniejszą pojemność sorpcyjną względem fenolu. Dalsza analiza zależności adsorpcji i dystrybucji objętości porów również i w tym przypadku wykazała liniową zależność pomiędzy pojemnością sorpcyjną a objętością porów o szerokości mniejszej niż 1,4nm.

W kolejnych swoich pracach [H5,H6] dzięki współpracy z dr. Piotrem Rutkowskim otrzymałam adsorbenty, które charakteryzowały się bardzo wysokimi wartościami pH_{PZC} (9,19-10,63), małą zawartością azotu oraz zróżnicowaną zawartością tlenu. W pracy H5 do badań kinetyki procesów adsorpcji wykorzystywałam węgle aktywne otrzymane z celulozy oraz trocin i ich mieszanin z polistyrenem i polipropylenem. Wszystkie węgle aktywne miały dobrze rozwiniętą strukturę mikroporowatą a węgle otrzymane z trocin dodatkowo charakteryzowały się dużą objętością mezoporów. Duża objętość mezoporów przyczyniła się do znacznie szybszego osiągnięcia stanu równowagi w procesach adsorpcji fenolu. Ponadto badania kinetyki modelem Webera-Morisona wykazały, że etapem limitującym szybkość adsorpcji fenolu jest adsorpcja w porach o szerokości 1.4. Na węglach aktywnych otrzymanych z celulozy i mieszanin celulozy z polimerami przeprowadziłam pełne procesy adsorpcji fenolu [H6]. Zaobserwowałam, że podobnie jak w przypadku węgla wzbogaconych w azot [H3] hydrofilowość powierzchni wpływa na zachowanie się cząsteczek w warstwie granicznej roztworu, co wyrażone jest tak zwaną grubością warstwy granicznej w modelu Webera-Morisona. Im bardziej hydrofobowa była powierzchnia tym grubość warstwy granicznej była większa. Związane jest to z mobilnością cząsteczek adsorbentu rozpuszczonego w wodzie. Hydrofobowa powierzchnia nie sprzyja przyciąganiu cząsteczek wody a przez to spowalnia ruch cząsteczek fenolu otoczonego cząsteczkami wody w warstwie granicznej rozpuszczalnika. Również w pracy H6 obserwuje się, że dla węgla o większej objętości mezoporów obserwuje się szybszą dyfuzję cząsteczek do centów adsorpcji, co jest wyrażone w wartościach nachylenia krzywych wykresu Webera-Morisona. Podobnie jak przy adsorpcji PCP na komercyjnym węglu aktywnym [H2] dla węgla otrzymanych z celulozy obserwuje się pojawienie kilku etapów osiągnięcia stanów równowagi wyrażonych wielostopniowym wykresem izotermy. Biorąc pod uwagę kształt izoterm w rozważaniach nad mechanizmem adsorpcji fenolu uwzględniono wartości pojemności sorpcyjnej wyznaczone dla pierwszego i drugiego (końcowego) stanu równowagi. Zaobserwowałam, że końcowa pojemność sorpcyjna względem fenolu dla węgla z celulozy jest bardzo wysoka i nie zależy ani od zawartości grup funkcyjnych, gęstości heteroatomów na powierzchni czy pH_{PZC} . Nie znajduje się również zależności pomiędzy końcową pojemnością sorpcyjną a objętością mikroporów mniejszych niż 1,4 nm. Zależność tą wykreślono dla pojemności fenolu zaadsorbowanego przy pierwszym stanie równowagi. W przypadku zastosowanego w tej pracy komercyjnego węgla aktywnego otrzymano typową izotermę z jedną monowarstwą (typ L2) a objętość fenolu zaadsorbowana w stanie równowagi jest taka sama jak objętość porów mniejszych niż 1,4nm. A zatem ponownie głównym mechanizmem rządzącym adsorpcją fenolu są oddziaływania dyspersyjne. Zwiększona adsorpcja w przypadku węgla

otrzymanych z celulozy wynikała z wystąpienia sił przyciągania pomiędzy anionami fenolu a dodatnio naładowanymi obszarami w warstwie grafenowej węgla aktywnych. Te dodatkowe oddziaływania powstały w efekcie dysocjacji fenolu. Ponieważ wartości pH roztworów, z których prowadzono adsorpcję było bardzo wysokie, przekroczyły wartość pK_a fenolu, część cząsteczek występowała w roztworze jako aniony.

Chcąc potwierdzić słuszność zależności pomiędzy objętością porów a objętością zaadsorbowanego fenolu w dalszej części badań skupiłam się na prowadzeniu procesów adsorpcji na węglach różniących się znacząco strukturą porowatą.

W pracy H8 ponownie przy współpracy z ośrodkiem INCAR otrzymałam węgle aktywne z PET i mieszanki PET z pakim węglowym. Zróżnicowanie w rozwoju struktury porowatej był generowane przez zastosowanie różnych czynników zgazowujących i różnych ubytków masy osiągniętych podczas aktywacji. Otrzymane węgle miały niską zawartość azotu, stosunkowo niską i porównywalną zawartość tlenu a powierzchnia charakteryzowała się lekko zasadowym charakterem chemicznym powierzchni (pH_{PZC} : 7.3-7.9). Powierzchnie właściwe S_{BET} wahały się od 760 do 1850 m^2/g . Różne też były objętości mikro i mezoporów a także dystrybucja szerokości porów. Badania kinetyki adsorpcji fenolu wykazały ponownie, że szybkość adsorpcji zależy od objętości mezoporów. Podobnie jak zaobserwowano we wcześniejszych pracach grubość warstw granicznej modelu Webera-Morisona zależała od hydrofilowości powierzchni węgla aktywnego a etapem limitującym prędkość adsorpcji była adsorpcja w małych mikroporach. Nadmiarowe izotery adsorpcji dla fenolu otrzymane w tej pracy miały typowy kształt L2, z której łatwo wyznaczono końcową objętość zaadsorbowanego fenolu. Oczekując zależności pomiędzy końcową pojemnością sorpcyjną a dystrybucją szerokości porów analizie poddano cały zakres objętość porów limitując nie tylko górną wartość szerokości, ale również dolną. Najwyższy współczynnik dopasowania ($R^2=0.9637$) wykazała zależność pomiędzy objętością zaadsorbowanego fenolu a objętością porów o szerokości 0.8-1.4 nm. Takiej samej analizie zależności pomiędzy objętościami zaadsorbowanego fenolu a objętościami porów o różnej szerokości poddano wyniki adsorpcji fenolu otrzymane w pracy H7 i H9. Adsorbenty zastosowane w pracy H7 różniły się wszystkim. Surowcem, z którego były otrzymane, zawartością heteroatomów, wartościami pH_{PZC} oraz strukturą porowatą. Ich wspólną cechą była metoda aktywacji opierająca się o aktywację parą wodną. Węgłe zastosowane w pracy H9 były otrzymane z alkoholu polifurfurylowego domieszkowanego żelazem i tytanem w celu modyfikacji struktury porowatej. W przypadku oby tych prac obserwowana była doskonała korelacja pomiędzy objętością zaadsorbowanego w stanie równowagi fenolu a objętością porów o szerokości 0,8-1,4 nm. Stosunek objętości zaadsorbowanego fenolu do objętości porów o szerokości 0,8-1,4 wynosił blisko 1. A zatem fenol adsorbuje się preferencyjnie w porach o szerokości około 2 razy mniejszej niż jego promień efektywny, który wynosi 0,75 nm. Charakter chemiczny powierzchni nie wpływał na pojemność sorpcyjną badanych węgla aktywnych, co prowadzi do wniosku, że mechanizmem decydującym o adsorpcji fenolu są oddziaływania dyspersyjne.

Ponieważ cząsteczki wody [1-8, H2, H3] wpływają na mechanizm adsorpcji związków fenoli z wody w kolejnej pracy przeprowadziłam procesy adsorpcji 4-chlorofenolu z rozpuszczalnika innego niż woda [H10]. Wyeliminowanie wody miało na celu wykazanie słuszności założenia, iż o końcowej pojemności sorpcyjnej decydują oddziaływania dyspersyjne a zatem objętość mikroporów o danej szerokości a nie oddziaływania typu donor-akceptor czy tworzenie wiązania wodorowego. Jako rozpuszczalniki zastosowałam w pracy H10 heptan i cykloheksan. Jak adsorbent zastosowałam komercyjny węgiel aktywny CWZ, który został poddany całemu szeregowi różnych modyfikacji mających na celu zmianę charakteru chemicznego powierzchni bez zmiany struktury porowatej

węgla. Węgiel poddano procesowi (1) demineralizacji w celu usunięcia zanieczyszczeń mineralnych, (2) procesowi utleniania nadtlakiem wodoru, w celu nadania właściwości kwasowych i (3) wygrzewania w atmosferze wodoru mające na celu usunięcie ugrupowań tlenowych. Badania procesów adsorpcji PCP wykazały, że niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika charakter chemiczny powierzchni wpłynął na proces adsorpcji kilku aspektach, które wyrażone były np.: w kształtach otrzymanych izoterm adsorpcji czy grubości warstwy granicznej Webera-Morisona. W żadnym przypadku nie wpłynął on jednak na końcową pojemność sorpcyjną badanych węgli. W pracy wykazałam, że w przypadku zastosowania wody i heptanu pojemność sorpcyjna względem PCP zależała od objętości porów o szerokości mniejszej niż 1,6 nm. Dla cykloheksanu pojemność sorpcyjna dobrze korelowała z objętością porów o szerokości 1,2-1,6 co jest efektem trudności w adsorpcji w mniejszych porach samego cykloheksanu, który jest stosunkowo dużą cząsteczką. Wykazałam zatem, że również w przypadku 4-chlorofenolu główny mechanizm adsorpcji na węglach opiera się na oddziaływaniach dyspersyjnych typu $\pi\pi$ a adsorpcja preferencyjnie zachodzi w porach o szerokości mniejszej niż dwukrotna szerokość promienia efektywnego cząsteczki.

Podsumowanie

Przeprowadzone przeze mnie badania miały charakter poznawczy a ich głównym celem było określenie mechanizmu determinującego procesy adsorpcji fenoli.

Po raz pierwszy w analizie mechanizmu adsorpcji związków organicznych zastosowano symulację zależności zaadsorbowanego związku od objętości porów o zadanej szerokości.

Przedstawione przeze mnie w formie cyklu publikacji wyniki, oprócz studiów nad mechanizmami adsorpcji, wskazują również praktyczne wykorzystanie różnego rodzaju materiałów odpadowych do syntezy wysoce wydajnych materiałów sorpcyjnych, jakimi są węgle aktywne.

Do najważniejszych moich naukowych osiągnięć w ramach przedstawionego obszaru badań zaliczam:

- wykazanie, iż charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego wpływa na proces adsorpcji w obszarze niskich stężeń równowagowych determinując powinowactwo adsorbentu do powierzchni oraz wpływając na mobilność cząsteczek w obszarze dyfuzji w warstwie granicznej roztworu, ale nie determinuje końcowej pojemności sorpcyjnej adsorbentu,
- określenie zależności pomiędzy ilością zaadsorbowanego fenolu a objętością porów o szerokości mniejszej niż dwukrotna szerokość promienia efektywnego cząsteczki, co pozwoliło wykazać, że mechanizmem rządzącym procesami adsorpcji fenoli są oddziaływania dyspersyjne typu $\pi\pi$,
- opracowanie metod wytwarzania, z różnego rodzaju materiałów w tym materiałów odpadowych, tanich węgli aktywnych o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni i możliwej do zaprojektowania, w zależności od potrzeb, strukturze porowatej.

d) pozostałe prace badawcze w okresie po uzyskaniu stopnia doktora

Równolegle do głównych badań stanowiących podstawę cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego prowadziłam inne badania dotyczące preparatyki, charakterystyki i zastosowania różnego rodzaju materiałów porowatych.

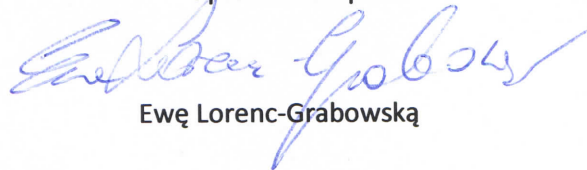
Współpracowałam z prof. Grażyną Gryglewicz i mgr inż. Aleksandrą Klijanienko przy badaniach dotyczących otrzymywania węgla aktywnego (WA) z trocin różnych drzew liściastych. Praca obejmowała badania wpływu atmosfery aktywacji przy aktywacji za pomocą kwasu fosforowego na rozwój tekstury porowatej. Wyniki badań przedstawiono w pracy I 9 (załącznik 4).

W nawiązaniu do wcześniej prowadzonych badań dotyczących adsorpcji kwasów huminowych (praca doktorska) przy współpracy z mgr inż. Anną Kołodziej prowadziłam badania dotyczące wpływu zasadowego charakteru chemicznego powierzchni na adsorpcję różnych frakcji kwasów huminowych. W pracy skupiono się głównie na kinetyce adsorpcji oraz różnym mechanizmie adsorpcji różnych frakcji kwasów huminowych. Efekty tych badań zostały ujęte w pracy I 13 i IV 4 (załącznik 4).

Innym obszarem zainteresowań procesami adsorpcji są zjawiska adsorpcji metali. Praca już opublikowana dotycząca adsorpcji chromu na minerałach I18 (załącznik 4) czy adsorpcji chromu na węglu aktywnym ziaren palmy (praca wysłana do edytora).

Najnowsze badania, które obecnie realizuje przy współpracy z dr hab. inż. Piotrem Rutkowskim i mgr. Karoliną Kordek dotyczą zastosowania do procesów adsorpcji materiałów węglowych otrzymanych w procesie hydrotermalnej karbonizacji biomasy i węglowodanów oraz zastosowania różnego rodzaju materiałów węglowych, jako katalizatorów do elektrolizy wody. Efektem dotychczasowych prac są referaty konferencyjne i przygotowywane manuskrypty publikacji.

Opracowane przez:



Ewę Lorenc-Grabowską

Literatura

- [1] V. Fierro, V. Torne-Fernandez, D. Montane, A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008) 276-284.
- [2] C. Moreno-Castilla, J. Riviera-Utrilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* 33 (1995) 845-851.
- [3] I.I. Salame, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 307-312.
- [4] A.P. Terzyk, Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 301-329.
- [5] Q. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348-356.
- [6] L.R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, Y. Leon, C.A. Leon, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 35 (1997) 1339-1348.
- [7] J.S. Mattson, H.B. Mark Jr, M.D. Malbin, W.J. Weber Jr., J.C. Crittenden, Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* 31 (1969) 116-130.
- [8] K. Laszlo, P. Podkościelny, A. Dąbrowski, Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2752-2762.
- [9] A.P. Terzyk, Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 301-329.
- [10] I. Li, P.L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 2002, 40, 2085-2100.
- [11] F. Ahnert, H.A. Arafat, N.G. Pinto, A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media. *Adsorption* 2003, 9, 311-319.
- [12] C.O. Ania, B.J. Cabal, B. Parra, A. Arenillas, B. Arias, J.J. Pis, Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity. *Adsorption* 2008, 14, 343-355.
- [13] B. Cabal, C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media. *Chemosphere* 2009, 76, 433-438.
- [14] M. Franz, A.H. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 2000, 38, 1807-1819.
- [15] C. Pelekani, V.L. Snoeyink, A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* 39 (2001) 25-37.
- [16] C.T. Hsieh, H. Teng, Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 171-175.
- [17] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Research* 32 (1998) 1169-1177.
- [18] R-S. Juang, R-L Tseng, F-C. Wu, Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes. *Adsorption* 7 (2001) 65-72.
- [19] X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang, Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution. *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1115-1122.
- [20] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon* 33, (1995) 1021-1027.
- [21] J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*, 12 (1996) 4404-4410.
- [22] C.L. Mangun, K.R. Benak, J. Economy, K.L. Foster, Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* 39 (2001) 1809-1820.
- [23] K. Laszlo, E. Tombacz, K. Josepovits, Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon* 39 (2001) 1217-
- [24] J. Machnikowski, B. Grzyb, H. Machnikowska, J.V. Weber, Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch. *Micropor. Mesopor. Mat.* 82 (2005) 113-120.
- [25] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gas by N-doped activated carbons powders and fibres. *Carbon* 41 (2003) 1925-32.
- [26] J. Lahaye, G. Nanse, A. Bagreev, V. Strelko, Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon* 37 (2000) 585-590.