



POLITECHNIKA
LUBELSKA



POLITECHNIKA
LUBELSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII
ŚRODOWISKA

**FUNKCJONALIZOWANE MATERIAŁY
SORPCYJNE Z POPIOŁÓW LOTNYCH DO
USUWANIA FARMACEUTYKÓW ZE ŚCIEKÓW**

**FUNCTIONALIZED SORPTIVE MATERIALS
FROM FLY ASH FOR THE REMOVAL OF
PHARMACEUTICALS FROM WASTEWATER**

Monika Białoszewska

PRACA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Franus

Promotor pomocniczy: dr Lidia Bandura

Lublin 2024

Praca została zrealizowana w ramach projektu „Popioły lotne jako prekursory materiałów funkcjonalizowanych do zastosowania w inżynierii środowiska, budownictwie i rolnictwie” nr. POIR.04.04.00-00-14E6/18-00 realizowanego w ramach programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.



Pragnę wyrazić moją wdzięczność Promotorowi,
Panu prof. dr hab. inż. Wojciechowi Franusowi, za opiekę naukową, cenne uwagi merytoryczne, nieustającą motywację oraz poświęcony mi czas podczas pisania pracy doktorskiej.

Składałam serdeczne podziękowania Promotorowi Pomocniczemu, **Pani dr Lidii Bandurze** za nieocenioną pomoc, inspirujące dyskusje naukowe, wsparcie merytoryczne, cierpliwość oraz cenne wskazówki udzielone mi w trakcie realizacji niniejszej pracy.

Szczególne podziękowania składałam moim **Rodzicom, Bratu, Przyjaciółom, bliskim** za ogromne wsparcie, zrozumienie, motywację, cierpliwość oraz wiarę w moje możliwości.

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW	6
STRESZCZENIE.....	8
ABSTRACT.....	10
WSTĘP	12
CZĘŚĆ LITERATUROWA	15
1. Farmaceutyki	15
1.1. Wprowadzenie	15
1.2. Konieczność monitorowania farmaceutyków obecnych w środowisku	20
2. Metody usuwania farmaceutyków	26
2.1. Wprowadzenie	26
2.2. Wybrane metody usuwania zanieczyszczeń	26
2.3. Procesy adsorpcji i wykorzystywane adsorbenty	31
2.3.1. Węgłe aktywne	32
2.3.2. Biowęgłe	33
2.3.3. Minerały ilaste	34
2.3.4. Żywice jonowymienne.....	35
2.3.5. Polimery z nadrukiem molekularnym.....	35
2.3.6. Sieci metaloorganiczne	36
2.3.7. Zeolity	39
2.3.8. Mezoporowate materiały krzemionkowe.....	43
CZĘŚĆ BADAWCZA	51
3. Tezy, cel i zakres pracy.....	51
4. Metodyka badań i aparatura	53
4.1. Synteza zeolitów i mezoporowatych materiałów krzemionkowych.....	54
4.2. Modyfikacje materiałów	55
4.3. Charakterystyka materiałów	57
4.4. Badania procesów adsorpcji	59
5. Wyniki badań materiałów wyjściowych i po procesach modyfikacji	69
6. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków z roztworów monoskładnikowych oraz regeneracja materiałów	89
6.1. Usuwanie ibuprofenu	89
6.2. Usuwanie tetracykliny	98

6.3. Usuwanie sulfametoksazolu	113
7. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków z roztworów wieloskładnikowych	127
8. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków ze ścieków szpitalnych	139
9. Dyskusja wyników	143
10. Wnioski	159
BIBLIOGRAFIA	161
SPIS TABEL	184
SPIS RYSUNKÓW	186

WYKAZ SKRÓTÓW

Niesteroidowe leki przeciwzapalne	NSAIDs
Bakterie odporne na antybiotyki	ARB
"pojawiające się zanieczyszczenia"	ECs
Produkty higieny osobistej	PCPs
Związki farmaceutycznie aktywne	PhACs
Maksymalna dopuszczalna granica wykrywalności lub oznaczalności metody	D
Zaawansowane procesy utleniania	AOPs
Węgłe aktywne	ACs
Biowęgłe	BCs
Polimery z nadrukiem molekularnym	MIPs
Sieci metaloorganiczne	MOFs
Cyklodekstryny	CDs
Mezoporowate materiały krzemionkowe	MMK
Sproszkowany węgiel aktywny	PAC
Granulowany węgiel aktywny	GAC
Ibuprofen	IBU
Tetracyklina	TC
Sulfametoksazol	SMX
Materiał komercyjny Oasis HLB	MK
Rentgenowska analiza składu fazowego	XRD
Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą składu chemicznego	SEM-EDS
Analiza składu chemicznego (fluorescencja rentgenowska)	XRF
Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	FTIR
β -cyklodekstryna	β -CD
N,N-dimetyloformamid	DMF
(3-glicydyloksypropylo)trimetoksylan	GLYMO
3-aminopropylotrietoksylan	APTES
Współczynnik podziału n-oktanol/woda	LogK _{ow}

Początkowe i równowagowe stężenie adsorbentu w fazie wodnej	C_0 i C_e
Objętość roztworu	V
Masa adsorbentu	m
Stężenie adsorbentu w fazie wodnej po czasie t	C_t
Model pseudo-pierwszego rzędu	PFO
Wielkość sorpcji w stanie równowagi (pojemność sorpcyjna) i po czasie t	q_e i q_t
Wielkość sorpcji wyznaczona z równań PFO/PSO	q_c
Stała szybkości reakcji dla modelu PFO	k_1
Model pseudo-drugiego rzędu	PSO
Stała szybkości dla modelu PSO	k_2
Model Elovicha	Elovich
Współczynnik Elovicha reprezentujący początkową szybkość adsorpcji	α
Współczynnik Elovicha reprezentujący stałą desorpcji	β
Maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu w modelu Langmuira	q_m
Stała Langmuira	K_L
Stała Freundlicha	K_F
Stała związana z intensywnością procesu sorpcji	n
Stała izotermy Temkina	K_T
Stała Temkina związana z ciepłem sorpcji	b_T
Uniwersalna stała gazowa	R
Temperatura bezwzględna	T
Współczynnik determinacji/dopasowania	R^2
Grupa faujazytu według klasyfikacji IUPAC i IZA	FAU
Grupa Linde A według klasyfikacji IUPAC i IZA	LTA
Spektroskopia Fourierowska w podczerwieni	FTIR
Wielkość powierzchni właściwej	S_{BET}
Całkowita objętość porów	V_{total}
Średnica porów	D_p

STRESZCZENIE

Dynamiczny wzrost gospodarczy wiąże się z generowaniem różnego rodzaju zanieczyszczeń. Farmaceutyki należą do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych wód i ścieków. Związki te występując już w niewielkich stężeniach w środowisku wodnym stanowią poważne zagrożenie dla organizmów żywych ze względu na ich zdolność do bioakumulacji. Ponadto, należące do tej grupy antybiotyki, przyczyniają się do rozwoju antybiotykoopornych szczepów bakteryjnych, dla których coraz trudniej dostosować odpowiednie leczenie terapeutyczne. Według dostępnych doniesień literaturowych, wiele farmaceutyków nie jest skutecznie usuwanych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków i przedostaje się do środowiska. Dlatego obecnie poszukuje się materiałów oraz metod, które będą zdolne do skutecznego usuwania związków należących do tej szerokiej gamy zanieczyszczeń. Techniki adsorpcyjne należą do stosunkowo łatwych, tanich i skutecznych metod wykorzystywanych w procesach oczyszczania wód i ścieków.

W niniejszej pracy otrzymano adsorbenty mineralne należące do grupy zeolitów i mezoporowatych materiałów krzemionkowych z odpadów (popiołów lotnych) oraz zmodyfikowano ich powierzchnię za pomocą β -cyklodekstryny oraz APTES, celem zwiększenia ich powinowactwa do związków organicznych, jakimi są farmaceutyki. Otrzymane materiały poddano charakterystyce przy użyciu XRD, XRF, SEM, FTIR, niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, w celu określenia ich właściwości fizykochemicznych. Następnie, scharakteryzowane materiały wykorzystano jako adsorbenty do usuwania ibuprofenu, tetracykliny i sulfametoksazolu w warunkach statycznych. W badaniach sorpcyjnych z roztworów monoskładnikowych uwzględniono takie parametry procesu usuwania jak: wpływ dawki adsorbentu, pH, czasu kontaktu oraz stężenia początkowego. Do interpretacji danych doświadczalnych wykorzystano trzy modele adsorpcji: Langmuira, Freundlicha i Temkina. Kinetykę adsorpcji analizowano w oparciu o modele pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i modelu Elovicha. Kolejnym etapem pracy była ocena pojemności sorpcyjnych materiałów względem badanych substancji w układzie wieloskładnikowym oraz analiza stopnia usuwania różnych farmaceutyków ze ścieków szpitalnych.

Uzyskane wyniki badań instrumentalnych potwierdziły wysoką skuteczność zarówno jeżeli chodzi o syntezę zeolitów z popiołów lotnych o typach struktury NaX i NaA oraz mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 i SBA-15, jak

również w aspekcie ich modyfikacji za pomocą β -cyklodekstryny i APTES. Powyższe modyfikacje pozwoliły na uzyskanie materiałów o relatywnie wysokiej skuteczności usuwania ibuprofenu, tetracykliny i sulfametoksazolu. Wykazano dużą zależność wielkości sorpcji od pH roztworu oraz zaobserwowano efekt współadsorpcji zachodzący w przypadku roztworów wieloskładnikowych i ścieków rzeczywistych. Do mechanizmów odpowiedzialnych za adsorpcję na badanych materiałach można zaliczyć wiązania wodorowe, wiązania typu π - π , oddziaływania elektrostatyczne oraz van der Waalsa z udziałem grup funkcyjnych badanych farmaceutyków oraz grup obecnych na powierzchni materiałów w danych warunkach prowadzenia procesu adsorpcji.

Wyniki badań oraz analiza porównawcza wykazały, że badane materiały mogą stanowić skuteczne sorbenty do usuwania farmaceutyków z wód i ścieków.

ABSTRACT

Dynamic economic growth is associated with the generation of various types of pollution. Pharmaceuticals belong to the group of organic micropollutants of water and wastewater. These compounds, already present in small concentrations in the aquatic environment, pose a serious threat to living organisms due to their ability to bioaccumulate. In addition, antibiotics belonging to this group, contribute to the development of antibiotic-resistant bacterial strains, for which it is increasingly difficult to tailor appropriate therapeutic treatment. According to available literature reports, many pharmaceuticals are not effectively eliminated in conventional wastewater treatment plants and enter the environment. Therefore, materials and methods are currently being sought that are capable of effectively removing compounds belonging to this wide range of pollutants. Adsorption techniques are among the relatively easy, inexpensive and effective methods used in water and wastewater treatment processes.

In the present study, mineral adsorbents belonging to the group of zeolites and mesoporous silica materials were obtained from waste and their surface was modified with β -cyclodextrin and APTES to increase their affinity for organic compounds such as pharmaceuticals. The obtained materials were characterized using XRD, XRF, SEM, FTIR, low-temperature nitrogen adsorption/desorption to determine their physicochemical properties. Then, the characterized materials were used as adsorbents for the removal of ibuprofen, tetracycline and sulfamethoxazole under static conditions. The sorption studies from mono-component solutions took into account such parameters of the removal process as the effect of adsorbent dose, pH, contact time and initial concentration. Three adsorption models were used to interpret the experimental data: Langmuir, Freundlich and Temkin. Adsorption kinetics was analyzed based on pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models. The next stage of the work was to evaluate the sorption capacity of the materials towards tested substances in a multicomponent system, and to analyze the removal rate of various pharmaceuticals from hospital wastewater.

The obtained instrumental results confirmed high efficiency both in terms of the synthesis of zeolites from fly ash with NaX and NaA structure types and mesoporous silica materials of the MCM-41 and SBA-15 types, as well as in terms of their modification with β -cyclodextrin and APTES. The above modifications made it possible

to obtain materials with relatively high removal efficiency of ibuprofen, tetracycline and sulfamethoxazole. The sorption magnitude was shown to be highly dependent on the pH of the solution, and a co-adsorption effect occurring in multi-component solutions and real wastewater was observed. The mechanisms responsible for adsorption on the studied materials include hydrogen bonds, π - π bonds, electrostatic and van der Waals interactions involving the functional groups of the studied pharmaceuticals and the groups present on the surface of the materials under the given conditions of the adsorption process.

The results and comparative analysis showed that the studied materials can be effective sorbents for removing pharmaceuticals from water and wastewater.

WSTĘP

Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka stanowią obecnie poważny i rosnący problem środowiskowy. Związki te są wykrywane w wodach w bardzo niskich stężeniach, w granicach $\mu\text{g/L}$ - mg/L , ale nawet małe ilości stanowią realne zagrożenie. Mają zdolność do bioakumulacji i nie są obojętne na fizjologię organizmów żywych. Do mikrozanieczyszczeń organicznych zaliczamy farmaceutyki, składniki kosmetyczne takie jak surfaktanty czy pestycydy [1–4]. Drogami przenikania tych związków do środowiska są ścieki przemysłowe pochodzące z gałęzi przemysłu medycznego, farmaceutycznego, kosmetycznego, czy rolniczego. Farmaceutyki mogą być wydalone w postaci niezmienionej lub zmetabolizowanej. Wraz ze ściekami trafiają do konwencjonalnych oczyszczalni ścieków, gdzie jak wskazuje literatura, nie są skutecznie usuwane [5,6]. Stąd przedostają się dalej do wód gruntowych, podziemnych oraz powierzchniowych. Niestety, można je także wykryć w wodzie pitnej [7–10].

W technologii uzdatniania wody niektóre metody, takie jak zaawansowane utlenianie [11], procesy membranowe, biodegradacja, ozonowanie i adsorpcja [12], mogą być stosowane do zanieczyszczeń organicznych. Metody adsorpcyjne są uważane za wydajne, ekonomiczne i nie wymagają dużych nakładów energii. Materiały węglowe, takie jak węgiel aktywny, są najbardziej popularnymi i skutecznymi adsorbentami stosowanymi do usuwania różnych zanieczyszczeń z wód. Jednak mają one pewne ograniczenia i wady, takie jak wysokie koszty, nieselektywność i trudności w regeneracji. W związku z tym opracowano i zbadano w aspekcie usuwania farmaceutyków tańsze alternatywy, takie jak adsorbenty wytworzone z biomasy [13], adsorbenty mineralne i organiczno-mineralne [14] oraz porowate materiały pochodzące z odpadów [15].

Wśród wymienionych adsorbentów na szczególną uwagę zasługują zeolity oraz uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe typu MCM-41 i SBA-15. Naturalne i syntetyczne zeolity są szeroko stosowane w celu usuwania metali ciężkich, jonów amonowych i produktów ropopochodnych [16,17]. Syntetyczne zeolity mogą być z powodzeniem otrzymywane z popiołów lotnych w skali półtechnicznej [18]. Technologia ta prowadzi do zmniejszenia ilości składowanych odpadów, co jest zgodne z trendem zrównoważonego rozwoju. Mezoporowate materiały krzemionkowe o uporządkowanej strukturze porów i dużej powierzchni, takie jak MCM-41 i SBA-15, okazały się obiecujące do zastosowań w oczyszczaniu wody. Uważa się, że materiały te

mają potencjał do zastosowań adsorpcyjnych/separacyjnych ze względu na regularną strukturę heksagonalną, równomierny rozkład porów, dużą powierzchnię i dużą objętość porów.

W celu poprawy skuteczności sorpcji sorbentów mineralnych względem farmaceutyków, stosuje się modyfikację ich powierzchni przy użyciu takich związków organicznych jak czwartorzędowe sole amoniowe [19], chitozan [20], cyklodekstryny [21], aminosilany [22]. Cyklodekstryny są związkami przyjaznymi dla środowiska ze względu na ich biodegradowalność i brak toksyczności [23]. CD należą do grupy cyklicznych oligosacharydów, które tworzą cząsteczki w kształcie stożka (składające się z 6, 7 lub 8 jednostek glukozy, oznaczanych odpowiednio α , β i γ) z hydrofilową powierzchnią zewnętrzną i hydrofobowym wnętrzem. Ta unikalna cecha sprawia, że są one zdolne do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z dużą liczbą związków organicznych (kompleksy gospodarz-gość) [24]. Ze względu na swoje unikalne właściwości, cyklodekstryny zostały wykorzystane do modyfikacji różnych materiałów, co doprowadziło do powstania nowych kompozytów hybrydowych o różnorodnych możliwościach zastosowania, w tym usuwania i degradacji zanieczyszczeń [25].

Jednym z częściej stosowanych środków do modyfikacji i funkcjonalizacji powierzchni adsorbentów mineralnych z grupy aminosilanów jest 3-aminopropylotrietoksylan (APTES). Jest to organosilanowy związek, który przyłącza chemicznie reaktywne grupy aminowe ($-NH_2$) do powierzchni adsorbentów na bazie krzemionki. Obecność grup aminowych $-NH_2$ na powierzchni ma duże znaczenie, ponieważ może przyłączać jony metali, nanocząstki metali i / lub tlenków metali, białka i inne biomolekuły [26,27], które nie mają (lub mają bardzo niskie) powinowactwo do niemodyfikowanej powierzchni krzemionki. Ponadto, obecność grup aminowych może powodować odwrócenie ujemnego ładunku SiO_2 w środowisku wodnym, dzięki czemu może być ona bardziej aktywna wobec ujemnie naładowanych zanieczyszczeń poprzez przyciąganie elektrostatyczne [28].

Szczegółowa charakterystyka właściwości sorbentów nowej generacji jest niezwykle istotna w dokonaniu oceny ich zdolności sorpcyjnych względem farmaceutyków oraz potencjalnych mechanizmów ich wiązania do centrów aktywnych. Zdolność usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków uzależniona jest między innymi od pH układu, charakteru chemicznego powierzchni sorbentu, rodzaju i dostępności centrów aktywnych, a także formy występowania danych zanieczyszczeń w analizowanym

układzie. Ponadto, w roztworach wieloskładnikowych oraz ściekach rzeczywistych występują złożone interakcje adsorbat-adsorbent oraz adsorbat-adsorbat, które wymagają dogłębnego poznania. Ustalenie mechanizmów i prawidłowości w danym układzie sorpcyjnym jest istotne z punktu widzenia projektowania i optymalizacji technologii usuwania zanieczyszczeń z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych. Takie podejście przyczynia się do opracowania nowych i skutecznych rozwiązań w dziedzinie inżynierii środowiska.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Farmaceutyki

1.1. Wprowadzenie

Definicja i klasyfikacja farmaceutyków

Produkty lecznicze (farmaceutyki, związki farmaceutycznie aktywne, leki, związki biologicznie czynne) obejmują liczną grupę bioaktywnych związków chemicznych stosowanych w medycynie, lecznictwie weterynaryjnym oraz w gospodarstwach hodowlanych (np. jako stymulatory wzrostu) [29–31]. Zgodnie z art. 2 ustawy z dnia 6 września 2001r. o prawie farmaceutycznym, produktem leczniczym „jest substancja lub mieszanina substancji, przedstawiana jako posiadająca właściwości zapobiegania lub leczenia chorób występujących u ludzi lub zwierząt lub podawana w celu postawienia diagnozy lub w celu przywrócenia, poprawienia lub modyfikacji fizjologicznych funkcji organizmu poprzez działanie farmakologiczne, immunologiczne lub metaboliczne” [32].

Farmaceutyki zostały po raz pierwszy wykryte w środowisku wodnym w latach 80-tych XX wieku [33]. W zależności od ich właściwości fizykochemicznych czy celu użycia związki te można podzielić na wiele grup [33]. Do głównych klas należą:

- leki przeciwbólowe i przeciwzapalne – obejmują grupę farmaceutyków o działaniu przeciwbólowym, przeciwgorączkowym i przeciwzapalnym. Najczęściej wykrywanymi w środowisku wodnym farmaceutykami z tej grupy są diklofenak, naproksen, ibuprofen, paracetamol i ketoprofen [34].
- antybiotyki – są stosowane w celu leczenia infekcji bakteryjnych. W wodach powierzchniowych Europy wykrywane są głównie takie antybiotyki jak: erytromycyna, sulfadimidyna, azytromycyna, sulfadiazyna, tetracyklina, trimetoprim, chloramfenikol (choć jego stosowanie w przypadku zwierząt, z których produkuje się żywność zostało zakazane w Unii Europejskiej począwszy od 1996 roku, ze względu na jego przypuszczalną rakotwórczość) [34].
- leki psychotropowe – obejmują grupę związków stosowanych w leczeniu padaczki, bólu nerwów trójdzielných i niektórych chorób psychicznych [35–37]. Należą do nich: karbamazepina, diazepam, wenlafaksyna (stosowana

w leczeniu depresji i lęku) oraz rysperydon (lek stosowany głównie w leczeniu schizofrenii i zaburzeń dwubiegunowych) [34].

- leki przeciw cukrzycy i nadciśnieniu tętniczemu – w tej klasie farmaceutyków w Europie wykrywa się takie leki jak: metformina (stosowana w leczeniu cukrzycy, a także jako potencjalny lek przeciw różnym rodzajom nowotworów oraz w zespole policystycznych jajników), irbesartan i walsartan (leki stosowane w leczeniu nadciśnienia tętniczego) [34].
- leki hormonalne – są jedną z ważniejszych klas leków, ze względu na ich powszechne stosowanie i poważny wpływ na ludzi i zwierzęta [38]. Najczęściej wykrywanymi lekami z tej grupy są: estron, progesteron, testosteron, estriol i 17 β -estradiol [34].

Z wymienionych grup najpowszechniej stosowane są leki przeciwbólowe i przeciwzapalne oraz antybiotyki, a co za tym idzie są one najczęściej wykrywanymi klasami farmaceutyków w środowisku. Z tego powodu najwięcej uwagi w niniejszej pracy poświęcone zostanie tym dwóm grupom farmaceutyków.

Leki przeciwbólowe i przeciwzapalne obejmują środki odurzające, nie-narkotyczne środki przeciwbólowe i niesteroidowe leki przeciwzapalne (z ang. non-steroidal anti-inflammatory drugs; NSAIDs). Powszechne środki przeciwbólowe o charakterze nie-narkotycznym obejmują paracetamol (acetaminofen) i aspirynę. Środkami przeciwbólowymi odurzającymi są kodeina, metadon, morfina i oksykodon. Ponadto, NSAIDs obejmują ibuprofen, naproksen, diklofenak, fenoprofen, ketoprofen, kwas mefenamowy i indometacynę [38].

Antybiotyki są środkami hamującymi i zwalczającymi drobnoustroje chorobotwórcze [39]. Istnieje wiele różnych chorób zakaźnych, których skuteczne leczenie jest możliwe dzięki odkryciu antybiotyków [40]. Od czasu odkrycia przez Fleminga pierwszego antybiotyku (penicyliny) w 1928 roku, obserwuje się coraz większe postępy w syntezie antybiotyków. Kluczowe znaczenie antybiotyków we współczesnym życiu spowodowało odkrycie wielu klas antybiotyków, takich jak: penicyliny, cefalosporyny, fluorochinolony, aminoglikozydy i makrolidy, różniących się głównie mechanizmem działania i/lub infekcjami podatnymi na ich działanie. Główne rodzaje antybiotyków przedstawiono w Tabeli 1.1 [41].

Tabela 1.1. Główne rodzaje antybiotyków

Klasa	Związek	Akronim	Wzór chemiczny
Chloramfenikole (CPs)	Chloramfenikol Tiamfenikol Florfenikol	CAP TAP FF	$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_5$ $C_{12}H_{15}Cl_2NO_5S$ $C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4$
Makrolidy (MLs)	Erytromycyna Roksitromycyna	ETM RTM	$C_{38}H_{69}NO_{12}$ $C_{41}H_{76}N_2O_{15}$
Sulfonamidy (SAs)	Sulfadiazyna Sulfamerazyna Sulfametazyna Sulfametoksazol Sulfatiazol Sulfapirydyna	SD SM SMT SMX ST SP	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$ $C_{11}H_{12}N_4O_2S$ $C_{12}H_{14}N_4O_2S$ $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ $C_9H_9N_3O_2S$ $C_{11}H_{11}N_3O_2S$
Tetracykliny (TCs)	Tetracyklina Chlorotetracyklina Oksytetracyklina	TC CTC OTC	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ $C_{22}H_{23}ClN_2O_8 \cdot HCl$ $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$
Fluorochinolony (FQs)	Norfloksacyna Enrofloksacyna Cyprofloksacyna Ofloksacyna	NFC EPC CIP OFC	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$ $C_{19}H_{22}FN_3O_3$ $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ $C_{18}H_{20}FN_3O_3$
Imidazole	Metronidazol, fenbendazol, oksfendazol		
β -laktamy	Penicylina, ampicylina, meropenem, cefalosporyny, ceftiofur, penicylina G, cefotiam		
Inne	Karbadoks Linkomycyna Trimetoprim	CARB LNCM TRMP/TMP	$C_{11}H_{10}N_4O_4$ $C_{18}H_{34}N_2O_6S \cdot HCl$ $C_{14}H_{18}N_4O_3$

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Ahmed i in. [41].

Stosowanie antybiotyków przyczyniło się do zmniejszenia śmiertelności i zachorowalności na choroby epidemiczne i zakaźne, takie jak: syfilis, gruźlica, zapalenie płuc i choroby zakaźne wieku dziecięcego. Wyżej wymienione korzyści płynące z kontroli chorób zakaźnych za pomocą antybiotyków były zawsze uważane za ważniejsze od ich toksyczności. Ten fakt powinien być rozważony jako główny powód nadużywania konsumpcji antybiotyków, które przyczyniły się do rozprzestrzeniania w środowisku bakterii opornych na antybiotyki (z ang. Antibiotic Resistant Bacteria; ARB), przy jednoczesnym osłabieniu bakterii korzystnych dla zdrowia, co z kolei może zmniejszyć ich skuteczność terapeutyczną wobec patogenów ludzkich i zwierzęcych [42,43].

Obecność farmaceutyków w środowisku

Farmaceutyki są w około 90% wydalone z moczem, i do 75% z kałem, skąd trafiają do systemu kanalizacyjnego w postaci macierzystej (niezmienionej) lub jako metabolity powstające w pierwszej i drugiej fazie biotransformacji [10,34,41,44,45]. Metody wykorzystywane w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków (np. stosowanie osadu czynnego), nie są w stanie całkowicie usunąć pozostałości farmaceutyków, ponieważ zostały one zaprojektowane do usuwania biodegradowalnych substancji organicznych i składników żywności, a nie do skutecznego usuwania związków farmaceutycznie aktywnych, czyli związków występujących na poziomach śladowych. Dlatego oczyszczone ścieki nadal zawierają pozostałości farmaceutyków w dość znacznych stężeniach [46]. Skutkuje to uwolnieniem związków biologicznie czynnych do środowiska, a w konsekwencji zanieczyszczeniem wód powierzchniowych i gruntowych [30,47–50].

Fekadu i in. [34] w badaniu przeglądowym podali, że pierwszą dziesiątką najczęściej wykrywanych farmaceutyków w afrykańskich i europejskich środowiskach słodkowodnych, były sulfametoksazol, karbamazepina, diklofenak, trimetoprim, ibuprofen, naproksen, paracetamol, ketoprofen, wenlafaksyna i klarytromycyna [34].

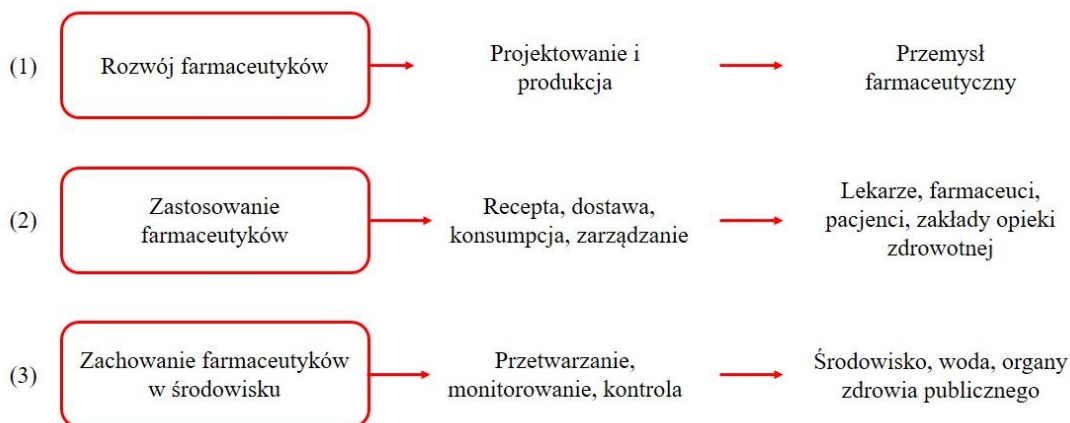
Negatywne skutki obecności farmaceutyków w środowisku

Farmaceutyki dostają się do środowiska głównie poprzez transport wodny i dalej rozprzestrzeniają się poprzez łańcuch pokarmowy. Skutki uboczne działania tych substancji nie zostały w pełni zbadane, jednakże istnieją solidne przesłanki o ich niekorzystnym wpływie na ekosystemy wodne, chociaż zakres tych szkód nie został

jeszcze w pełni poznany. Na przestrzeni ostatnich lat powstały publikacje donoszące o szkodliwym wpływie pozostałości farmaceutyków na organizmy żywe [51]. Udowodniono m.in., że ekspozycja na diklofenak powoduje spadek populacji wśród sępów oraz uszkodzenia narządów wewnętrznych pstrąga tęczowego. Pozostałości niesteroidowych leków przeciwzapalnych wykazują długotrwałe działanie ekotoksyczne na biotyczne składniki ekosystemów – stosowanie diklofenaku i ketoprofenu spowodowało wady układu krążenia i anomalie serca u ryb słodkowodnych *Clarias gariepinus* i *Danio rerio*. Ponadto, przyczyniają się one do zmian w ekspresji genów i uszkodzenia DNA oraz powodują zaburzenia endokrynologiczne. Ekspozycja na farmaceutyki może również prowadzić do zmiany dziedziczonych cech i zachowań istot żywych – przykładem może być konwersja samców ryb na samice poprzez rozwój cech żeńskich w wyniku obecności estrogenów w zbiornikach wodnych. Ponadto, obecność środków farmaceutycznych w wodzie pitnej może powodować szkodliwe skutki szczególnie u noworodków, osób starszych oraz osób cierpiących na niewydolność nerek lub wątroby. Występowanie estrogenów w wodzie pitnej może powodować osłabienie płodności u mężczyzn oraz zwiększać zachorowalność na raka piersi i jąder. Obecne w wodzie pitnej leki przeciwnowotworowe mogą przenikać przez barierę krew-płód powodując działanie teratogenne i embriotoksyczne, będąc szczególnie niebezpieczne dla kobiet w ciąży ze względu na ich działanie cytotoksyczne [51]. W innym badaniu Ahmadzadeh i in. [47] stwierdzili, że obecność cyprofloksacyny w wodzie pitnej może powodować nerwowość, mdłości, wymioty, bóle głowy, biegunkę i dreszcze. Wyższe stężenia mogą powodować poważne negatywne skutki, w tym trombocytopenię (małopłytkowość), ostrą niewydolność nerek, zwiększenie aktywności enzymów wątrobowych, eozynofilię oraz leukopenię [47].

Cykl życia farmaceutyków i drogi uwalniania do środowiska

Odkrycie i stosowanie środków farmaceutycznych jest jednym z największych postępów społeczeństwa, prowadzącym do wydłużenia ludzkiego życia i promowania poprawy zdrowia. Niezamierzoną konsekwencją powszechnego stosowania środków farmaceutycznych jest ich nieustanne wprowadzanie do środowiska wodnego [52]. Cykl życia produkowanych farmaceutyków może być uproszczony do trzech głównych faz: (1) rozwój i produkcja, (2) stosowanie, oraz (3) zachowanie się w środowisku. W każdej z tych faz, działania i podmioty są określone w sposób przedstawiony na Rysunku 1.1 [53].



Rysunek 1.1. Cykl życia produktów farmaceutycznych wraz z podmiotami

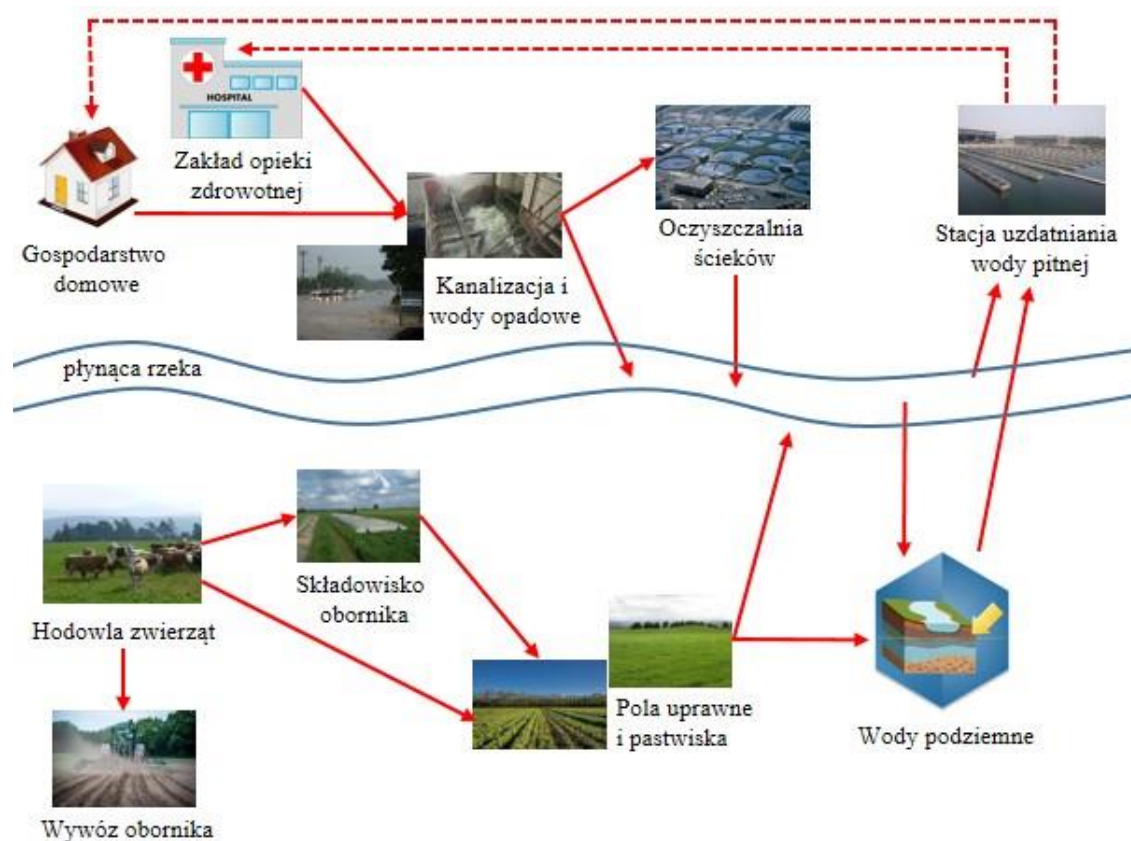
Źródło: Opracowanie własne na podstawie Courtier i in. [53].

Środki farmaceutyczne stosowane u ludzi i zwierząt trafiają do środowiska wodnego różnymi drogami (Rysunek 1.2) [54]. Na częste wykrywanie tych środków w zbiornikach wodnych ma wpływ ich wysoki poziom wydalania z organizmu ludzkiego, który wprowadza je do systemu kanalizacyjnego i w ten sposób trafiają do oczyszczalni ścieków. Ta droga została zidentyfikowana jako główne źródło farmaceutyków w środowisku [55,56]. Ponadto, szpitale oraz producenci leków są uznawane za najważniejsze źródła ciągłego wprowadzania środków farmaceutycznych do środowiska wodnego, a tym samym przyczyniają się do pseudo-trwałego charakteru tychże związków w systemach wodnych [53,57].

1.2. Konieczność monitorowania farmaceutyków obecnych w środowisku

W ostatnich latach zaczęto zwracać większą uwagę na obecność w zbiornikach wodnych "pojawiających się zanieczyszczeń" (z ang. Emerging Contaminants - ECs), które mogą przenikać do ekosystemu i wywierać niekorzystny wpływ na środowisko i zdrowie organizmów żywych. ECs zostały zdefiniowane jako substancje chemiczne, a nawet mikroorganizmy, które tradycyjnie nie są monitorowane w środowisku w przeciwieństwie do klasycznych zanieczyszczeń, niemniej jednak ich długotrwałe ciągle uwalnianie zostało szeroko udokumentowane. Ich trwałość w środowisku może skutkować narażeniem fauny i flory oraz ludzi, jednak wiele z tych zanieczyszczeń nie było wykrywanych do czasu poprawy czułości metod analitycznych [58]. Środki farmaceutyczne, ich metabolity i produkty degradacji, wraz z produktami higieny

osobistej (z ang. personal care products; PCPs) są zaliczane do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych środowiska [51,58].



Rysunek 1.2. Ścieżki przedostawania się do środowiska farmaceutyków stosowanych w medycynie ludzkiej i weterynarii

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Wöhler i in. [54].

Konwencjonalne substancje zanieczyszczające, takie jak metale czy pestycydy, od wielu lat podlegają ścisłej kontroli stosowania i odprowadzania, a większość z nich jest rutynowo monitorowana. Fakt ten zazwyczaj prowadzi do obniżenia ich poziomów w obszarach oddziaływania źródeł zanieczyszczeń. Jednakże, do niedawna ECs nie były brane pod uwagę, a co za tym idzie, ich monitorowanie i negatywny wpływ na środowisko, samodzielnie lub w połączeniu z konwencjonalnymi zanieczyszczeniami, pozostawały w dużej mierze niezauważone. Liczne badania wykazały przenikanie tych zanieczyszczeń do obszarów pozornie wolnych od zanieczyszczeń, powodując w niektórych przypadkach poważne skutki, w tym rozwój opornych populacji bakterii i narażenie na potencjalną akumulację leków w faunie i florze wodnej [58].

Biorąc pod uwagę powyższe, konieczna jest optymalizacja technologii stosowanych obecnie do oczyszczania ścieków i wód powierzchniowych w celu

wyeliminowania z nich pozostałości farmaceutyków. Ponieważ skuteczność biologicznego i fizycznego usuwania tych pozostałości nie jest zbyt wysoka, istnieje potrzeba poszukiwania innych, bardziej skutecznych i efektywnych metod oczyszczania [6,16].

Tabela 1.2. Lista obserwacyjna substancji do celów monitorowania w całej Unii, stanowiąca załącznik do decyzji wykonawczej Komisji (UE) 2022/1307 [60]

Nazwa substancji/grupy substancji	Numer CAS	Numer UE	Orientacyjna metoda analityczna	D* (ng/l)
Sulfametoksazol ¹	723-46-6	211-963-3	SPE – LC-MS-MS	100
Trimetoprym ¹	738-70-5	212-006-2	SPE – LC-MS-MS	100
Wenlafaksyna i O-demetylowenlafaksyna ²	93413-69-5 93413-62-8	618-944-2 700-516-2	SPE – LC-MS-MS	6
<i>Związki azolowe</i>			SPE – LC-MS-MS	
Klotrimazol	23593-75-1	245-764-8		20
Flukonazol	86386-73-4	627-806-0		250
Izamazalil	35554-44-0	252-615-0		800
Ipkonazol	125225-28-7	603-038-1		44
Metkonazol	125116-23-6	603-031-3		29
Mikonazol	22916-47-8	245-324-5		200
Penkonazol	66246-88-6	266-275-6		1 700
Prochloraz	67747-09-5	266-994-5		161
Tebukonazol	107534-96-3	403-640-2		240
Tetrakonazol	112281-77-3	407-760-6		1 900
Dimoksystrobina Azoksystrobina	149961-52-4 131860-33-8	604-712-8 603-524-3	SPE – LC-MS-MS	32 200
Famoksadon	131807-57-3	603-520-1	SPE – LC-MS-MS	8,5
Diflufenikan	83164-33-4	617-446-2	SPE – LC-MS-MS	10

Nazwa substancji/grupy substancji	Numer CAS	Numer UE	Orientacyjna metoda analityczna	D* (ng/l)
Fipronil	120068-37-3	424-610-5	SPE-HPLC-MS-MS	0,77
Klindamycyna	18323-44-9	242-209-1	SPE – LC-MS-MS	44
Ofloksacyna	82419-36-1	680-263-1	SPE – UPLC-MS-MS	26
Metformina i guanylomocznik ³	657-24-9 141-83-3	211-517-8 205-504-6	SPE – LC-MS-MS	156 000 100 000
<i>Środki ochrony przeciwsłonecznej</i>				
Butylometoksy-dibenzoilometan	70356-09-1	274-581-6	SPE – LC-MS-MS/ESI	3 000
Oktokrylen	6197-30-4	228-250-8		266
Benzofenon-3	131-57-7	205-031-5		670

*D – maksymalna dopuszczalna granica wykrywalności lub oznaczalności metody

¹ Sulfametoksazol i trimetoprym analizuje się łącznie w tych samych próbkach, ale zgłasza się je jako stężenia pojedynczych substancji.

² Wenlafaksynę i O-demetylowenlafaksynę analizuje się łącznie w tych samych próbkach, ale zgłasza się je jako stężenia pojedynczych substancji.

³ Metforminę i guanylomocznik analizuje się łącznie w tych samych próbkach, ale zgłasza się je jako stężenia pojedynczych substancji.

Aktualnie antybiotyki są nadużywane w medycynie, a także w produkcji żywności (hodowla zwierząt). Zostało oszacowane, że nawet 90% antybiotyków spożywanych przez zwierzęta jest wydalane, a w konsekwencji uwalniane do środowiska. Dane te zostały przedstawione w raporcie WHO z 2013r., w którym stwierdzono, że całkowita konsumpcja antybiotyków wynosi 200 000 ton rocznie, z czego 80% można przypisać leczeniu weterynaryjnemu. Fakt ten doprowadził do uznania przez Zgromadzenie Ogólne ONZ stosowania antybiotyków w sektorze hodowli zwierząt za jedną z głównych przyczyn wzrostu oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe. Szacuje się, że jeśli nie zostaną podjęte dalsze działania, do 2050 roku na całym świecie będzie umierać rocznie dziesięć milionów ludzi z powodu chorób zakaźnych wywołanych przez wysoce-oporne bakterie [59].

Od niedawna zaczęto podejmować działania dotyczące obecności farmaceutyków, zmierzające do poprawy stanu środowiska. W 2013r. Parlament Europejski zatwierdził Dyrektywę 2013/39/UE, która zmieniła zapisy dyrektyw 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, wprowadzając obowiązek monitorowania w wodach powierzchniowych związków chemicznych z tzw. listy obserwacyjnej [61]. Lista ta dotyczy substancji, w przypadku których dostępne informacje wskazują, że mogą one stanowić ryzyko dla środowiska wodnego UE. Pierwsza lista obserwacyjna substancji została określona w decyzji wykonawczej Komisji (UE) 2015/495 [62]. Zawierała dziesięć substancji lub grup substancji i wskazywała matryce monitorowania, możliwe metody analizy niepowodujące nadmiernych kosztów oraz maksymalne dopuszczalne granice wykrywalności metody. Lista obejmowała następujące farmaceutyki: 17-alfa-etinyloestradiol, 17-beta-estradiol, estron, diklofenak, erytromycynę, klarytromycynę, azytromycynę.

Niniejsza lista obserwacyjna została uaktualniona w 2018 r.; zgodnie z decyzją wykonawczą Komisji (UE) 2018/840 [63] usunięto z niej pięć substancji (w tym jeden farmaceutyk – diklofenak) oraz dodano trzy substancje (metaflumizon, amoksycylinę, cyprofloksacynę) tak, że lista ta zawierała osiem substancji lub grup substancji.

W 2020 roku przeprowadzono kolejną aktualizację listy obserwacyjnej; zgodnie z decyzją wykonawczą Komisji (UE) 2020/1161 [64] na listę wpisano sulfametoksazol, trimetoprym, wenlafaksynę i O-demetylowenlafaksynę.

Zgodnie z art. 8b ust. 2 dyrektywy 2008/105/WE okres ciągłego monitorowania w odniesieniu do każdej poszczególnej substancji na liście obserwacyjnej nie może przekraczać czterech lat. W związku z tym obowiązek monitorowania substancji znajdujących się na liście obserwacyjnej w odniesieniu do trzech substancji lub grup substancji, które znajdowały się na tej liście od 2018 r., a mianowicie metaflumizonu, amoksycyliny i cyprofloksacyny, wygaś w 2022 r. Uzyskane dane z monitorowania zostaną rozważone w kontekście szeregowania substancji, o którym mowa w art. 16 ust. 2 dyrektywy 2000/60/WE.

Na podstawie danych z monitorowania uzyskanych od 2020 r. w odniesieniu do pozostałych sześciu substancji lub grup substancji, a mianowicie sulfametoksazolu, trimetoprymu, wenlafaksyny i jej metabolitu O-demetylowenlafaksyny, grupy dziesięciu związków azolowych (produkty farmaceutyczne: klotrimazol, flukonazol i mikonazol oraz pestycydy: imazalil, ipkonazol, metkonazol, penkonazol, prochloraz, tebukonazol

i tetrakonazol) oraz fungicydów (famoksadon i dimoksystrobina) Komisja stwierdziła, że uzyskano niewystarczające dane wysokiej jakości z monitorowania, i że w związku z tym substancje te lub te grupy substancji powinny pozostać na liście obserwacyjnej.

Została przeprowadzona jeszcze jedna aktualizacja listy obserwacyjnej w 2022 roku, zgodnie z decyzją wykonawczą Komisji (UE) 2022/1307 (Tabela 1.2) [60].

W 2017 roku został także opublikowany Europejski plan działania „Jedno zdrowie” na rzecz zwalczania oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe [65]. Podejście „Jedno zdrowie” odnosi się do problemu oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe u ludzi i zwierząt. „Jedno zdrowie”: to termin stosowany do opisanie zasady, która uznaje, że zdrowie ludzi i zdrowie zwierząt są ze sobą powiązane, oraz że choroby przenoszą się z ludzi na zwierzęta i vice versa. Zatem konieczne jest przeciwdziałanie im u jednych i drugich. Podejście „Jedno zdrowie” obejmuje również środowisko, które jest kolejnym elementem łączącym ludzi i zwierzęta oraz prawdopodobnie stanowi potencjalne źródło nowych mikroorganizmów lekoopornych.

W 2019 roku Komisja Europejska opublikowała „Strategiczne podejście Unii Europejskiej do farmaceutyków w środowisku”. W ramach tego podejścia proponuje się, aby państwa członkowskie opracowały związki, które nie są szkodliwe dla środowiska, promowały ostrożniejsze stosowanie związków farmaceutycznie aktywnych (z ang. pharmaceutically active compounds; PhACs), poprawiły ocenę ryzyka środowiskowego i zarządzanie odpadami, rozszerzyły oceny monitorowania środowiska, znalazły opłacalne metody remediacji w celu przejścia na zarządzanie środowiskiem oparte na gospodarce cyrkulacyjnej i wreszcie określiły dalsze luki w wiedzy, które należy uzupełnić [33].

2. Metody usuwania farmaceutyków

2.1. Wprowadzenie

Istotne jest, aby przed odprowadzeniem ścieków do środowiska usunąć z nich pozostałości farmaceutyków. Znanych jest wiele metod usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Należą do nich m.in.: adsorpcja na różnego typu materiałach (np. na węglach aktywnych [66], nanomateriałach węglowych [67], naturalnych minerałach ilastych [68], zeolitach [69], mezoporowatych materiałach krzemionkowych [70], sieciach metaloorganicznych (MOF) [71]), koagulacja i elektrokoagulacja [72], chlorowanie [73], utlenianie elektrochemiczne [74], biodegradacja [59], procesy zaawansowanego utleniania (ozonowanie [75], procesy Fentona i foto-Fentona [76]), filtracja membranowa, degradacja katalityczna i fotokatalityczna [77], procesy biologiczne oraz inne metody (np. ultradźwiękowe [78], radiacyjne [79]).

2.2. Wybrane metody usuwania zanieczyszczeń

Najczęściej stosowaną metodą do oczyszczania zarówno ścieków komunalnych, jak i ścieków przemysłowych, jest **oczyszczanie z wykorzystaniem osadu czynnego**. Cały proces odbywa się w reaktorze biologicznym, który może składać się z jednego lub kilku modułów. Wiele wydzielonych komór zapewnia różne warunki pracy oraz umożliwia usuwanie węgla, azotu i fosforu. Adsorpcja, absorpcja, flokulacja, reakcje utleniania i redukcji oraz sedymentacja to główne procesy fizyczne i biochemiczne zachodzące z udziałem osadu czynnego. Reakcje biochemiczne zachodzą w reaktorze biologicznym i powodują degradację związków organicznych w ściekach dopływających. Reakcje te są przeprowadzane przez mikroorganizmy zawieszone w cieczy (bakterie, pierwotniaki, wrotki i grzyby), razem tworzące biomasę, która rozwija się i rośnie w miarę zachodzenia tych reakcji. Związki organiczne podlegające biodegradacji to m.in. lipidy, białka i węglowodany, które występują w stężeniach rzędu mg/L, a także niektóre mikrozanieczyszczenia, występujące w stężeniach ng/L lub mg/L. Po upływie czasu wystarczającego na odpowiednie reakcje biochemiczne, zmieszana ciecz jest przenoszona do osadnika, aby umożliwić grawitacyjne oddzielenie zawieszonych ciał stałych (w postaci kłacek) od oczyszczonych ścieków. Część osadzonych ciał stałych jest zwracana do reaktora biologicznego (zwrotny osad czynny) w celu utrzymania pożądanego stężenia biomasy wewnątrz (około 3-4 g/L). Pozostała część jest uważana za odpad (tzw. osad nadmierny) i jest poddawana zagęszczaniu

poprzez usunięcie części frakcji ciekłej. Dzięki procesom stabilizacji, odwadniania, suszenia i spalania, zarówno woda, jak i frakcje organiczne są znacznie zredukowane, a przetworzone substancje stałe (przetworzony lub przefermentowany osad) nadają się do ponownego wykorzystania lub utylizacji [80]. Istnieją przesłanki, że oczyszczanie osadem czynnym jest niewystarczające do usunięcia zanieczyszczeń farmaceutycznych obecnych w ściekach, ze względu na ich skomplikowaną strukturę molekularną, niskie poziomy stężeń i znaczną odporność na biodegradację [81]. Została zbadana skuteczność tej konwencjonalnej metody oczyszczania do usuwania farmaceutyków. Ren i in. [82] badali usuwanie 21 związków przez system oczyszczania z osadem czynnym. Wyniki pokazują, że 14 związków uległo biodegradacji, podczas gdy siedem się jej nie poddało. W związku z tym, metody oczyszczania osadem czynnym nie są skuteczne w całkowitym usuwaniu farmaceutyków ze ścieków [81].

Proces koagulacji jest szeroko stosowany w oczyszczaniu wody i ścieków, ponieważ jest skuteczny w usuwaniu zawieszin ciał stałych, zmętnienia, materii organicznej, oleju i koloru. Proces koagulacji odbywa się głównie poprzez dodanie koagulantu, który pozwala małym cząstkom aglomeratu (nieusuwalnym drobnym cząstkom) tworzyć większe skupiska, które mogą się osadzać. Koagulacja i flokulacja są ze sobą powiązane. Koagulacja jest procesem łączenia się w klastry podczas mieszania z dużą prędkością, podczas gdy flokulacja jest procesem osiadania podczas delikatnego mieszania. Ogólnie rzecz biorąc, cząstki koloidalne stanowiące zanieczyszczenia wód i ścieków są najczęściej cząstkami naładowanymi ujemnie. Koagulacja jest więc procesem chemicznym, który polega na neutralizacji tych cząstek w wodzie i ściekach, podczas gdy flokulacja jest procesem polegającym na tworzeniu się skupisk złożonych ze zneutralizowanych cząstek powstałych podczas procesu koagulacji [81].

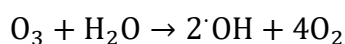
Określenie optymalnych warunków pracy jest kluczowe, ponieważ dodany koagulant jest wykorzystywany do usuwania zanieczyszczeń. Dla różnych koagulantów optymalne warunki będą różne. Dogłębne zrozumienie reakcji między zanieczyszczeniem a koagulantem jest niezbędne do osiągnięcia wysokiej wydajności, a także zmniejszenia kosztów i objętości osadu. Wiele parametrów wpływa na wydajność procesu koagulacji w oczyszczaniu wody i ścieków, a parametry te są zmieniane w celu kontrolowania optymalnych warunków dla uzyskania najwyższej wydajności. Dawka koagulantu, pH, zmętnienie, prędkość i czas mieszania oraz temperatura są głównymi czynnikami operacyjnymi wpływającymi na szybkość koagulacji. Czynniki te znacząco wpływają na skuteczność i wydajność koagulantów w procesach oczyszczania wody

i ścieków [81]. Została potwierdzona wysoka skuteczność tego procesu zastosowanego do usuwania tetracykliny ze ścieków [83,84]. Jednak główną wadą tego procesu jest powstawanie dużych ilości odpadów stałych i osadów po koagulacji [85].

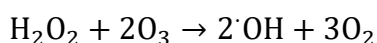
Procesy separacji za pomocą membran, takie jak **ultrafiltracja i nanofiltracja**, są technologiami coraz częściej stosowanymi w aspekcie oczyszczania wody i ścieków. Jednak pojedyncza ultrafiltracja jest często nieskuteczna w usuwaniu większości pojawiających się zanieczyszczeń ze względu na ograniczoną zdolność retencyjną oraz zanieczyszczenie membran ultrafiltracyjnych. Badania wykazały ograniczoną zdolność usuwania konwencjonalnych mikrozanieczyszczeń, takich jak pestycydy i ftalany alkilu, przez membrany nanofiltracyjne i ultrafiltracyjne. Wadą membran nanofiltracyjnych jest to, że ze względu na wielkość porów wymagają dużego zużycia energii, aby osiągnąć dużą różnicę ciśnień w celu wygenerowania wystarczających natężeń przepływu, a wysoka tendencja do zanieczyszczania zwiększa trudności operacyjne i znacznie zawęża ich zastosowanie [81].

Zaawansowane procesy utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes; AOPs) są skuteczne w usuwaniu farmaceutyków, których konwencjonalne metody biologiczne nie są w stanie usunąć. Wśród tych metod można wyróżnić ozonowanie oraz procesy Fentona i foto-Fentona.

Ozonowanie, czyli zastosowanie ozonu cząsteczkowego (O_3) jest metodą często stosowaną do dezynfekcji (bakterie, wirusy, glony i grzyby oraz substancje organiczne) wody i ścieków [86]. Ozon charakteryzuje się wysoką zdolnością do utleniania rodników hydroksylowych ($\cdot OH$) przy wysokich wartościach pH, większą niż w przypadku tradycyjnych utleniaczy, takich jak: nadtlenek wodoru (H_2O_2), nadmanganian, dwutlenek chloru, gazowy chlor, tlen i podchloryn [75]. Ozon w połączeniu z nadtlenkiem wodoru jest stosowany w celu wytworzenia dużej ilości rodników hydroksylowych ($\cdot OH$), które usuwają większość zanieczyszczeń obecnych w wodzie i ściekach [87]. Głównymi czynnikami wpływającymi na proces ozonowania są: pH, wielkość dawki ozonu oraz temperatura, które wpływają na mineralizację zanieczyszczeń. Prosty mechanizm reakcji ozonowania przedstawiają reakcje [86]:



Jeśli O_3 zareaguje z H_2O_2 , ogólna reakcja będzie przebiegać zgodnie z poniższym schematem:



Ozonowanie charakteryzuje się nie tylko wysoką zdolnością do dezynfekcji wód i ścieków, ale także dobrą skutecznością usuwania wielu związków z grupy farmaceutyków. Jednakże obawy związane z potencjalną toksycznością częściowo utlenionych farmaceutyków podczas procesu ozonowania oraz duże zużycie energii podczas wytwarzania ozonu są głównymi przeszkodami dla komercyjnego zastosowania tej metody.

Wśród AOPs, **reakcje typu Fentona** zostały uznane za skuteczne metody wytwarzania rodników hydroksylowych w reakcji pomiędzy solami żelaza a nadtlaniem wodoru [76,88]. Zaletami tych procesów są stosunkowo proste reguły działania, krótki czas reakcji i brak ograniczeń w zakresie transferu masy. Ponadto, procesy Fentona mogą być stosowane jako skuteczna metoda oczyszczania wstępnego, w celu poprawy podatności na biodegradację zanieczyszczeń obecnych w ściekach, szczególnie podczas oczyszczania ścieków zawierających trudne do usunięcia substancje organiczne, takie jak np. farmaceutyki [89].

Homogeniczny proces Fentona jest powszechnie stosowany z uwagi na swoją prostotę, możliwość stosowania konwencjonalnych urządzeń i pracę w warunkach ciśnienia i temperatury otoczenia. Niemniej jednak, ze względu na pewne ograniczenia, takie jak stosowanie wysokich stężeń jonów Fe^{n+} (50–80 ppm) potrzebnych do skutecznego usuwania zanieczyszczeń, które jest znacznie wyższe niż dopuszczalne stężenie w ściekach z oczyszczania wody (ok. 2 ppm) które mogą być odprowadzane do środowiska, wysokie zużycie H_2O_2 i wysokie koszty eksploatacji, nastąpił rozwój heterogenicznego procesu Fentona jako alternatywy [90,91]. Ponadto, homogeniczny proces Fentona posiada jeszcze inne ograniczenia, takie jak wąski zakres pH, w którym można stosować tę metodę oraz powstawanie różnych kompleksów Fe^{3+} podczas zmiany pH roztworu. Homogeniczne procesy oparte na metodzie Fentona przebiegają optymalnie w warunkach kwasowych, dlatego też dalsza neutralizacja i wynikające z niej wytrącanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jako osadu wymaga przeprowadzenia dodatkowego postępowania. Kolejnym ograniczeniem stosowania homogenicznego procesu Fentona jest kompleksowanie jonów żelaza przez substancje obecne w ściekach rzeczywistych, takie jak EDTA, lub wytwarzanie produktów ubocznych, takich jak kwas szczawiowy [76]. Ponadto, w homogenicznym procesie Fentona może nastąpić dezaktywacja katalizatora poprzez czynniki kompleksujące żelazo, takie jak aniony fosforanowe [89].

Zastosowanie **heterogenicznego procesu Fentona** daje liczne korzyści w porównaniu do homogenicznej reakcji Fentona. Heterogeniczne reakcje Fentona mają

na celu rozszerzenie zakresu pH w którym można prowadzić proces oraz zmniejszenie problemów związanych z wydzielaniem dużych ilości żelaza po zakończeniu procesu. Przykładem prostego heterogenicznego katalizatora Fentona jest magnetyt (Fe_3O_4), który można w prosty sposób usunąć z roztworu z uwagi na jego magnetyczne właściwości. Dlatego też wiele badań koncentruje się na opracowywaniu stabilnych, heterogenicznych katalizatorów w celu zminimalizowania zjawiska wymywania, przy jednoczesnym zwiększeniu aktywności katalitycznej i długoterminowej stabilności. Poprawa heterogenicznej aktywności katalitycznej nie tylko zwiększa możliwość przeprowadzenia procesu w celu oczyszczenia ścieków, ale także eliminuje potrzebę wstępnego dostosowania pH roztworu lub jego neutralizacji po zakończeniu procesu. Jednakże obecność niewielkiej ilości żelaza na powierzchni katalizatorów heterogenicznych powoduje spowolnienie kinetyki reakcji w porównaniu z homogenicznym procesem Fentona [92]. W związku z tym potencjalne ograniczenia dotyczące przenoszenia masy mają wpływ na szybkość reakcji. W heterogenicznym procesie Fentona należy wziąć pod uwagę właściwości katalizatora, takie jak powierzchnia, objętość porów, gęstość, porowatość, wielkość i rozkład porów. Powierzchnię katalizatora można zatem zaprojektować lub zmodyfikować w celu uzyskania wyższej wydajności katalitycznej, takiej jak aktywność, selektywność i stabilność. W heterogenicznych procesach Fentona jony żelaza mogą być wymywane z powierzchni katalizatora podczas reakcji. Zjawisko to nie tylko powoduje spadek aktywności z upływem czasu, ale także wytwarza wtórne zanieczyszczenia jonami metali [89].

Fotokataliza to reakcja, w której obecność katalizatora przyspiesza fotoreakcję. Główną zaletą reakcji fotokatalizy jest brak konieczności stosowania temperatury, ciśnienia lub czynników chemicznych, takich jak nadtlenek wodoru. Metoda ta jest jednak kosztowna. Tlenek tytanu jest najczęściej badanym katalizatorem reakcji fotokatalizy ze względu na jego stabilność biologiczną i chemiczną oraz niższy koszt w porównaniu z wysoce fotoaktywnymi materiałami półprzewodnikowymi. Tlenek tytanu może być używany wielokrotnie bez utraty aktywności fotokatalizatora. Niemniej jednak, oddzielenie tlenku tytanu od matrycy reakcyjnej jest skomplikowane. Ponadto, transformacja materii organicznej jest niekompletna i powstają produkty uboczne, czasami o wyższej toksyczności niż związki macierzyste.

Techniki adsorpcyjne są uważane za najbardziej odpowiednie do usuwania ECs z wody i ścieków, ponieważ charakteryzują się doskonałą wydajnością usuwania (do 99,9%), minimalnym zużyciem energii i wysoką opłacalnością w porównaniu z innymi

metodami. Wybór odpowiedniego adsorbentu jest krytycznym parametrem zapewniającym opłacalność stosowania procesu adsorpcji [93,94]. Na wydajność procesu adsorpcji wpływają: właściwości adsorbentu, adsorbentu i warunki procesu. Wielkość adsorpcji głównie zależy od właściwości fizykochemicznych mikrozanieczyszczeń, rodzaju użytego adsorbentu, jego powierzchni właściwej, porowatości i średnicy porów, oraz warunków środowiskowych [95]. Procesy adsorpcji na powierzchniach adsorbentów są często stosowane do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze skażonych strumieni ścieków, chociaż ich zastosowanie do usuwania antybiotyków zostało do tej pory odnotowane tylko dla około 30 związków [66].

Do najczęściej stosowanych adsorbentów do usuwania ECs ze ścieków należą: węgiel aktywny, zeolity, nanomateriały węglowe, mezoporowata krzemionka oraz adsorbenty organiczne [94].

2.3. Procesy adsorpcji i wykorzystywane adsorbenty

Adsorpcja jest procesem związanym z przenoszeniem masy, który polega na gromadzeniu się substancji na styku dwóch faz, takich jak ciecz-ciecz, gaz-ciecz, gaz-ciało stałe, ciecz-ciało stałe. Substancja adsorbowana jest adsorbatem, a materiał adsorbujący nazywany jest adsorbentem. Jeżeli interakcja pomiędzy powierzchnią ciała stałego a adsorbowanymi cząsteczkami ma charakter fizyczny, proces ten nazywany jest *fizysorpcją*. W tym przypadku oddziaływania przyciągające są siłami van der Waalsa, a ponieważ są one słabe, proces jest odwracalny. Z drugiej strony, jeśli siły przyciągania pomiędzy adsorbowanymi cząsteczkami a powierzchnią ciała stałego wynikają z wiązania chemicznego, proces adsorpcji nazywany jest *chemisorpcją*. W przeciwieństwie do fizysorpcji, chemisorpcja występuje tylko w postaci monowarstwy, a ponadto trudno jest usunąć substancje chemisorbowane z powierzchni ciała stałego ze względu na działanie silniejszych sił. W sprzyjających warunkach oba procesy mogą zachodzić jednocześnie lub na przemian [96].

W układzie ciało stałe-ciecz adsorpcja skutkuje usunięciem substancji rozpuszczonych z roztworu i ich akumulacją na powierzchni ciała stałego. Pozostała w roztworze substancja rozpuszczona osiąga stan równowagi dynamicznej z substancją zaadsorbowaną na adsorbencie.

Ilość adsorbentu, która może zostać zaadsorbowana przez adsorbent, w funkcji temperatury i stężenia adsorbentu, można opisać za pomocą izotermy adsorpcji, zgodnie z ogólnym wzorem:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m$$

gdzie q_t (mg/g) to ilość adsorbentu na jednostkę masy adsorbentu w czasie t , C_0 i C_t [mg/L] jest odpowiednio stężeniem początkowym adsorbentu i po czasie t , V jest objętością roztworu [L], a m jest masą adsorbentu [g] [96].

Idealny adsorbent powinien posiadać takie cechy jak: wysoka zdolność adsorpcyjna względem pożądanych składników, łatwa procedura wytwarzania, niskie koszty produkcji. Skuteczne usuwanie mikrozanieczyszczeń poprzez adsorpcję zależy od powierzchni adsorbentu, jego porowatości i interakcji między adsorbentem a usuwanymi cząsteczkami. Co więcej, wydajność adsorbentu zależy również od jego rozkładu wielkości porów i składu chemicznego powierzchni, zwłaszcza jeśli zachodzi chemisorpcja. Wybierając adsorbent do konkretnego zastosowania, należy przede wszystkim brać pod uwagę właściwości fizykochemiczne usuwanych substancji. Idealny adsorbent powinien umożliwiać separację pożądanych związków, a następnie szybko i skuteczną regenerację adsorbentu dzięki wydajnemu procesowi desorpcji [93].

Chociaż adsorpcja jest dobrze poznany proces, w ostatnich dziesięcioleciach nie przeprowadzono zbyt wielu badań na temat jej wykorzystania do usuwania farmaceutyków. Do najczęściej raportowanych adsorbentów do usuwania farmaceutyków należą: węgiel aktywny, nanorurki węglowe, bentonit, żywice jonowymienne i biowęgle [66].

2.3.1. Węgle aktywne

Węgle aktywne (z ang. activated carbons; ACs) są powszechnie stosowane do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków na skalę przemysłową, a od pewnego czasu znalazły także zastosowanie w usuwaniu farmaceutyków ze ścieków. ACs mogą być produkowane m.in. z takich źródeł biomasy jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, łupiny orzechów kokosowych, drewno, bambus, trociny orzechowe, pestki wiśni, łupiny ryżu, pestki brzoskwiń, odpady kawowe, ziemniaki, łupiny migdałów, łupiny orzechów arachidowych, słoma kukurydziana i ryżowa [97,98]. Właściwości fizyczne i chemiczne węgli aktywnych zależą od ich materiałów prekursorowych i metod przygotowania [98]. Wysoka zdolność adsorpcji, wysoki stopień mikroporowatości, duża powierzchnia właściwa (między 1000 a 3000 m²/g) i wysokie pojemności adsorpcyjne są

kluczowymi cechami ACs (zarówno w postaci granulowanej, jak i sproszkowanej), które sprawiają, że węgle aktywne są odpowiednimi adsorbentami do usuwania zanieczyszczeń organicznych [99]. Jednakże, główną wadą ACs są wysokie koszty produkcji (do czego przyczyniają się w dużym stopniu stosowane prekursory) i regeneracji oraz fakt, że adsorpcja farmaceutyków na ich powierzchni jest znacząco uzależniona od morfologii powierzchni AC i jej funkcjonalności [100]. Ponadto, dość często konieczna jest wstępna obróbka AC przed rozpoczęciem pracy w celu poprawy jego wydajności adsorpcyjnej [93].

Ostatnie studia na temat użycia AC do usuwania antybiotyków pokazały, że AC lub modyfikowany AC potencjalnie może eliminować znaczne ilości różnych antybiotyków ze skutecznością od 74% do nawet 100%. Podczas procesu adsorpcji nitroimidazoli na AC stwierdzono, że pH medium i stężenie elektrolitu nie wpływa na proces adsorpcji. Stosując węgle aktywne uzyskano 90% wydajność usuwania nitroimidazoli i trimetoprimu, co pokazano w Tabeli 2.1 [66]. Chociaż węgiel aktywny wykazał się efektywnością w usuwaniu wielu farmaceutyków, zwłaszcza o właściwościach hydrofobowych, to jednak zaobserwowano jego niską skuteczność w usuwaniu farmaceutyków hydrofilowych lub naładowanych elektrycznie [101].

2.3.2. Biowęgle

Wzrasta zainteresowanie sorbentami alternatywnymi dla AC ze względu na konieczność znalezienia nowych, tańszych, a wciąż efektywnych adsorbentów, otrzymywanych z produktów ubocznych czy materiałów odpadowych, pochodzących z procesów przemysłowych i rolniczych. Surowe materiały do produkcji biowęgla (z ang. biochars; BCs) mogą być otrzymane z biomasy rolniczej i odpadów stałych, co wiąże się z niewielkimi kosztami. BCs można otrzymać różnymi metodami. Wykazują one wiele ciekawych właściwości, takich jak: niskie koszty produkcji, wysoce porowata struktura, wysoka wydajność usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych. Dla przykładu, BC zazwyczaj jest otrzymywany w wyniku powolnej lub szybkiej pirolizy, w zakresie temperatur 300-1000°C w obecności niewielkiej ilości tlenu ($\leq 2\%$) lub w warunkach beztlenowych. Tego typu procesy prowadzą do przekształcenia biomasy w materiały o dużej powierzchni, posiadające strukturę porowatą. Ponadto, wzbogacenie powierzchni materiału grupami funkcyjnymi może sprawić, że BC będzie świetnym adsorbentem do usuwania farmaceutyków z systemów wodnych. BC posiada strukturę porowatą podobną do AC, dlatego też może

działać jako wydajny sorbent do usuwania różnych zanieczyszczeń z wód i ścieków. BC można wyprodukować niższym kosztem niż AC, ale może być wymagane użycie wyższej temperatury podczas procesu syntezy oraz czynnika aktywującego. W wielu przypadkach BC nie wymaga przeprowadzenia dodatkowego procesu aktywacji do usuwania antybiotyków, jak to jest w przypadku AC, jednakże niektórzy badacze przeprowadzali aktywację materiału BC z użyciem różnych materiałów aktywujących. Istnieje hipoteza, że aktywacja i płukanie BC za pomocą strumienia azotu może zwiększyć zdolności sorpcyjne tego materiału. Tym samym, całkowity koszt produkcji BC jest znacząco niższy niż w przypadku AC, co udowodniono w literaturze [66].

Wielkość sorpcji antybiotyków na BC może się znacznie różnić w zależności od właściwości antybiotyków oraz właściwości samego materiału sorpcyjnego. Ponadto, BC wykazywały podobną, a w niektórych przypadkach lepszą wydajność sorpcji niż komercyjnie dostępne AC, co udowodniono w kilku badaniach [102–105]. BC może działać jako adsorbent do usuwania antybiotyków, wykazujący wysoki stopień usuwania (nawet do 100%) zależnie od klasy antybiotyku. W badaniach nad adsorpcyjnym usuwaniem sulfonamidów (sulfametoksazolu i sulfapirydyny) na BC (Tabela 2.1) stwierdzono, że biowęgiel z drewna sosnowego, które zostało przygotowane w różnych warunkach termochemicznych, wykazywało silną zdolność adsorpcji. W dodatku, uzyskano wysoką efektywność usuwania (do 100%) dla antybiotyków florfenikolu i ceftiofuru na BC otrzymanym z drewna sosnowego, co pokazuje potencjał BC, jako efektywnego adsorbentu do usuwania antybiotyków ze ścieków i innych skażonych odcieków [66].

2.3.3. Minerale ilaste

Minerały ilaste są uwodnionymi glinokrzemianami i składają się z dwóch podstawowych elementów strukturalnych: czworościanu krzemowo-tlenowego (Si_2O_5)²⁻ i ośmiościanu glinowego. Minerale ilaste są klasą adsorbentów badanych jako potencjalne do adsorpcji farmaceutyków [98]. Są często stosowane jako adsorbenty ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą i wysoką zdolność wymiany kationów [68]. Są one również nietoksyczne i mają zdolność do sorbowania różnego rodzaju cząsteczek. Minerale ilaste są około 20-krotnie tańsze niż komercyjny węgiel aktywny. Mineral ilasty palygorskit był badany pod kątem adsorpcji amitryptyliny, trójpierścieniowego leku przeciwdepresyjnego. W tym przypadku uzyskana pojemność adsorpcyjna wynosiła 0,168 mmol/g przy pH 6-7 [98].

2.3.4. Żywice jonowymienne

Żywice jonowymienne są powszechnie stosowane w procesach uzdatniania wody, w tym do usuwania farmaceutyków z wody. Mechanizm usuwania farmaceutyków za pomocą żywic jonowymiennych polega na wymianie jonów między żywicą a wodą, co prowadzi do adsorpcji docelowych związków farmaceutycznych. Ogólnie rzecz biorąc stwierdzono, że żywice jonowymienne mogą usuwać antybiotyki z roztworów wodnych i ścieków z wydajnością do 90%. Jak pokazano w Tabeli 2.1, wydajność usuwania tetracyklin i sulfonamidów z wykorzystaniem jonowymieniacza wynosiła odpowiednio >80% i ~90%. W innych badaniach wykazano skuteczność usuwania sulfametazyny na poziomie 100%. Jednakże, w przypadku usuwania pochodnych chinoksaliny (karbadoksu) i sulfonamidów (sulfachloropyridazyny, sulfadimetoksyny, sulfamerazyny i sulfatiazolu) z wykorzystaniem żywic jonowymiennych stwierdzono, że wymiana jonowa nie jest odpowiednią metodą. Usuwanie mieszaniny sulfametoksazolu i sulfametazyny z użyciem silnej żywicy anionowej zakończyło się powodzeniem, z większą wydajnością adsorpcji sulfametoksazolu. Wymieniacze jonowe mogą zatem usuwać znaczne ilości niektórych antybiotyków ze ścieków. Istnieje jednak szereg problemów związanych z tego typu materiałami, m.in. pojawianie się zanieczyszczeń i potencjalna nieodwracalna adsorpcja substancji [66].

2.3.5. Polimery z nadrukiem molekularnym

Usuwanie mikrozanieczyszczeń można również przeprowadzić poprzez zastosowanie materiałów zaprojektowanych specjalnie dla danego związku. Taki cel można osiągnąć stosując polimery z nadrukiem molekularnym (z ang. molecularly imprinted polymers; MIP). MIP wykazują szczególną cechę wśród dostępnych adsorbentów, którą jest dostosowanie ich struktury do specyficznego usuwania docelowych związków. MIP można najlepiej opisać jako syntetyczne analogi biologicznego układu przeciwciała - antygen. Na tej podstawie można stwierdzić, że MIP mogą być wytwarzane dla prawie każdej cząsteczki docelowej. Niestety, ich szersze zastosowanie jest nadal ograniczone przez koszty produkcji [93].

Gornik i in. [106] badali efektywność polimerów imprintowanych wolną formą zasadową sertraliny (SER) podczas usuwania selektywnych inhibitorów wychwytu zwrotnego serotoniny. Spośród kilkunastu polimerów molekularnie nadrukowanych testowanych w tej pracy, autorzy wybrali trzy adsorbenty najbardziej obiecujących

materiałów do dalszych zastosowań (MIP5, MIP9 i MIP13). Ponadto wykazano lepsze właściwości adsorpcyjne polimerów imprintowanych molekularnie w porównaniu do polimerów bez nadruku molekularnego [93].

2.3.6. Sieci metaloorganiczne

Sieci metaloorganiczne (Metalorganic Frameworks; MOFs) są stosunkowo nową klasą materiałów funkcjonalizowanych z możliwością regulacji właściwości teksturalnych. MOF-y cieszą się naukowym zainteresowaniem w zastosowaniach adsorpcyjnych ze względu na ich trwałą porowatość, dużą powierzchnię, możliwość kontroli rozmiaru lub kształtu porów zarówno w domenach mikroporowatych jak i mezoporowatych oraz synergiczne działanie zarówno organicznych, jak i nieorganicznych fragmentów. Tak niezwykle właściwości adsorpcyjne umożliwiły wykorzystanie MOF-ów do przechowywania i magazynowania gazów (wodoru, metanu, dwutlenku węgla, i innych), katalizy heterogenicznej oraz obrazowania i wykrywania biomedycznego [94].

MOF-y, znane również jako polimery koordynacyjne, są klasą wysoko uporządkowanych, porowatych, krystalicznych materiałów hybrydowych, złożonych z klastrów metali i wielofunkcyjnych łączników organicznych (tzw. linkerów). Dla naukowców zajmujących się rozwojem adsorbentów nowej generacji MOF-y są atrakcyjne ze względu na ich zróżnicowany charakter i wyjątkowe właściwości. Postęp w tej dziedzinie sprawił, że MOF-y stały się funkcjonalnym materiałem o możliwych do wykorzystania cechach, takich jak: krystaliczna struktura, przestrajalna ultra wysoka porowatość, wszechstronna funkcjonalność, zmienność struktury, duża powierzchnia i objętość porów, jednolita wielkość porów, specyficzne miejsca oddziaływania dla wybranego adsorbentu, doskonałe właściwości optoelektroniczne oraz wysoka stabilność termiczna i mechaniczna. Dzięki tym wyjątkowym właściwościom strukturalnym MOF-y znalazły różnorodne zastosowania przemysłowe i technologiczne w różnych dziedzinach, m.in. w adsorpcji, separacji, sensoryce, katalizie, a także w niektórych nowych technologiach, np. w dostarczaniu leków, fotokatalizie i biokatalizie [94].

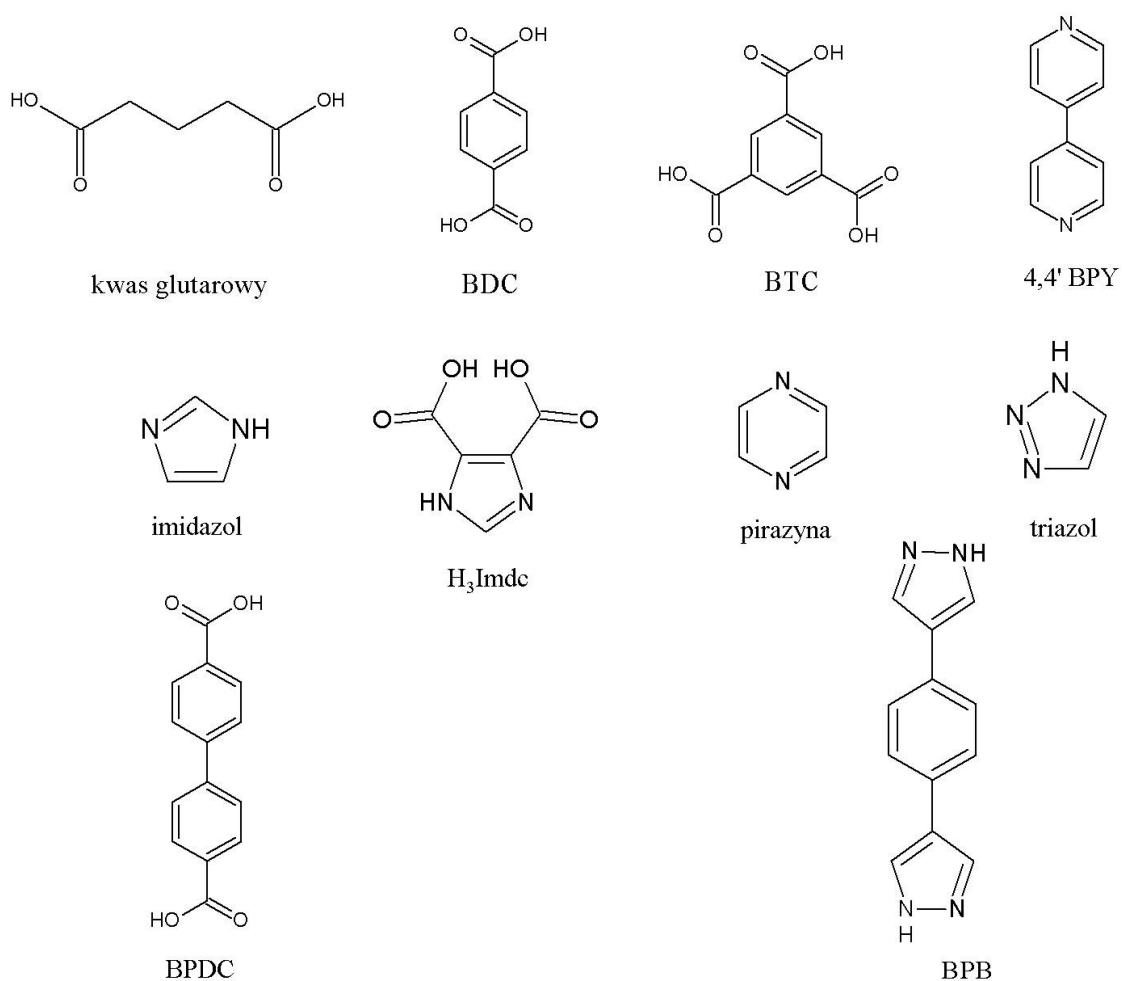
Opracowanie odpowiednich metod syntezy do przygotowania MOF-ów jest konieczne do ich zaawansowanego zastosowania jako sorbentów w środowisku wodnym. W tym kontekście projektowanie MOF-ów należy rozpocząć od wyboru jonów metali (w stabilnych stanach utlenienia) lub klastrów polimetalicznych, a także linkerów (neutralnych lub naładowanych cząsteczek) (Rysunek 2.1). Następnie tworzy się

wzajemnie połączone sieci. Różne rozmieszczenie jednostek metali i łączników organicznych daje możliwość kształtowania struktury MOF-ów o różnej topologii i wymiarach. MOF-y mogą być konstruowane w różnych geometriach molekularnych, takich jak: liniowa, w kształcie litery T lub Y, kwadratowo-płaszczyznowa, kwadratowo-piramidalna, ośmiościenna, trygonalno-bipiramidalna, trygonalno-pryzmatyczna i pięciokątna bipiramidalna, w zależności od liczby koordynacyjnej metalu znajdującego się w centrum. Aby ustabilizować MOF-y w środowisku wodnym, jego struktura może być wzmocniona grupami hydrofobowymi, na przykład grupami fluorowymi, alkoholowymi, alkilowymi lub aryłowymi [94].

Wielkość i kształt porów może być dostosowany poprzez odpowiedni dobór łącznika organicznego (linkera) i jego połączenie z węzłami metali. Ponadto, strukturalne i postsyntetyczne modyfikacje in-situ MOF-ów są użyteczne dla osiągnięcia wyjątkowych właściwości materiału bez wpływu na topologię sieci [107]. Możliwość dostosowania struktury i właściwości MOF-ów poprzez przemyślany dobór metali i łączników organicznych jest jedną z kluczowych zalet MOF-ów w porównaniu z ich organicznymi i nieorganicznymi odpowiednikami. Dzięki temu MOF-y mogą być projektowane z uwzględnieniem specyfikacji celu. Ostatecznie, rozmiar porów, morfologia i środowisko chemiczne regulują interakcje pomiędzy MOF-ami i adsorbatami. Dzięki dużej powierzchni, dostępności aktywnych grup funkcyjnych i stabilnej topologii sieci, MOF-y są bardziej efektywne i zaawansowane niż konwencjonalne adsorbenty, takie jak zeolity, krzemionka i węglowe ciała stałe. Trwałe pory obecne w sieci krystalicznej zapewniają przestrzeń dla cząsteczek gości, a uwięzienie obcych cząsteczek w porach zależy od cech strukturalnych MOF-u [94].

Rodzina MOF-ów opartych na kobaltie (ZIF-67) oraz cyrkonie (UiO-66) jest stabilna w środowisku wodnym. UiO-66 jest jednym z najbardziej stabilnych MOF-ów, który znalazł zastosowanie w różnych procesach oczyszczania ścieków. Wytrzymałość UiO-66 sprawia, że jest to odpowiedni materiał do adsorpcji kationowych i anionowych związków. W wyżej wymienionych badaniach nacisk kładziono głównie na dobrze znany mechanizm adsorpcji, m.in. na oddziaływania elektrostatyczne, wiązania wodorowe i oddziaływania π - π . Mniejszą uwagę poświęca się defektom strukturalnym UiO-66, wpływającym na jego hydrofobowość. Odpowiedni dobór warunków syntezy i procesów aktywacji powoduje, że UiO-66 jest wolny od defektów, ze względu na brak w jego strukturze nieprzereagowanych linkerów w postaci kwasu benzenodikarboksylowego. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że UiO-66 jest lepszy od

innych MOF-ów i wcześniej badanych adsorbentów do usuwania toksycznego antybiotyku sulfonamidowego, sulfachloropirydazy (SCP) [77].



Rysunek 2.1. Struktury ligandów powszechnie używanych do syntezy MOF-ów; BDC – kwas 1,4-benzenodikarboksylowy; BTC – kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy; BPY – 4,4'-bipirydyna; H3Imdc – kwas 4,5-imidazolodikarboksylowy; BPDC – kwas bifenyłodikarboksylowy; BPB – 1,4-bis(4'-pirazolyl)benzen [94]

HKUST-1, MOF oparty na miedzi, jest uważany za jeden z termodynamicznie stabilnych MOF-ów. Jest to jeden z najczęściej badanych MOF-ów ze względu na łatwość syntezy, dużą powierzchnię i dużą objętość porów [108]. Kolejnym z najczęściej badanych MOF-ów jest ZIF-8, który wykazuje duży potencjał w wielu różnych dziedzinach, w tym w katalizie, magazynowaniu energii, separacji gazów i sensoryce. Unikalna struktura porów ZIF-8 i dobra stabilność w wodzie sprawia, że ZIF-8 jest wysoce odpowiednim materiałem adsorbującym do uzdatniania wody [109].

2.3.7. Zeolity

Pierwsza wzmianka o zeolitach pochodzi z 1756 roku. Axel Fredrik Cronstedta zauważył, że podczas intensywnego ogrzewania wytwarza się ogromna ilość pary z wody, która była wcześniej zaadsorbowana przez minerał. Na podstawie tej właściwości nazwał ten minerał zeolitem, z greckiego ζέω (zéō), co oznacza „wrzeć” oraz λίθος (lithos), co oznacza „kamień” [110].

Zeolity są uznawane za adsorbenty konkurencyjne pod względem ceny, selektywności i skuteczności adsorpcji [111]. Są krystalicznymi, uwodnionymi glinokrzemianami o trójwymiarowym, uporządkowanym szkielecie, składającym się z SiO_4 i AlO_4^- , które są ze sobą połączone atomami tlenu w narożach tetraedru. Wyróżnia się zeolity naturalne i syntetyczne. W grupie zeolitów naturalnych zdefiniowano około 100 różnych struktur mineralnych, jednak tylko kilka z nich występuje w złożach dostępnych do wydobycia i przetwarzania (klinoptilolit, filipsyt, chabazyt, mordenit). W przypadku zeolitów syntetycznych, do tej pory uzyskano ponad 200 typów szkieletów.

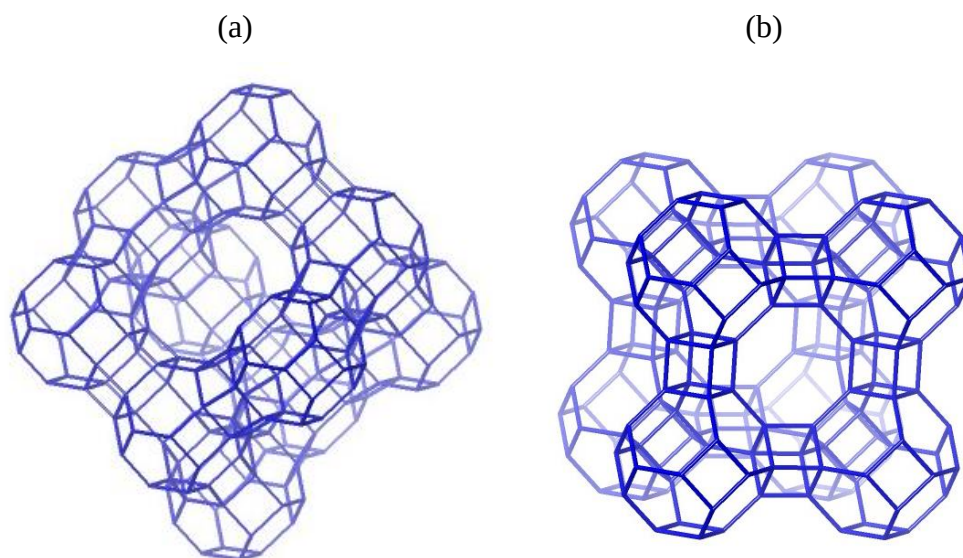
Trójwymiarowa struktura, składająca się z kanałów i klatek o wymiarach w skali nanometrycznej sprawia, że materiały te charakteryzują się wysoką porowatością i dużą powierzchnią właściwą [111]. Zeolity składają się głównie z glinu, tlenu i metali [110]. Zeolity działają tak jak sita molekularne. Pory, a dokładniej miejsca aktywne w obrębie porów, przepuszczają wyłącznie pasujące do nich cząsteczki, dzięki czemu substancje o zbyt dużej średnicy, aby mogły przejść są skutecznie „przesiewane” [69].

Zeolity syntetyczne można uzyskać z odczynników chemicznych (krzemianu sodu i glinianu sodu), a także z niektórych odpadów przemysłowych takich jak np., popiół lotny). Przykładami zeolitów syntetycznych są m.in. sodalit, zeolit A (Na, Ca, K), zeolit X (Na, K, Ba), zeolit Y (Na, Ca, NH_4), zeolit L (Na, H), zeolit MOR (H, Na), ZSM-5, zeolit W (K) oraz zeolit F (K). Na Rysunku 2.2 przedstawiono struktury dwóch zeolitów, które będą wykorzystywane w dalszej części niniejszej pracy.

Różnica strukturalna między sodalitem, zeolitem Na-A i zeolitem Y jest określona liczbą pierścieni elementarnych (klatek sodalitowych), które są połączone ze sobą przez 6, 8 albo 12 pierścieni elementarnych. Liczne badania wykazały, że skład chemiczny mieszaniny reakcyjnej jest ważnym czynnikiem wpływającym na specyficzne właściwości zeolitu. Z chemicznego punktu widzenia, każda struktura zeolitowa wyróżnia się określonym stosunkiem Si/Al. Przykładowo, zeolit Na-A tworzy się, gdy stosunek Si/Al mieści się w zakresie od 0,94 do 1,05, a zeolit X i Y, gdy mieści się

w zakresie od 1 do 3. Struktura, morfologia i rozkład wielkości cząstek kryształów mają istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne, wpływając tym samym na wykorzystanie zeolitu [112]. Zeolity o niskiej zawartości krzemionki, o stosunku Si/Al mniejszym niż 2 charakteryzują się doskonałą zdolnością wymiany jonów. W dziedzinie uzdatniania wody zeolity o niskiej zawartości krzemionki mogą być zatem stosowane do zmiękczenia, usuwania amoniaku oraz usuwania metali ciężkich, np. cynku, niklu, miedzi oraz kadmu. Zeolity wysokokrzemionkowe o stosunku Si/Al wynoszącym do kilku tysięcy są wytwarzane przemysłowo, poprzez zastąpienie części glinu krzemionką. Hydrofobowość tych zeolitów zapewnia korzystne właściwości dla adsorpcji zanieczyszczeń mikroorganicznych z roztworów wodnych. Przeprowadzone testy laboratoryjne udowodniły, że sproszkowane zeolity o wysokiej zawartości krzemionki są skutecznymi adsorbentami do usuwania farmaceutyków z roztworów wodnych [113].

Zeolit Y ma krystaliczną mikroporową strukturę z typową wielkością porów wynoszącą 0.74 nm. Mikroporowatość zeolitu Y odgrywa ważną rolę w jego selektywności kształtu. Zeolit Y może być syntezowany z różnych surowców, m.in. z czystych odczynników chemicznych i kaolinu. Ponadto popiół z odpadów rolniczych może być obiecującym i tanim źródłem SiO_2 do produkcji zeolitów, co może przyczynić się do obniżenia kosztów i poprawy efektywności ich produkcji. Ponadto, spalanie tych odpadów w celu wytworzenia popiołu jest ekonomicznym i ekologicznym sposobem ich usuwania [111].



Rysunek 2.2. Struktury zeolitów z grupy faujazytu (a) i Linde A (b) (<https://www.iza-structure.org/databases/>)

Zgodnie z normą europejską EN 450-1, popiół lotny jest drobnoziarnistym, sypkim materiałem, który składa się głównie z kulistych cząstek szkła glinokrzemianowego, powstałych w wyniku spalania węgla. Jest to substancja nieorganiczna, wieloskładnikowa, niejednorodna i w dużym stopniu amorficzna. Skład chemiczny popiołu lotnego zależy od rodzaju spalanego węgla, jak również od warunków procesu spalania [114]. Mimo że w 2014 i 2015 roku, po raz pierwszy od 1990 roku zaobserwowano spadek światowej produkcji węgla, uważa się, że węgiel, odpowiadający za 40% światowej podaży energii elektrycznej, nadal będzie odgrywał kluczową rolę jako surowiec energetyczny w skali globalnej [115]. W związku z tym można spodziewać się ciągłej produkcji popiołu lotnego. W latach 2009-2011 około 53% produkowanego na świecie popiołu lotnego wykorzystywano w innych procesach gospodarczych, a pozostałą część kierowano na składowiska odpadów. W związku z tym uzasadnione jest poszukiwanie alternatywnych metod efektywnego wykorzystania popiołu lotnego [114].

Główne zastosowanie popiołu lotnego ogranicza się do materiałów budowlanych, podczas gdy niektóre konwencjonalne zastosowania obejmują jego wykorzystanie jako materiału wypełniającego do rekultywacji nisko położonych terenów, wypełniania kopalni, budowy dróg, przemysłu ceramicznego, itp. [116].

Kolejnym zastosowaniem popiołu lotnego jest jego konwersja w materiały zeolitowe. Popioły lotne składają się głównie z krzemu i glinu, które są głównymi składnikami budującymi zeolity. Różna zawartość Si i Al w minerałach glinokrzemianowych umożliwia uzyskanie zeolitów o różnym składzie fazowym w zależności od rodzaju popiołu lotnego, zastosowanej procedury syntezy, czasu, temperatury, stosunku fazy stałej do ciekłej, rodzaju zasady i jej stężenia [117].

Niewątpliwą zaletą stosowania popiołu lotnego do syntezy zeolitów jest zmniejszenie ilości popiołu składowanego na wysypiskach, co jest zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju. Istnieje wiele metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych. Należą do nich:

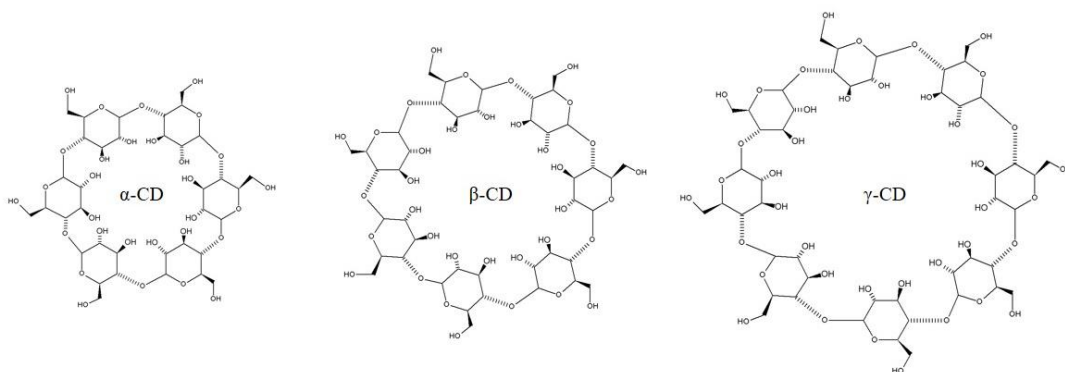
- metoda hydrotermalna [118,119],
- metoda fuzji [120],
- metoda stopionych soli [121],
- metoda wspomagana mikrofalami [122].

Niewątpliwie najbardziej dyskutowana jest metoda hydrotermalna, ze względu na jej względną prostotę i niskie zużycie energii w stosunku do szerokiego zakresu

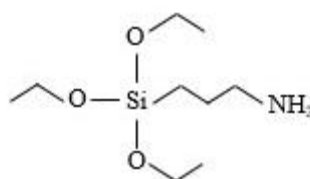
możliwych do uzyskania produktów [123]. Badania literaturowe wskazują, że w wyniku składowania popiołu lotnego na składowiskach odpadów substancje łatwo ulegające wypłukiwaniu, osadzające się podczas chłodzenia na cząsteczkach popiołu są wymywane, co negatywnie wpływa na środowisko [114].

Zeolity mają bardzo regularną, mikroporowatą strukturę. Sieć zeolitowa składa się z wymiennych kationów metali (zwykle Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) oraz wody. Zeolity są powszechnie stosowane jako adsorbenty, ponieważ mają dość dużą powierzchnię właściwą, są stosunkowo tanie i łatwe do otrzymania. Adsorpcja na zeolitach znacznie różni się od adsorpcji na innych materiałach, np. na żelu krzemionkowym lub węglu aktywnym, które mają szeroki rozkład wielkości porów, a ich wielkość mieści się w obrębie 10 nm. W celu poprawy właściwości zeolitów, takich jak pojemność sorpcyjna, zwiększona wytrzymałość mechaniczna i odporność na działanie chemikaliów, stosuje się różne metody modyfikacji, zarówno fizycznej, jak i chemicznej. Do procesu modyfikacji zeolitów wykorzystywane są czwartorzędowe sole amoniowe [124,125], chitozan [20] lub pierwiastki nieorganiczne, takie jak lantan [126]. Czwartorzędowe sole amoniowe są uważane za niebezpieczne dla środowiska [127]. Dlatego modyfikacja zeolitów przy użyciu innych, bardziej przyjaznych dla środowiska związków organicznych wydaje się być w pełni uzasadniona.

(a)



(b)



Rysunek 2.3. Struktury α , β i γ -cyklodekstryny (a) i 3-aminopropylotrietoksylanu (b)

Obiecującymi związkami do modyfikacji powierzchni zeolitów w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych względem substancji organicznych wydają się być cyklodekstryny (CDs), co wykazano w pracach [128,129]. CDs należą do grupy cyklicznych oligosacharydów, które tworzą cząsteczki w kształcie stożka (składające się z 6, 7 lub 8 jednostek glukozy, oznaczanych odpowiednio α , β i γ) (Rysunek 2.3a) z hydrofilową powierzchnią zewnętrzną i hydrofobowym wnętrzem. Ta unikalna cecha sprawia, że są one zdolne do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z dużą liczbą związków organicznych (kompleksy gospodarz-gość) [24]. Wszystkie typy cyklodekstryn mają tę samą głębokość wnęki (która wynosi $\sim 7,8$ Å), różnią się natomiast średnicą wnęki, która wynosi ~ 6 , 8 i 10 Å odpowiednio dla α -, β - i γ -cyklodekstryn. Dlatego różne typy CDs charakteryzują się różną zdolnością do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z tą samą cząsteczką gościa. Ponadto ulegają biodegradacji i nie wykazują oznak toksyczności [130]. [25,131].

Innymi modyfikatorami, stosowanymi w celu zmiany właściwości powierzchni materiałów porowatych, są związki z grupy silanów. Najczęściej stosowany spośród nich jest 3-aminopropylotrietoksylan (APTES; Rysunek 2.3b). Obecność silanów po procesie modyfikacji powoduje wzrost hydrofobowości powierzchni materiałów, poprawia ich stabilność chemiczną lub zwiększa ich kompatybilność z innymi materiałami. Proces modyfikacji polega na wprowadzeniu związków krzemoorganicznych, mogących tworzyć silne wiązania zarówno z materiałami organicznymi, jak i nieorganicznymi.

2.3.8. Mezoporowate materiały krzemionkowe

Pierwsze uporządkowane materiały mezoporowate (IUPAC: $2\text{ nm} < \text{średnica porów} < 50\text{ nm}$), które zostały otrzymane, są znane jako mezofazy krzemionkowe typu M41S. Zostały one po raz pierwszy opisane w 1992 roku przez Mobil [132]. Badacze Mobil wprowadzili samoorganizujące się środki powierzchniowo czynne jako środki kierujące strukturą, aby sterować tworzeniem mezostrukturalnych materiałów SiO_2 . Otrzymali oni materiały o jednorodnej strukturze porów, dużej powierzchni właściwej (do $1000\text{ m}^2/\text{g}$), dużej objętości porów i sześciokątnej geometrii (MCM-41) [101,132]. M41S to ogólny termin określający różne rodzaje materiałów MCM (Mobil Composition of Matter) w zakresie mezoporowatym. Wszystkie materiały M41S mają dobrze zdefiniowane jednolite pory, które są uporządkowane w dużym zakresie. Jednakże ściany

porów składają się z amorficznej krzemionki, która może zawierać różne heteroelementy (np. Al, Ti, Co, Zr, Cu, Fe, Zn, itp.) [133].

Kluczowymi parametrami syntezy M41S są skład hydrożelu, rodzaj i długość środka powierzchniowo czynnego, zasadowość, temperatura i czas syntezy [133]. Poprzez dostosowanie warunków syntezy opracowano uporządkowane materiały mezoporowate o różnej strukturze, należące do rodziny M41S: heksagonalnej (MCM-41), sześcienniej (MCM-48) i lamelarniej (MCM-50) (Rysunek 2.4). Wszystkie trzy fazy z rodziny M41S mogą być syntezowane poprzez nieznaczne zróżnicowanie warunków reakcji, ale stabilność maleje w kolejności: faza lamelarna MCM-50, heksagonalna MCM-41, sześcienna MCM-48 [134].

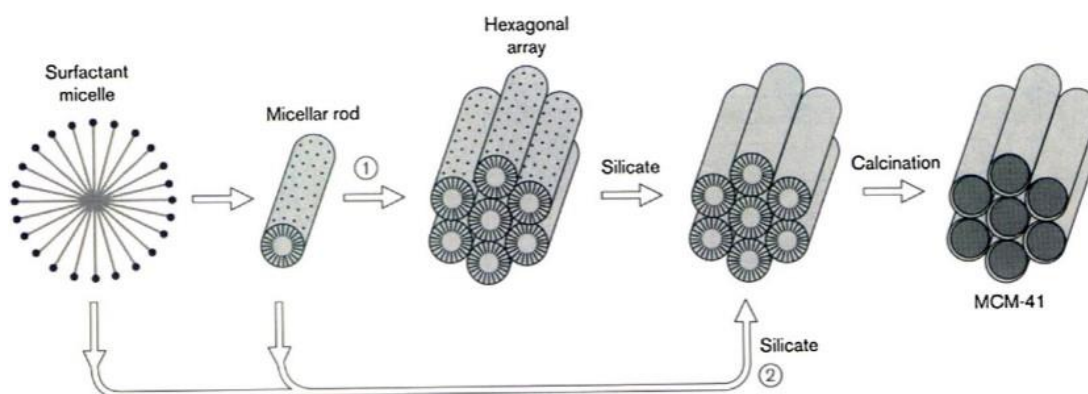
Znana jest duża różnorodność podejść do syntezy różnych materiałów, a podobne materiały (np. MCM-41, MCM-48, SBA-15 itp.) mogą być wytwarzane różnymi metodami syntezy i środkami powierzchniowo czynnymi, z których każda pozwala na zmianę i kontrolę innych parametrów. Oprócz różnic w proporcjach chemicznych, rodzaju stosowanych substratów, a także temperatur i czasów syntezy, stosuje się również alternatywne kombinacje w celu uzyskania określonych warunków syntezy (autoklawy do obróbki hydrotermalnej, mikrofały). Z tego powodu znajomość metod syntezy i parametrów wpływających na końcowy materiał pozwala na uzyskanie materiału o odpowiedniej wielkości porów oraz kontrolę morfologii i właściwości strukturalnych otrzymanego materiału. Zasadniczo, synteza materiałów mezoporowatych i jej kontrola może być ograniczona do zmiany kombinacji wybranego rodzaju środka powierzchniowo czynnego, konkretnego mechanizmu syntezy i interakcji źródła krzemionki z cząsteczkami templatów (jeśli są obecne) [133]. Na Rysunku 2.5 przedstawiono schemat syntezy mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 [135].

Ogólną syntezę przygotowania materiałów mezoporowatych można opisać jako rozpuszczenie cząsteczek środka strukturotwórczego (surfaktantu) w rozpuszczalniku (z uwzględnieniem pH, temperatury, dodatków, współrozpuszczalników itp.), a następnie dodanie źródła krzemionki (TEOS, metakrzemianu, itp.). Po okresie mieszania w określonej temperaturze, aby umożliwić hydrolizę i wstępną kondensację, temperatura zostaje zwiększona (czasami w połączeniu z obróbką hydrotermalną lub syntezą mikrofalową, wprowadzeniem dodatków lub zmianami pH) w celu ukierunkowania procesu kondensacji. W kolejnym etapie produkty są odzyskiwane, myte i suszone. Na koniec środek strukturotwórczy musi zostać usunięty za pomocą kalcynacji lub

ekstrakcji. Ta ostatnia metoda jest preferowana ze względów środowiskowych i ekonomicznych, ponieważ pozwala na odzysk i recykling stosowanych środków strukturotwórczych. Jednak procesy ekstrakcji są często niekompletne i nie mogą być wykonywane dla wszystkich środków powierzchniowo czynnych i materiałów. Ponadto, w przeciwieństwie do procedur kalcynacji w wysokich temperaturach, metody ekstrakcji nie powodują dodatkowej kondensacji szkieletu krzemionkowego [133].



Rysunek 2.4. Struktury uporządkowanych materiałów krzemionkowych [136]



Rysunek 2.5. Schemat syntezy mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 [135]

MCM-41 jest najczęściej badanym materiałem M41S. Jest on często używany do badania podstawowych aspektów sorpcji, katalizy itp. Wynika to z łatwości jego przygotowania przy znikomych efektach sieciowania i blokowania porów. Składa się on z amorficznego (alumino, metalo)-krzemianowego szkieletu tworzącego heksagonalne pory. MCM-41 ma dużą powierzchnię właściwą do $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ i objętość porów. Pory są bardzo jednorodne, co powoduje wąski rozkład ich wielkości. Pory są jednokierunkowe i ułożone w strukturze plastra miodu w skali mikrometrów. W przypadku klasycznego MCM-41 pory można dostosować do średnic od $d_p = 1,5$ do 20 nm . Największe pory

można uzyskać tylko po dodaniu środków pęczniejących. Ściany porów są dość cienkie i mają grubość od 1 do 1,5 nm [133].

Materiały MCM-41 i MCM-48 posiadają dużą liczbę grup $-OH$, które mogą reagować z innymi cząsteczkami w celu wytworzenia materiału hybrydowego, czyli materiału zawierającego zarówno elementy organiczne, jak i nieorganiczne. W literaturze opisano funkcjonalizację powierzchniową materiałów mezoporowatych z kilkoma rodzajami grup funkcyjnych. W szczególności dzięki trójwymiarowej, wzajemnie powiązanej sześcienniej strukturze porów, mezoporowaty materiał krzemionkowy MCM-48 jest interesujący jako materiał do zastosowania w adsorpcji, membranach do separacji gazów i katalizie heterogenicznej. MCM-41 jest jednowymiarowym materiałem o heksagonalnym rozkładzie porów [137].

W 1998 roku nowa rodzina wysoce uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych została zsyntetyzowana w środowisku kwaśnym przy użyciu dostępnych w handlu niejonowych kopolimerów trójblokowych $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ z dużymi blokami polietylenotlenku $(EO)_n$ i polipropylenotlenku $(PO)_m$. Przygotowane materiały oznaczono jako SBA. W literaturze opisano szeroką gamę materiałów SBA, takich jak SBA-1 (sześcienny), SBA-11 (sześcienny), SBA-12 (3D heksagonalny), SBA-14 (płytkowy), SBA-15 (heksagonalny 2D) i SBA-16 (sześcienny o strukturze klatkowej). SBA-15 natychmiast przyciągnęła wiele uwagi ze względu na swoje właściwości i jest obecnie najintensywniej badaną strukturą SBA.

SBA-15 otrzymuje się poprzez hydrolizę i kondensację prekursora krzemionki w silnie kwasowych warunkach w obecności amfifilowego kopolimeru trójblokowego (zwykle Pluronic P123), a następnie jego usunięcie.

SBA-15 jest połączonym materiałem mikro- i mezoporowatym z heksagonalnie uporządkowanymi jednorodnymi mezoporami (4-14 nm). Stwierdzono, że wielkość mikroporów zależy od warunków syntezy i może wynosić od 0,5 do 3 nm [133]. Składa się z grubych mikroporowatych ścian porów krzemionkowych (3-6 nm) odpowiedzialnych za wysoką stabilność hydrotermalną SBA-15 w porównaniu do innych materiałów mezoporowatych o cienkich ścianach porów, takich jak np. z grupy MCM [70].

Materiały mezoporowate mają wiele zastosowań, m.in. jako adsorbenty do wychwytywania CO_2 , w katalizie heterogenicznej, do dostarczania leków oraz jako membrany do separacji gazów. Zastosowania te są możliwe dzięki funkcjonalizacji materiałów mezoporowatych związkami organicznymi. Modyfikowane materiały

mezoporowate można podzielić na dwie kategorie: pierwsza z nich odpowiada materiałom o słabym wiązaniu pomiędzy fazami organicznymi i nieorganicznymi, natomiast druga odpowiada materiałom, w których obie fazy są szczepione chemicznie. Druga kategoria jest bardziej pożądana, ponieważ tworzy się kowalencyjne wiązanie Si-C, które zapobiega oderwaniu się grup organicznych, gdy materiały mezoporowate znajdują się w roztworze [137].

W celu poszerzenia zakresu właściwości materiałów mezoporowatych, wytwarza się hybrydy nieorganiczno-organiczne, w których część organiczna (np. ligand aminowy) jest kowalencyjnie połączona z krzemionkowym szkieletem. Wprowadzanie ligandów organicznych (funkcjonalizacja) odbywa się zazwyczaj na dwa sposoby:

- a) poprzez kowalencyjne wiązanie ligandów na nieorganicznych ściankach materiału, poprzez obróbkę kalcynowanych materiałów porowatych organosiloksanami (tj. post-modyfikacje; post-grafting; szczepienie posyntezowe);
- b) poprzez bezpośrednie wprowadzenie organicznych grup funkcyjnych podczas syntezy, m.in. poprzez współkondensację tetraalkoksysiloksanów, takich jak tetraetoksysilan (TEOS), z organosiloksanami, takim jak 3-aminopropylotrietoksysilan (tj. synteza bezpośrednia; jednoetapowa).

Modyfikowane materiały mezoporowate mogą być otrzymywane metodą post-graftingu. Procedura ta jest najczęściej wykorzystywana do wykonywania modyfikacji powierzchniowych poprzez kowalencyjne łączenie grup organosilanowych z powierzchniowymi grupami silanolowymi. W tej procedurze krzemionka jest poddawana reakcji z odpowiednim organosilanem w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. Metoda ta pozwala na skuteczne wprowadzenie wielu kowalencyjnie związanych organicznych grup funkcyjnych [137]. Niemniej jednak, ma ona kilka wad. Po pierwsze, osadzenie warstwy grup funkcyjnych na powierzchni porów powoduje zmniejszenie wielkości i objętości porów, co jest często niepożądane, gdyż może prowadzić do ich zablokowania. Po drugie, ilość grup funkcyjnych, które mogą być zaszczepione na powierzchni, jest ograniczona ze względu na skończoną ilość reaktywnych silanoli na powierzchni. Ponadto szczepienie jest znacznie utrudnione ze względu na utrudniony dostęp do większości powierzchniowych grup funkcyjnych znajdujących się w mikroporowatych obszarach materiału. Dodatkowo proces ten przebiega w dwóch etapach [134].

W porównaniu z metodą szczepienia po syntezie, metoda współkondensacji ma szereg zalet, takich jak jednorodny rozkład grup organicznych, kontrola stopnia nasycenia powierzchni i możliwe do uniknięcia blokowanie porów. Współkondensacja zapewnia większe i bardziej równomierne pokrycie powierzchni grup funkcyjnych oraz lepszą kontrolę nad właściwościami powierzchniowymi powstających materiałów [138]. Jednakże materiały otrzymane w wyniku bezpośredniej współkondensacji mają mniej uporządkowane struktury mezoporowate, ponieważ dodanie prekursora organosilanowego do zsyntetyzowanego żelu znacząco zaburza proces syntezy [137]. Ponadto czasami, zwłaszcza przy wyższych stężeniach organosiloksanów, współkondensacja może prowadzić do powstania nieporowatych lub mikroporowatych ciał stałych [134].

Tabela 2.1. Pojemności sorpcyjne [mg/g] lub % usuwania [%] różnych adsorbentów względem wybranych farmaceutyków

Związek	Materiał	Pojemność sorpcyjna / % usuwania	Źródło
Naproksen	Węgiel aktywny	81 mg/g	[94]
	β -cyklodekstryna, nanocząstki magnetyczne	1,6 mg/g	
Kwas klofibrowy	Węgiel aktywny	244 mg/g	
	SBA-15	0,07 mg/g	
Diklofenak	Węgiel aktywny	76 mg/g	
	Nanorurki węglowe	27 mg/g	
	Zeolit modyfikowany chlorkiem cetylopirydyniowym	160 mg/g	
Kwas <i>p</i> -arsanilowy	Węgiel aktywny	239 mg/g	
	Nanocząstki TiO ₂	105 mg/g	
Roksarson	Węgiel aktywny	345 mg/g	
	Nanocząstki TiO ₂	100 mg/g	
	Wielościenne nanorurki węglowe	13 mg/g	
β -laktamy/ amoksycylina	Węgiel aktywny	95%	[66]
		99%	
		74-88%	
Cefaleksyna		74-88%	
Ronidazol		90%	

Związek	Materiał	Pojemność sorpcyjna / % usuwania	Źródło
Penicyliny/ penicylina G		74-88%	
Sulfonamidy/ sulfamerazyna		>90% dla PAC	
Cyprofloksacyna		87%	
Tetracyklina		74-88%	
Trimetoprim		>90% dla PAC	
		>90%	
Amfenikol/ florfenikol	Biowęgiel	100%	
Ceftiofur		98-100%	
Sulfonamidy/ sulfachloropirydazyna	Żywice jonowymienne	~90%	
Sulfamerazyna		>90% dla PAC	
Sulfametazyna		100%	
Tetracykliny/ chlorotetracyklina		>80%	
Ibuprofen	Węgiel aktywny	96,15 mg/g	[139]
	Chemicznie modyfikowany biowęgiel	3,759 mg/g	[140]
	Aktywowane parą wodną łupiny orzecha kokosowego	9,69 mg/g	[141]
	Aktywowane chemicznie za pomocą H ₃ PO ₄ łupiny orzecha kokosowego	12,16 mg/g	
	Biowęgiel z drewna sosnowego otrzymany poprzez szybką pirolizę	10,7 mg/g	[142]
	Biowęgiel z drewna jabłoni	5 mg/g	[143]
	Chemicznie aktywowany biowęgiel	13,51 mg/g	[144]
	Guma ze zużytych opon modyfikowana chitozanem	17,7 mg/g	[145]
	Aerożel krzemionkowy na bazie pumeksu szczepiony 3- aminopropylotrietoksylanem	39,95 mg/g	[22]

Związek	Materiał	Pojemność sorpcyjna / % usuwania	Źródło
Tetracyklina	Montmorylonit sodowy	49,3 mg/g	[146]
	Kaolinit	4 mg/g	[147]
	Biowęgle	6,5-14,2 mg/g	[148]
	Popiół z łusek ryżowych	4 mg/g	[149]
	Nanorurki węglowe/ β -cyklodekstryna/ $MnFe_2O_4$	82,7-89,5 mg/g	[150]
	Chitozan	4,24 mg/g	[151]
	Chitozan modyfikowany cyrkonem	49,019 mg/g	

*PAC – sproszkowany węgiel aktywny; *GAC – granulowany węgiel aktywny

Jednym z najważniejszych zastosowań mezoporowatych materiałów krzemionkowych, bezpośrednio związanych z ich funkcjonalizacją jest adsorpcyjne usuwanie zanieczyszczeń z wód i ścieków. Mezoporowate krzemionki były szeroko badane pod kątem zastosowania ich jako sorbentów klasycznych zanieczyszczeń, w tym zarówno nieorganicznych, np. jonów metali ciężkich [152,153] jak i organicznych, np. fenoli, barwników [154]. Niewiele uwagi poświęca się badaniu usuwania leków, mimo że ich obecność w wodach i ściekach staje się poważnym i coraz bardziej nagłym problemem [155,156]. Procesy oparte na adsorpcji są uważane za jedną z najbardziej obiecujących technik, która może zmierzyć się z tak poważnym zagrożeniem [70]. Tabela 2.1 przedstawia porównanie zdolności adsorpcyjnych względem wybranych farmaceutyków na różnych adsorbentach.

Zauważyć można, że węgiel aktywny jest jednym z lepszych materiałów o właściwościach sorpcyjnych. Jego pojemność sorpcyjna względem roksarsonu wyniosła aż 345 mg/g. Biowęgiel również okazał się dobrym adsorbentem – jego skuteczność usuwania ceftiofuru wyniosła 100%. Odmienne wyniki uzyskano w przypadku adsorpcji tetracykliny na biowęglu – pojemność sorpcyjna wahała się w przedziale 6,5 – 14,2 mg/g.

CZĘŚĆ BADAWCZA

3. Tezy, cel i zakres pracy

Farmaceutyki są szeroko stosowane w leczeniu infekcji u ludzi i zwierząt oraz jako stymulatory wzrostu. Przeważnie są one metabolizowane tylko częściowo, następnie są wydalone z organizmów do ścieków poprzez mocz i kał. Oczyszczalnie ścieków nie są zdolne całkowicie ich usuwać, a co za tym idzie, nieoczyszczone lub niewłaściwie oczyszczone ścieki są odprowadzane do zbiorników wodnych, co powoduje przedostawanie się farmaceutyków do środowiska. Obecność farmaceutyków w środowisku jest poważnym problemem, z uwagi na ich trwały charakter i zdolność do bioakumulacji w środowisku wodnym. Ponadto ciągła ekspozycja bakterii na te związki prowadzi do przyspieszenia ich wzrostu i powoduje zwiększenie ich oporności na leki. Niepokojący jest również fakt, że spożywanie wody pitnej zanieczyszczonej farmaceutykami może negatywnie wpływać na zdrowie ludzi, m.in. powodując zaburzenia gospodarki hormonalnej. W świetle tych faktów konieczne jest opracowanie skutecznych metod usuwania farmaceutyków z wód i ścieków. Jednymi z najczęściej stosowanych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych są techniki adsorpcyjne, z uwagi na ich liczne zalety. Kluczowe w technikach adsorpcyjnych jest dobranie odpowiedniego adsorbentu (o odpowiednich właściwościach, strukturze) do rodzaju usuwanych związków. Przykładem materiałów, które mogą być odpowiednimi adsorbentami farmaceutyków są materiały zeolitowe oraz mezoporowate materiały krzemionkowe (MMK) otrzymane z popiołów lotnych, charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz ściśle określoną strukturą porów. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury sformułowano następujące tezy:

- możliwe jest otrzymanie z popiołów lotnych materiałów zeolitowych i MMK o określonej strukturze porów i dobrych właściwościach sorpcyjnych;
- modyfikacja materiałów zeolitowych i MMK związkami organicznymi (z grupy cyklodekstryn i silanów) poprawi ich właściwości sorpcyjne względem farmaceutyków.

Celem niniejszej pracy jest:

- analiza właściwości zmodyfikowanych materiałów zeolitowych i MMK o różnych typach struktur, otrzymanych z popiołów lotnych, w kontekście ich wykorzystania jako efektywnych adsorbentów farmaceutyków ze ścieków;

- analiza procesów adsorpcji wybranych farmaceutyków na opracowanych zmodyfikowanych materiałach w układach mono- i wieloskładnikowych;
- analiza procesów adsorpcji na zmodyfikowanych materiałach z wykorzystaniem ścieków szpitalnych;
- ocena efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków szpitalnych na opracowanych zmodyfikowanych materiałach zeolitowych i MMK o różnych typach struktur, otrzymanych na bazie popiołów lotnych.

Na potrzeby realizacji założonych celów:

- przeprowadzono przegląd literatury dotyczący problemu obecności farmaceutyków w środowisku oraz metod ich usuwania;
- zsyntezowano materiały zeolitowe i MMK o różnych typach struktur na bazie popiołów lotnych (NaX, NaA, MCM-41, SBA-15);
- przeprowadzono proces modyfikacji otrzymanych materiałów z wykorzystaniem związków organicznych z grupy cyklodekstryn i silanów;
- przeprowadzono charakterystykę mineralogiczno-strukturalną oraz zbadano parametry teksturalne materiałów wyjściowych i po procesie modyfikacji;
- na zmodyfikowanych materiałach zeolitowych i MMK przeprowadzono badania adsorpcji farmaceutyków z roztworów mono- i wieloskładnikowych;
- zmodyfikowane materiały wykorzystano jako adsorbenty farmaceutyków ze ścieków szpitalnych.

Przedstawiona w niniejszym opracowaniu tematyka badawcza jest perspektywiczna, ze względu na wykorzystanie w badaniach popiołów lotnych, które są uciążliwymi odpadami, i wykorzystanie ich do syntezy materiałów użytecznych w procesach adsorpcji farmaceutyków, na temat których istnieją przesłanki o szkodliwości ich obecności w wodach i ściekach. Przedstawione w niniejszym opracowaniu rozwiązanie może przyczynić się do zmniejszenia ilości składowanych popiołów lotnych, a ponadto do poprawy jakości wód i ograniczenia zanieczyszczenia środowiska.

4. Metodyka badań i wykorzystana aparatura

Na potrzeby realizacji zaplanowanych badań, zsyntezowano materiały zeolitowe i MMK o różnych typach struktur, na bazie popiołów lotnych. Określone zostały parametry mineralogiczne, strukturalne, teksturalne oraz fizykochemiczne wyjściowych materiałów porowatych – materiałów zeolitowych o dwóch typach struktur (NaX i NaA) i dwóch mezoporowatych materiałów krzemionkowych (MCM-41 i SBA-15) oraz materiałów hybrydowych, czyli materiałów wyjściowych po procesach modyfikacji: β -cyklodekstryną (NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD) i 3-aminopropylotrietoksysilanem (NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES). Przeprowadzone zostały procesy adsorpcji wybranych farmaceutyków (ibuprofenu, IBU; tetracykliny, TC; i sulfametoksazolu, SMX) z roztworów wodnych z wykorzystaniem roztworów monoskładnikowych i wieloskładnikowych na otrzymanych materiałach hybrydowych – określono skuteczność usuwania farmaceutyków na tychże materiałach. Wykonano także badania regeneracji materiałów hybrydowych po procesach adsorpcji farmaceutyków. Kolejnym etapem badań była adsorpcja wybranych farmaceutyków ze ścieków szpitalnych na opracowanych materiałach. Plan badań przedstawiono na Rysunku 4.1.

W celach porównawczych do badań adsorpcyjnych został wykorzystany materiał komercyjny Oasis HLB, który jest uniwersalnym polimerowym sorbentem, oznaczony w pracy jako MK.



Rysunek 4.1. Plan badań

4.1. Synteza zeolitów i mezoporowatych materiałów krzemionkowych

Zeolity o strukturach NaX i NaA zostały otrzymane przy użyciu linii technologicznej do syntezy zeolitów z popiołów lotnych opisanej przez Wdowin i in. [18]. Stosując zmienne parametry syntezy, takie jak stężenie substratu, temperatura procesu konwersji i czas reakcji, możliwe jest uzyskanie zeolitów o różnych typach struktur. Warunki zastosowane w procesie syntezy podsumowano w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Warunki syntezy zeolitów NaX i NaA

Materiał	Popiół lotny [kg]	Stężenie NaOH [M]	Objętość NaOH [dm ³]	Czas [h]	Temp. [°C]	Źródło glinu [kg]
NaX	20	3	80	48	70	–
NaA	20	3	80	10	80	1,44

Mezoporowaty materiał krzemionkowy typu MCM-41 został zsyntezowany zgodnie z procedurą opisaną w pracy Panek i in. [157]. Do wodnego roztworu surfaktantu CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy) dodano roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów z popiołów lotnych. Następnie za pomocą kwasu siarkowego (VI) obniżono pH do wartości 11, a otrzymaną zawiesinę poddano starzeniu przez 48h w temperaturze 100°C. Oddzieloną przez sączenie fazę stałą przepłukano i wysuszono w temperaturze 105°C. Końcowy produkt poddano kalcynacji w temperaturze 550°C przez 6h.

Materiał krzemionkowy typu SBA-15 został zsyntezowany w następujący sposób: 12 g surfaktantu Pluronic P123 rozpuszczono w 400 ml wody i dodano 160 ml stężonego kwasu solnego. Następnie roztwór umieszczono na mieszadle magnetycznym, ogrzano, i poddano mieszaniu przez 1h. Po tym czasie do roztworu dodano 400 ml roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów z popiołów lotnych. Mieszano przez 1h, a otrzymaną zawiesinę poddano starzeniu przez 24 h w temperaturze 40°C, i przez kolejne 24 h w temperaturze 100°C. Fazę stałą oddzielono przez sączenie, przepłukano i wysuszono w temperaturze 105°C. Końcowy produkt poddano kalcynacji w temperaturze 550°C przez 6h.

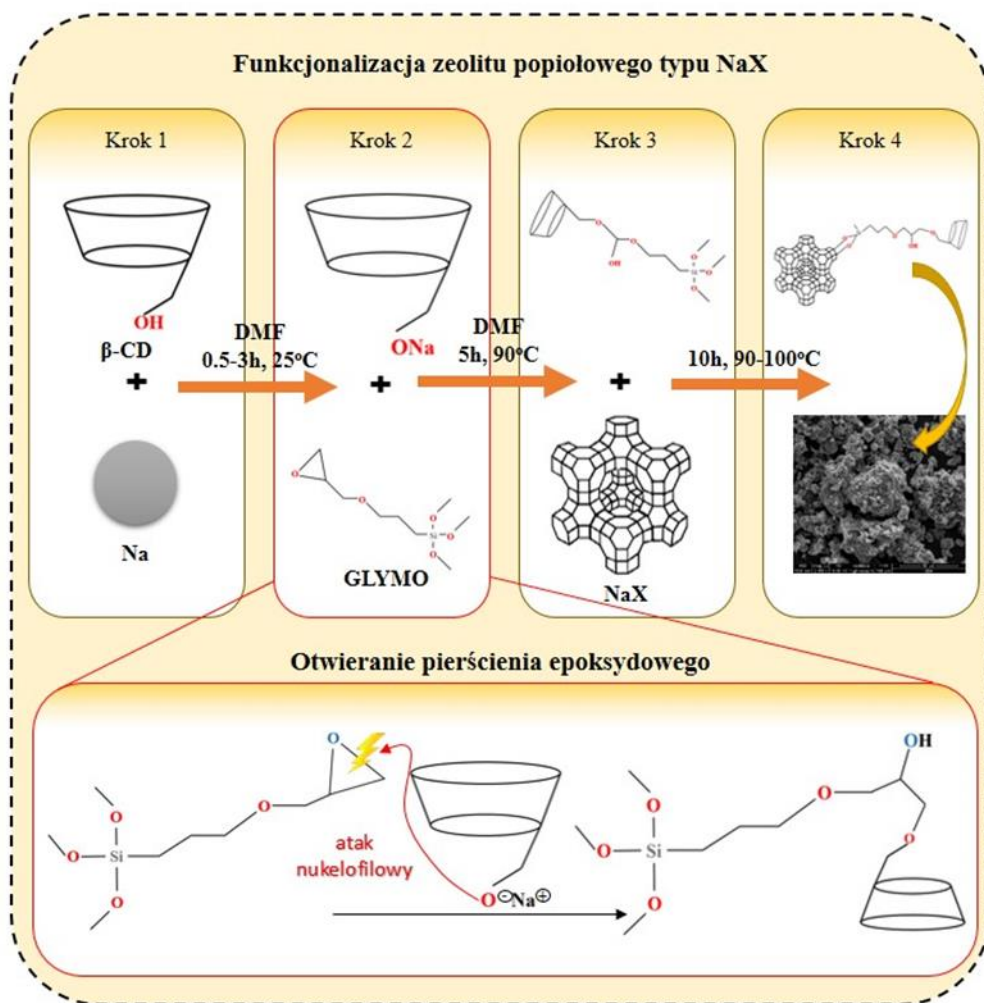
4.2. Modyfikacje materiałów

Modyfikacja materiałów porowatych z wykorzystaniem β -cyklodekstryny (β -CD)

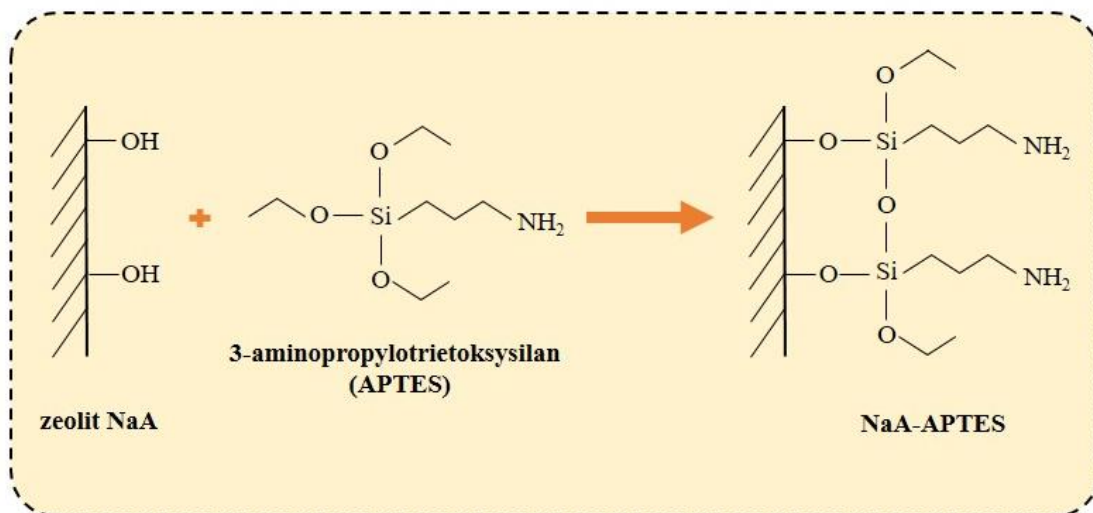
Materiały zeolitowe i mezoporowate materiały krzemionkowe przed procesem modyfikacji suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C. Proces modyfikacji wyjściowych materiałów zeolitowych i mezoporowatych materiałów krzemionkowych z wykorzystaniem β -cyklodekstryny przebiegał następująco: 3g β -cyklodekstryny dokładnie rozpuszczono w 100 ml N,N-dimetyloformamidu (DMF) wykorzystując w tym celu mieszadło magnetyczne. Następnie dodano 0.3g metalicznego sodu i mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwór przefiltrowano w celu oddzielenia nieprzeragowanego sodu, i dodano 2 ml linkera – (3-glicydyloksypropylo)trimetoksysilanu (GLYMO). Mieszaninę mieszano przez 5 godzin w temperaturze 85-90°C. Następnie wprowadzono 3 g materiału zeolitowego lub mezoporowatego materiału krzemionkowego i mieszano przez 10 godzin w temperaturze 90-100°C. Uzyskany materiał przefiltrowano i przemyto odpowiednio DMF, wodą destylowaną, metanolem i acetonem, a następnie suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C. Schemat procesu modyfikacji przedstawiono na Rysunku 4.2.

Modyfikacja materiałów porowatych z wykorzystaniem 3-aminopropylotrietoksysilanu (APTES)

Materiały zeolitowe i mezoporowate materiały krzemionkowe przed procesem modyfikacji suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C. Proces modyfikacji z wykorzystaniem 3-aminopropylotrietoksysilanu przebiegał następująco: 2 g wysuszonego materiału zeolitowego lub mezoporowatego materiału krzemionkowego zalano 178 ml toluenu, a następnie dodano 8.8 ml 3-aminopropylotrietoksysilanu. Proces modyfikacji prowadzono w kolbie okrągłodennej, pod chłodnicą zwrotną, Całość mieszano w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Uzyskany materiał przefiltrowano i przemyto toluenem, wodą i acetonem, a następnie suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C. Schemat procesu modyfikacji przedstawiono na Rysunku 4.3.



Rysunek 4.2. Schemat modyfikacji β-cyklodekstryną na przykładzie zeolitu NaX [128]



Rysunek 4.3. Schemat modyfikacji 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES) na przykładzie zeolitu NaA

4.3. Charakterystyka materiałów

Rentgenowska analiza składu fazowego (XRD)

Rentgenowską analizę składu fazowego (XRD) badanych materiałów przeprowadzono stosując metodę proszkową przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical X'pertPRO MPD z goniometrem PW 3050/60. Jako źródło promieniowania X zastosowano lampę miedziową Cu ($\text{CuK}\alpha = 0,154178 \text{ nm}$), a PIXcel1D został wykorzystany jako detektor. Wszystkie analizy przeprowadzono w zakresie kątowym $5 - 65^\circ 2\theta$, gdzie krok pomiarowy wynosił $0.013^\circ 2\theta$, a czas na krok wynosił 80 sekund. Obróbkę danych dyfrakcyjnych przeprowadzono w programie X'Pert Highscore. Identyfikację faz mineralnych przeprowadzono w oparciu o bazę danych PDF-2 release 2022, sformalizowaną przez JCPDS/ICDD.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą składu chemicznego (SEM-EDS)

Morfologię badanych materiałów określono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta 250 FEG firmy FEI, wyposażonego w działo elektronowe z katodą LaB6 oraz w system analizy składu chemicznego oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS firmy EDAX. Pomiary przeprowadzano w trybie pracy wysokiej próżni, dlatego przed analizą próbki przyklejano na aluminiowe holdery z wykorzystaniem taśmy węglowej, a następnie napyłano w napyłarce Quorum Q150T warstwą węgla. Celem niniejszych działań było uzyskanie ostrych obrazów SEM. W badaniach zastosowano napięcie przyspieszające o wartościach z przedziału 10-15 keV.

Analiza składu chemicznego (XRF)

Analizę składu pierwiastkowego badanych materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem metody fluorescencji rentgenowskiej ED XRF (Energy Dispersion X-ray Fluorescence). W badaniach wykorzystano spektrometr XRF Epsilon 3 firmy Panalytical. Analizy wykonano w zakresie Na-Am na aparacie wyposażonym w lampę RTG Rh 9W, 50 kV, 1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, 6 filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag) oraz wysokorozdzielczy półprzewodnikowy detektor SDD chłodzony ogniwem Peltier'a. W badaniach wykorzystano sproszkowane próbki badanych materiałów wysuszone do suchej masy.

Analiza grup funkcyjnych

W celu identyfikacji grup funkcyjnych na powierzchniach badanych materiałów przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem spektrometru Nicolet 380 firmy Thermo Scientific. Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej z rozdzielczością 4 cm^{-1} i prędkością zwierciadła $2,5\text{ kHz}$. Interferogramy składały się z 256 skanów, co gwarantowało dobry stosunek sygnału do szumu. Widma normalizowano, porównując otrzymane widma z widmem tła (widmo wysuszonego i utartego KBr). Nie stosowano żadnych funkcji wygładzających.

Analiza parametrów teksturalnych

Parametry teksturalne badanych materiałów wyznaczono za pomocą niskotemperaturowej izotermy adsorpcji/desorpcji azotu. Pomiary przeprowadzono wykorzystując aparat Micromeritics ASAP 2020. Badania prowadzone były w temperaturze ciekłego azotu 77K w zakresie ciśnień względnych p/p_0 w przedziale od 8×10^{-8} do 0.13 . Badania teksturalne pozwoliły na wyznaczenie najistotniejszych parametrów powierzchniowych, do których zaliczyć można wielkość powierzchni właściwej S_{BET} , powierzchnię i objętość mikroporów oraz mezoporów, całkowitą objętość porów oraz rozkład objętości porów w funkcji ich średnich średnic. Wielkość powierzchni właściwej S_{BET} wyznaczono w oparciu o teorię Brunauera, Emmetta i Tellera – BET. Do pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu próbki badanych materiałów przygotowywano poprzez odgazowanie w porcie odgazowania oraz w porcie analitycznym.

Warunki odgazowania zeolitów NaX i NaA oraz materiałów MCM-41 i SBA-15 były następujące: temperatura 300°C , czas odgazowywania – 24 h .

Warunki dla odgazowania NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD były następujące: temperatura 70°C , czas odgazowywania – 24 h .

Warunki dla odgazowania NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES były następujące: temperatura 100°C , czas odgazowywania – 24 h .

4.4. Badania procesów adsorpcji

Charakterystyka wybranych farmaceutyków

Ibuprofen (IBU) jest jednym z najczęściej stosowanych leków z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Jest powszechnie stosowany w leczeniu migreny, gorączki, bólów mięśniowych i bólów zębów [22,139,158,159]. Jego roczna produkcja jest szacowana na 13 500 ton [158]. Przedostaje się on do środowiska poprzez bezpośrednie wydalanie przez ludzi. Skuteczność usuwania ibuprofenu w oczyszczalniach ścieków jest niska i prowadzi do rzeczywistego zanieczyszczenia wód powierzchniowych [143,160,161]. Ibuprofen jest jednym z farmaceutyków często wykrywanych w odciekach z oczyszczalni ścieków w znacznych stężeniach, tj. nawet do ~25 mg/L [139,161,162]. W przypadku dostania się do organizmu wody zawierającej pozostałości ibuprofenu, możliwe jest wystąpienie działań niepożądanych. Najczęściej występują wymioty, owrzodzenie żołądka, krwawienia, zapalenie jelit, uszkodzenia błony śluzowej, zaburzenia czynności nerek, zagrożenia sercowo-naczyniowe oraz zaburzenia ze strony centralnego układu nerwowego [163].

Tetracyklina (TC) jest jednym z powszechnie stosowanych antybiotyków w leczeniu ludzi i w medycynie weterynaryjnej (antybiotyki tetracyklinowe zajmują drugie miejsce pod względem produkcji i stosowania na świecie [164]), która wykazuje działanie przeciwdrobnoustrojowe wobec wielu bakterii chorobotwórczych [165,166]. Ponadto odgrywa kluczową rolę w hodowli zwierząt oraz jest stosowana jako dodatek do żywności, aby zapobiegać rozwojowi bakterii oraz zapewnić zwierzętom zdrowie i przyspieszyć ich wzrost [167,168]. Jednakże, nie jest ona całkowicie metabolizowana przez ludzi i zwierzęta – stwierdzono, że około 70-90% podanej dawki tetracykliny (TC) jest wydalane z moczem i kałem [164]. Tetracyklina jest związkiem aromatycznym o stabilnej strukturze chemicznej, wysokiej polarności oraz biotoksyczności, trudno ulega biodegradacji. Dlatego nie jest całkowicie eliminowana w konwencjonalnych procesach oczyszczania. Z tego powodu wykazuje ona duże zagrożenie dla środowiska i jest często wykrywana w wodach powierzchniowych, gruntowych, a nawet w wodzie pitnej [169–171]. Długotrwałe picie wody zawierającej tetracyklinę prowadzi do zaburzeń równowagi bakteryjnej, dyskomfortu żołądkowo-jelitowego, a nawet uszkodzenia wątroby [168]. Ponadto jej obecność przyczynia się do rozwoju antybiotykoopornych patogenów [165,167,172,173].

Sulfametoksazol (SMX) jest antybiotykiem należącym do klasy sulfonamidów stosowanym w leczeniu chorób bakteryjnych zarówno u ludzi, jak i u zwierząt gospodarskich. Stosuje się go również jako promotor wzrostu zwierząt [174–176]. Nie jest on jednak całkowicie metabolizowany, a ponadto trudny do skutecznego usunięcia ze ścieków w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Stężenie sulfonamidów w ściekach pochodzących z akwakultury i przemysłu farmaceutycznego może osiągać poziom nawet mg/L [177]. Nawet przy śladowym stężeniu powoduje pojawianie się opornych na antybiotyki mikroorganizmów chorobotwórczych oraz negatywnie wpływa na organizmy ludzkie i zwierzęce [174,178–180].

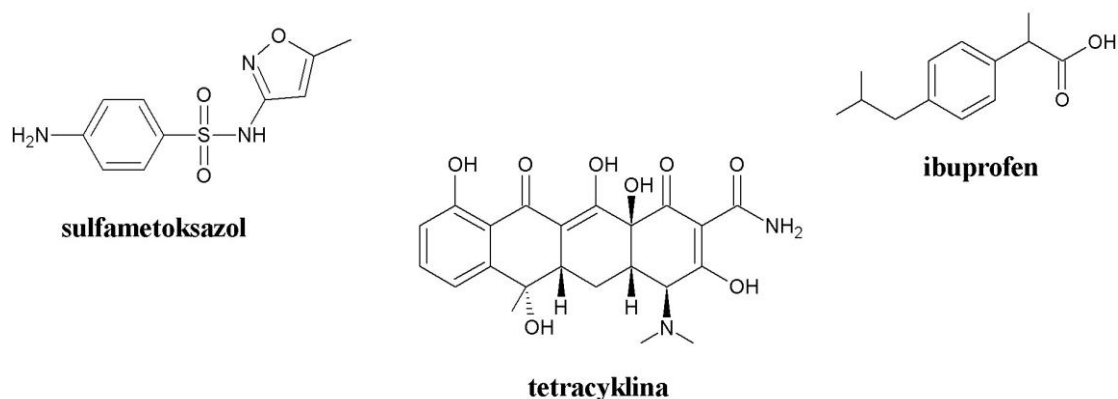
Podstawowe informacje o ibuprofenu (IBU), tetracyklinie (TC) i sulfametoksazolu (SMX) zostały przedstawione w Tabeli 4.2, a ich wzory strukturalne na Rysunku 4.4.

Tabela 4.2. Podstawowe informacje o wybranych farmaceutykach

	Ibuprofen (IBU)	Tetracyklina (TC)	Sulfametoksazol (SMX)
Masa cząsteczkowa (g/mol)	206,28	444,43	253,28
LogK _{ow}	3,84	-1,3	0,89
Rozpuszczalność w wodzie (g/L)	0,021	1,33	0,46
pKa	4,9 ^a	3,3; 7,68; 9,68 ^b	1,7;5,7 ^c
Wzór sumaryczny	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S

LogK_{ow} – współczynnik podziału n-oktanol/woda; pKa – stała dysocjacji

^a [181]; ^b [182]; ^c [183]



Rysunek 4.4. Wzory strukturalne ibuprofenu, tetracykliny i sulfametoksazolu

Metodyka badań adsorpcji wybranych farmaceutyków z wodnych roztworów monoskładnikowych

Do badań wykorzystano sole wybranych farmaceutyków – sól sodową ibuprofenu, chlorowodorek tetracykliny oraz sól sodową sulfametoksazolu. Badania procesów adsorpcji wybranych farmaceutyków z roztworów wodnych na materiałach hybrydowych prowadzono metodą statyczną, uwzględniając wpływ pH, dawki materiału, czasu kontaktu i stężenia początkowego na proces adsorpcji. Zbadano również możliwość regeneracji materiałów hybrydowych po procesie adsorpcji farmaceutyków. W celu zbadania adsorpcji IBU, TC, SMX na materiałach hybrydowych sporządzono roztwory podstawowe o stężeniu 200 mg/L, które rozcieńczano w zależności od potrzeb.

Wszystkie próbki po procesie adsorpcji odwirowano w wirówce z prędkością 8000 rpm w celu oddzielenia adsorbentu od roztworu adsorbentu. Pomiary pH przeprowadzono zarówno przed, jak i po procesie adsorpcji. Stężenie adsorbentu przed i po procesie adsorpcji w badanych roztworach określono za pomocą spektrofotometru UV-Vis (Shimadzu UV-2600i). Badania adsorpcji farmaceutyków z roztworów wodnych prowadzono w dwóch powtórzeniach, a uzyskane wyniki uśredniono. Do każdego eksperymentu przygotowano próbki ślepe z materiałami hybrydowymi w 25 ml wody destylowanej, aby wykluczyć wpływ materiału na pomiary absorbancji, oraz próbki kontrolne bez adsorbentu w celu wykluczenia błędów związanych z odparowaniem bądź rozkładem farmaceutyków. Niniejsza procedura została zastosowana do badań wpływu pH, czasu kontaktu, stężenia początkowego na proces adsorpcji oraz regeneracji materiałów po procesie adsorpcji.

Badania wpływu pH na proces adsorpcji

Pomiary pH przeprowadzono w temperaturze pokojowej, stosując następujące warunki: dawka materiału hybrydowego 1 g/L, zakres pH od 2 do 10, stężenie adsorbentu 10 mg/L (z wyjątkiem adsorpcji ibuprofenu na materiałach zmodyfikowanych β -cyklodekstryną, gdzie stężenie adsorbentu wynosiło 25 mg/L). Pomiary pH prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm przez 24h.

Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz pojemność sorpcyjną q_e (mg/g) zgodnie ze wzorami:

$$\% \text{ usuwania} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

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

gdzie: C_0 i C_e – początkowe i równowagowe stężenie adsorbentu w fazie wodnej [mg/L], V – objętość roztworu [L], m – masa adsorbentu [g].

Badania wpływu dawki na proces adsorpcji

Badania wpływu dawki prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując następujące warunki: optymalna wartość pH, dawka materiału hybrydowego w zakresie od 0.5 do 4 g/L, stężenie adsorbentu 10 mg/L (dla TC i SMX) i 25 mg/L (dla IBU). Pomiary dawki prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm przez 24h. Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz pojemność sorpcyjną q_e (mg/g) zgodnie ze wzorami:

$$\% \text{ usuwania} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

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

gdzie: C_0 i C_e – początkowe i równowagowe stężenie adsorbentu w fazie wodnej [mg/L], V – objętość roztworu [L], m – masa adsorbentu [g].

Badania wpływu czasu kontaktu na proces adsorpcji

Pomiary czasu kontaktu prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując następujące warunki: optymalna wartość pH i dawki materiału hybrydowego, stężenie adsorbentu 10 mg/L (dla TC i SMX) i 25 mg/L (dla IBU). Pomiary prowadzono w kolbie stożkowej o pojemności 1000 ml (objętość roztworu adsorbentu wynosiła 500 ml), której zawartość mieszano ze stałą prędkością 120 rpm. Z kolby pobierano roztwór w odpowiednich interwałach czasowych, aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi. Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz ilość

związków zaadsorbowanych po czasie t (q_t) w przeliczeniu na jednostkę masy materiału hybrydowego zgodnie ze wzorami:

$$\% \text{ usuwania} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

gdzie: C_0 i C_t – początkowe stężenie adsorbentu w fazie wodnej i po czasie t [mg/L], V – objętość roztworu [L], m – masa adsorbentu [g].

Badania wpływu stężenia początkowego na proces adsorpcji

Z roztworów podstawowych przygotowano serię rozcieńczeń o stężeniach $C_0 = 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100$ mg/L. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, stosując optymalną wartość pH i dawkę dla danego układu, w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu. Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz pojemność sorpcyjną q_e (mg/g) zgodnie ze wzorami:

$$\% \text{ usuwania} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

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

gdzie: C_0 i C_e – początkowe i równowagowe stężenie adsorbentu w fazie wodnej [mg/L], V – objętość roztworu [L], m – masa adsorbentu [g].

Regeneracja materiałów po procesie adsorpcji

Badania możliwości ponownego wykorzystania materiałów hybrydowych po procesie adsorpcji farmaceutyków przeprowadzono stosując stężenie adsorbentu 10 mg/L (dla TC i SMX) i 25 mg/L (dla IBU). Badania prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu oraz etanolu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm przez 2h. Przeprowadzono pięć cykli adsorpcji i desorpcji z wykorzystaniem etanolu oraz określono skuteczność adsorpcji (%) po każdym cyklu regeneracji.

Metodyka badań adsorpcji wybranych farmaceutyków z wodnych roztworów wieloskładnikowych

Badania procesów adsorpcji wybranych farmaceutyków (IBU, SMX, TC) z wodnych roztworów wieloskładnikowych na materiałach hybrydowych prowadzono metodą statyczną, uwzględniając wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji. Roztwór podstawowy przygotowano w kolbie miarowej o pojemności 1L, odważając po 0,2 g każdego ze składników (soli sodowej IBU, soli sodowej SMX i chlorowodorku TC). Przygotowany roztwór rozcieńczano w zależności od potrzeb. Wszystkie próbki po procesie adsorpcji odwirowano dwukrotnie w wirówce z prędkością 10 000 rpm. Do określenia stężeń adsorbatów przed i po procesie adsorpcji w badanych roztworach wykorzystano system HPLC-qTOF. Badania adsorpcji farmaceutyków z roztworów wodnych prowadzono w dwóch powtórzeniach, a uzyskane wyniki uśredniono.

Analizę HPLC-MS/MS przeprowadzono przy użyciu systemu Agilent, składającego się z następujących elementów:

- Czterokanałowa pompa gradientowa 1260 Agilent Infinity II,
- Termostatowany automatyczny dozownik próbek 1260 Agilent Infinity II,
- Termostat kolumnowy utrzymujący temperaturę pracy kolumny 30°C 1260 Infinity II,
- Detektor mas typu Q-TOF Agilent 6546,
- Źródło jonów ESI
- Oprogramowanie Mass Hunter v.10 (qual.) i v12 (quant)
- Biblioteka METLIN dokładnych mas 80 058 związków
- Kolumna Eclipse Plus C18, 4.6x250mm, 5µm
- Objętość dozowana 5 µl.

W skład fazy ruchomej wchodziły:

- rozpuszczalnik A – roztwór 0,1% kwasu mrówkowego w wodzie (HPLC grade)
- rozpuszczalnik B – roztwór 0,1% kwasu mrówkowego w metanolu (LC-MS grade). System działał w liniowym gradiencie:
 - 0–3 min faza ruchoma B narost od 10% do 70%,
 - 3-4 min faza ruchoma B narost od 70% do 98%,

- następnie izokratycznie od 4–9 min, po 9 min faza ruchoma B spadała do 10% i układ stabilizowano przez 15 min. Przepływ fazy ruchomej - 0,5ml/min.

Spektrometrię mas przeprowadzono z wykorzystaniem tandemowego spektrometru typu Q-TOF (sprzężenie analizatora kwadrupolowego i czasu przelotu jonów) wyposażonego w źródło jonów typu elektrosprej (ESI). Jony powstały w trybie jonów dodatnich. Napięcie elektrorozpylacza wynosiło -4,700 V a temperatura źródła jonów 350°C. Ciśnienie gazu osłonowego i przepływ gazu wynosiło odpowiednio 45 psi i 13,0 L/min. Układ zoptymalizowano przez Optimizer (Agilent, USA) w celu maksymalizacji odpowiedzi sygnału dla poszczególnych analitów, a tym samym zoptymalizowania instrumentalnego limitu detekcji (IDL).

Analizę ilościową oparto na intensywności jonów pseudocząsteczkowych $[M+H]^+$, które w przypadku analizowanych farmaceutyków były jonami najintensywniejszymi. Natomiast jako jony potwierdzające wybrano jon $[M+Na]^+$, a w przypadku niektórych próbek $[M+K]^+$.

Badania wpływu stężenia początkowego na proces adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych

Zbadano wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji wybranych farmaceutyków (IBU, SMX, TC) na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, MK. Z roztworu podstawowego przygotowano serię rozcieńczeń o stężeniach $C_0 = 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100$ mg/L. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, przy dwóch wartościach pH, które są granicznymi pH ścieków odprowadzanych z oczyszczalni ścieków do środowiska w Polsce (6,5 i 9), w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu przez 8; 7; 3,5; 2,5; 11; 11; 9; 11; 11 h odpowiednio dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, MK. Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz pojemność sorpcyjną q_e (mg/g).

Metodyka badań adsorpcji farmaceutyków ze ścieków szpitalnych

Przetestowano skuteczność usuwania farmaceutyków obecnych w ściekach z trzech ośrodków szpitalnych w Lublinie na trzech materiałach: MCM-41-CD, SBA-15-CD i MK. Badania prowadzono metodą statyczną, w temperaturze pokojowej, w naturalnym pH ścieków, w kolbach stożkowych o pojemności 50 ml, a objętość roztworu adsorbentu wynosiła 25 ml. Kolby mieszano ze stałą prędkością 120 rpm przez 24h. Wszystkie próbki po procesie adsorpcji odwirowano dwukrotnie w wirówce z prędkością 10 000 rpm. Następnie próbki przesączono przez filtr strzykawkowy 0,22 µm. Stężenia adsorbatów przed i po procesie adsorpcji w badanych roztworach określono wykorzystując system HPLC-qTOF, stosując warunki analizy chromatograficznej przedstawione w metodyce badań roztworów wieloskładnikowych. Badania adsorpcji farmaceutyków z roztworów wodnych prowadzono w dwóch powtórzeniach, a uzyskane wyniki uśredniono. Na podstawie uzyskanych danych obliczono skuteczność usuwania (%) oraz pojemność sorpcyjną q_e (mg/g).

Kinetyka adsorpcji

W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych oraz określenia mechanizmu procesu adsorpcji farmaceutyków na materiałach hybrydowych wykorzystano trzy modele kinetyczne: model pseudo-pierwszego rzędu (zwany również modelem Lagergrensa) [184], model pseudo-drugiego rzędu [185] oraz model Elovicha [186].

Model pseudo-pierwszego rzędu (PFO) opisuje szybkość procesu adsorpcji, która jest wprost proporcjonalna do różnicy między stężeniem adsorbentu na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi a jego stężeniem po czasie t . Nieliniową i liniową postać równania dla modelu pseudo-pierwszego rzędu można wyrazić odpowiednio:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$$

gdzie: q_e [mg/g] i q_t [mg/g] to ilość adsorbentu zaadsorbowanego na powierzchni adsorbentu odpowiednio w stanie równowagi i po czasie t , k_1 to stała szybkości reakcji wyznaczona z równania PFOE [1/min].

Model pseudo-drugiego rzędu (PSO) zaproponowany przez Ho i McKay [185] zakłada, że szybkość zapełniania miejsc aktywnych jest proporcjonalna do kwadratu

liczby niezajętych miejsc. Równanie dla modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu w postaci nieliniowej i liniowej jest następujące:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

gdzie: k_2 jest stałą szybkości pseudo-drugiego rzędu wyznaczoną z równania PSOE [g/mg·min].

Model Elovicha zakłada, że miejsca aktywne adsorbentu są heterogeniczne i dlatego wykazują różne energie aktywacji dla chemisorpcji. Równanie dla modelu kinetycznego Elovicha w postaci nieliniowej i liniowej jest następujące:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$$

$$\ln q_t = \ln \frac{1}{\beta} + \ln^2(1 + \alpha \beta t)$$

gdzie: α – współczynnik Elovicha reprezentujący początkową szybkość adsorpcji [g/mg·min], β – współczynnik Elovicha reprezentujący stałą desorpcji [g/mg].

Izotermy adsorpcji

Proces adsorpcji farmaceutyków z roztworów wodnych na materiałach hybrydowych opisano za pomocą izoterm adsorpcji. Opisują one zależność między równowagowym stężeniem adsorbentu a równowagową ilością zaadsorbowanej substancji w określonej temperaturze. W niniejszej pracy, do interpretacji danych eksperymentalnych, wykorzystano trzy powszechnie stosowane modele izoterm: Langmuira [187], Freundlicha [188] i Temkina [189].

Model izoterm Langmuira opiera się na następujących założeniach: a) adsorbenty mają na swojej powierzchni specyficzne miejsca zwane miejscami aktywnymi, b) proces adsorpcji zachodzi na miejscach aktywnych, c) adsorpcja jest monowarstwowa (każde miejsce aktywne może zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbentu), d) zaadsorbowane cząsteczki nie oddziałują ze sobą. Nieliniowa i liniowa postać modelu izoterm Langmuira przedstawiana jest następująco:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

gdzie: q_m jest maksymalną pojemnością adsorpcyjną adsorbentu w modelu Langmuira [mg/g], K_L jest stałą Langmuira [L/mg].

Model izotermy Freundlicha jest jedną z najczęściej stosowanych izoterm w adsorpcji. Zakłada on wielowarstwową adsorpcję na heterogenicznej powierzchni adsorbentu. Początkowo izoterma ta była stosowana do adsorpcji gazów, jednak z czasem znalazła szerokie zastosowanie do opisu procesów adsorpcji w fazach ciekłych. Model zakłada, że wszystkie miejsca adsorpcji są podobne i nie oddziałują ze sobą. Nieliniowa i liniowa postać modelu Freundlicha jest wyrażona przez równania:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

gdzie: K_F to stała Freundlicha [(mg/g)(L/mg)^{1/n}], a n to stała związana z intensywnością procesu sorpcji.

Model izotermy Temkina zakłada, że ciepło adsorpcji adsorbatów w warstwie maleje liniowo, a nie logarytmicznie wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni adsorbentu, ze względu na występujące interakcje adsorbat-adsorbat. Nieliniowy i liniowy model izotermy Temkina jest przedstawiany jako:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) = B_T \ln(K_T C_e)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

gdzie: K_T – stała izotermy Temkina [L/mg], b_T – stała Temkina związana z ciepłem sorpcji [kJ/mol], R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/mol·K], T – temperatura bezwzględna [K].

5. Wyniki badań materiałów wyjściowych i po procesach modyfikacji

Wyniki badań dla materiałów NaX, NaX-CD i NaX-APTES oraz

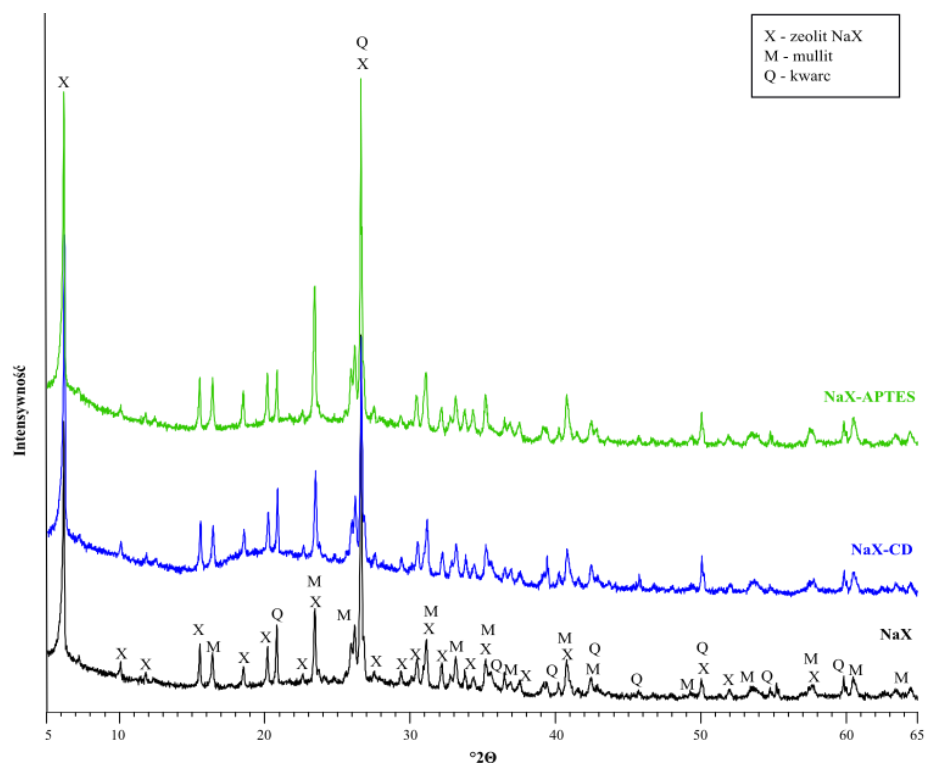
NaA, NaA-CD i NaA-APTES

Zeolit NaX należy do grupy faujazytu (FAU według klasyfikacji IUPAC i IZA). Struktura FAU charakteryzuje się obecnością podwójnego szkieletu sześciopierścieniowego (D6R). Składa się on z jednostek sodalitowych tworzących komory, które są połączone ze sobą sześciokątnymi graniastosłupami (podwójny pierścień sześcioczłonowy D6R). Taki układ jednostek strukturalnych tworzy drugi rodzaj komór zwanych superkomorami o średnicy ok. 1,3 nm, które z kolei połączone są ze sobą czterema 12-członowymi pierścieniami o średnicy ok. 0,74 nm, stanowiącymi wewnętrzne pory struktury krystalicznej.

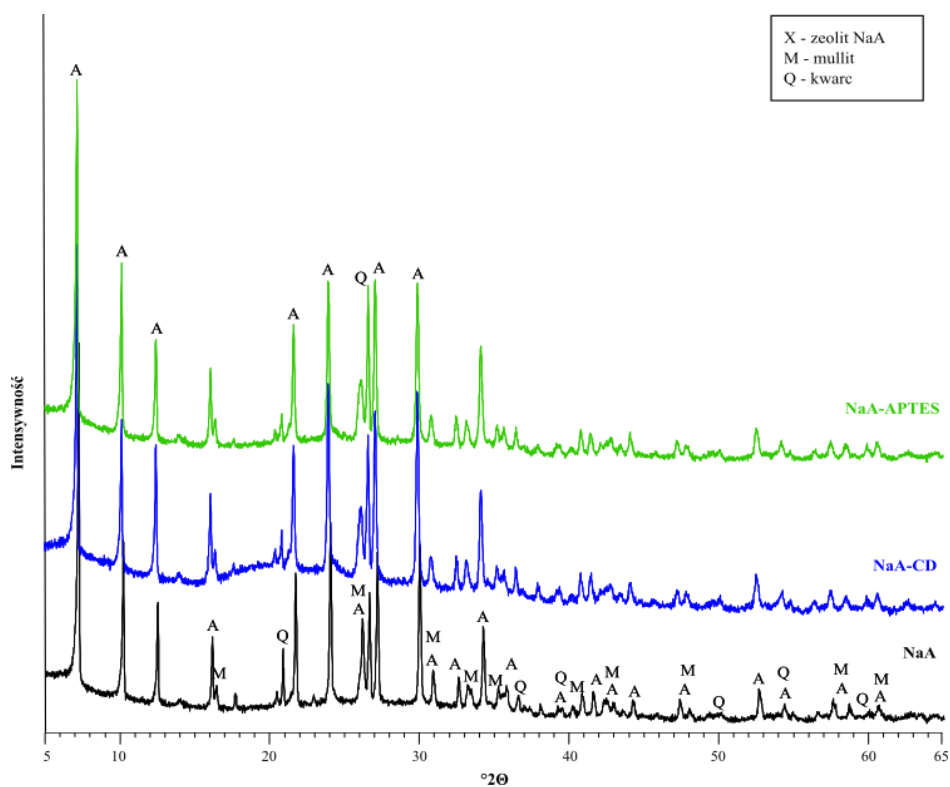
Zeolit NaA należy do grupy Linde A (LTA według klasyfikacji IUPAC i IZA). Struktura LTA charakteryzuje się obecnością podwójnego szkieletu czteropierścieniowego (D4R). Strukturę tworzą kubooktaedryczne jednostki sodalitowe (komora β) o średnicy 0,66 nm, połączone ze sobą za pomocą podwójnych czteroczłonowych pierścieni D4R. W strukturze przestrzennej każdy kubooktaedr jest połączony z sześcioma innymi, tworząc przestrzeń zwaną dużą komorą α o średnicy 1,14 nm, do której prowadzi sześć ośmioczłonowych pierścieni o średnicy 0,42 nm.

Rentgenowska analiza składu fazowego (XRD)

Dyfraktogramy obrazujące skład mineralny materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES oraz NaA, NaA-CD, NaA-APTES przedstawiają odpowiednio Rysunki 5.1 i 5.2. Na dyfraktogramie materiału zeolitowego NaX można wyróżnić refleksy charakterystyczne dla fazy NaX, rozpoznawane po charakterystycznych wartościach $d_{hkl} = 14,45; 8,85; 3,34; 2,89, 2,79 \text{ \AA}$, a obecność fazy zeolitej typu NaA potwierdzają refleksy $d_{hkl} = 12,23; 8,65; 3,70; 3,28; 2,98 \text{ \AA}$. Ponadto, na dyfraktogramach obu materiałów zeolitycznych widoczne są fazy wskazujące na obecność amorficznego szkliwa glinokrzemianowego, będącego nieprzereagowaną pozostałością popiołową, rozpoznawanego przez charakterystyczne podniesienie linii tła w zakresie kątowym od 15 do 35° 2 θ . Refleksy charakterystyczne dla faz NaX i NaA są obecne również na dyfraktogramach materiałów po obu modyfikacjach, co wskazuje na fakt, że podczas modyfikacji fazy mineralne obu badanych zeolitów nie zmieniają swojego charakteru strukturalnego.



Rysunek 5.1. Dyfraktogramy materiałów NaX, NaX-CD i NaX-APTES

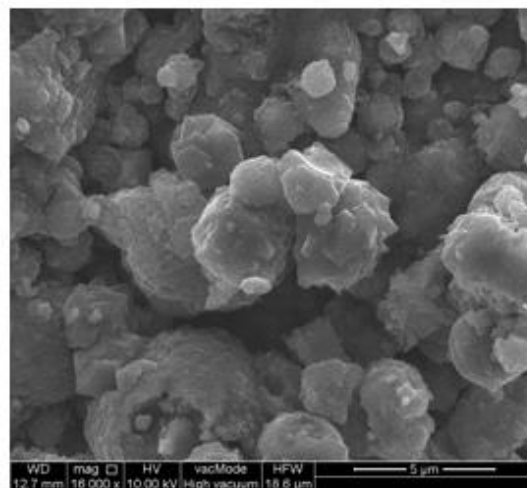
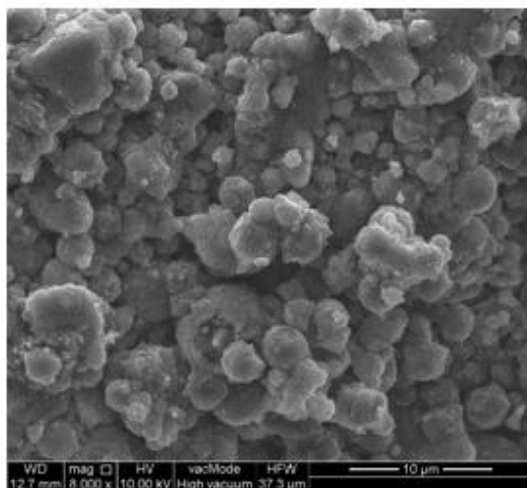


Rysunek 5.2. Dyfraktogramy materiałów NaA, NaA-CD i NaA-APTES

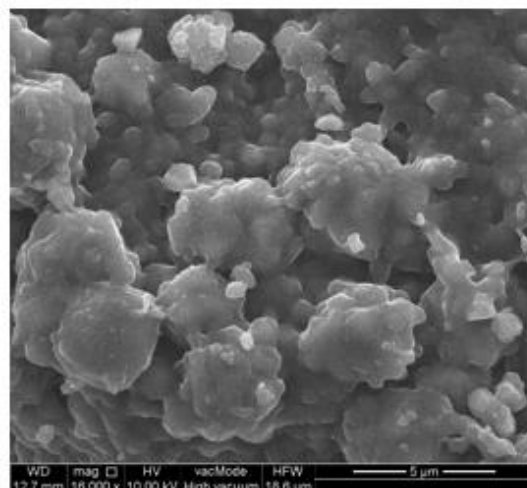
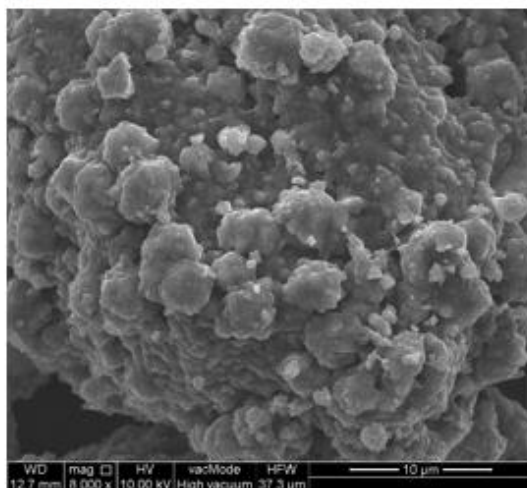
Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą składu chemicznego (SEM-EDS)

Morfologię powierzchni zeolitów NaX i NaA oraz materiałów hybrydowych NaX-CD, NaX-APTES, NaA-CD, NaA-APTES zbadano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, a obrazy wykonane za jego pomocą przedstawiono na Rysunkach 5.3 i 5.4. Analiza morfologiczna pozwoliła na stwierdzenie, że materiał zeolitowy NaX charakteryzuje się obecnością izometrycznych kryształów ośmiokątnych, charakterystycznych dla zeolitów z grupy faujazytu. Kryształy te przerastają się wzajemnie, niektóre z nich są lekko zdeformowane, i tworzą mniejsze lub większe skupiska. Na mikrofotografiach materiału zeolitowego NaA zaobserwowano dobrze ukształtowane sześciennie kryształy o pokroju regularnym, osadzone na sferach popiołowych lub nieregularnych fragmentach popiołu. Na zdjęciach obu materiałów zeolitowych zaobserwowano nieprzereagowane kuliste cząstki popiołu lotnego złożone ze szkliwa glinokrzemianowego (których obecność potwierdzono również za pomocą analizy składu fazowego XRD). Można zauważyć znaczące zmiany w morfologii materiałów zeolitowych po modyfikacji β -CD. Krystaliczne i dobrze ukształtowane struktury oraz przestrzenie między nimi zostały pokryte warstwą amorficznej substancji organicznej. Pojawiły się również nieregularne granulki, które tworzą mniejsze lub większe przerośnięte skupiska pomiędzy kryształami lub tworzą wokół nich okluzję. Widać je również na powierzchni sfer popiołu. NaX-CD oraz NaA-CD mają gładze powierzchnie, złożone z elementów o mniej ostrych kształtach niż wyjściowy materiał zeolitowy, o mniejszej jednorodności i krystaliczności. Formy kulek na powierzchni materiałów po modyfikacji β -CD są podobne do obrazów czystej cyklodekstryny zarejestrowanych przez Lv i in. [190]. Materiały zmodyfikowane 3-aminopropylotrietoksylanem charakteryzują się bardziej chropowatą powierzchnią. Występują niewielkie zakrąglenia krawędzi lub naroży kryształów spowodowane procesem modyfikacji, jednakże podstawowa geometria zostaje zachowana. Grupy aminosilanowe obecne na powierzchni materiałów powodują niewielką agregację (grupy aminowe mają tendencję do promowania wiązania między cząsteczkami) oraz tworzą cienką, nieco amorficzną warstwę na strukturze krystalicznej. Wszystkie wymienione obserwacje sugerują udaną modyfikację materiałów za pomocą aminosilanu [191].

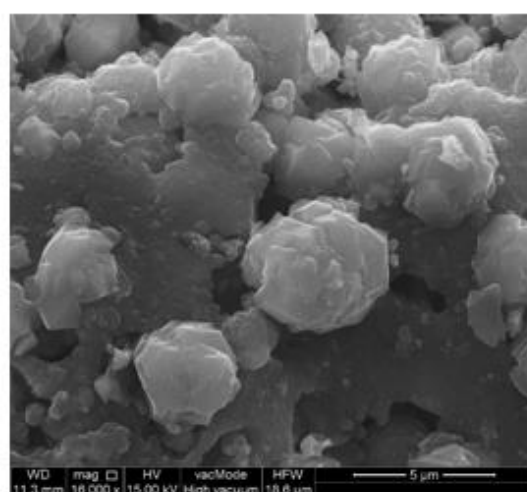
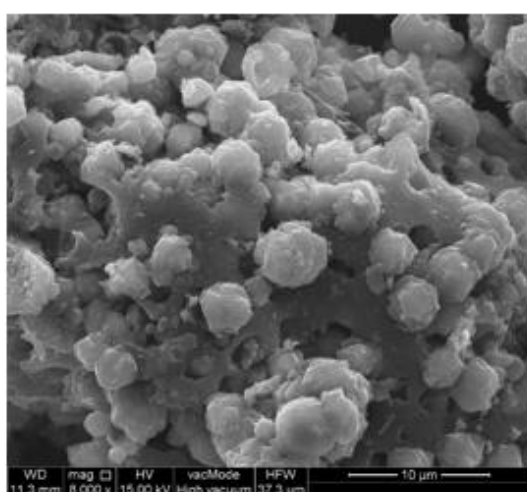
NaX



NaX-CD

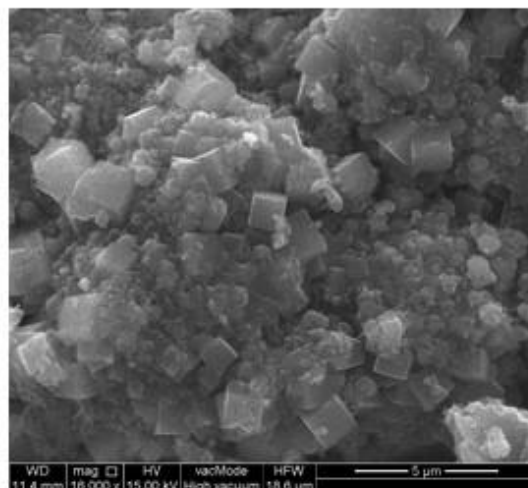
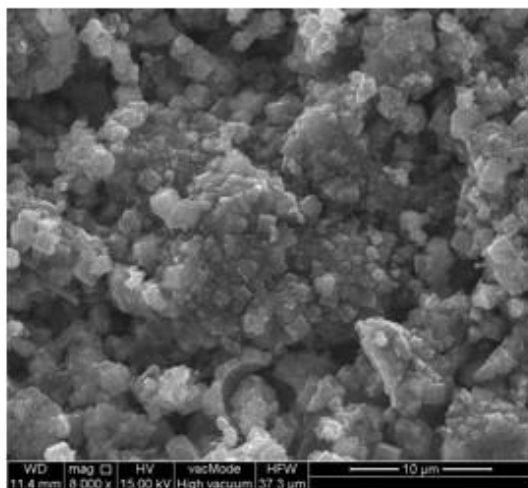


NaX-APTES

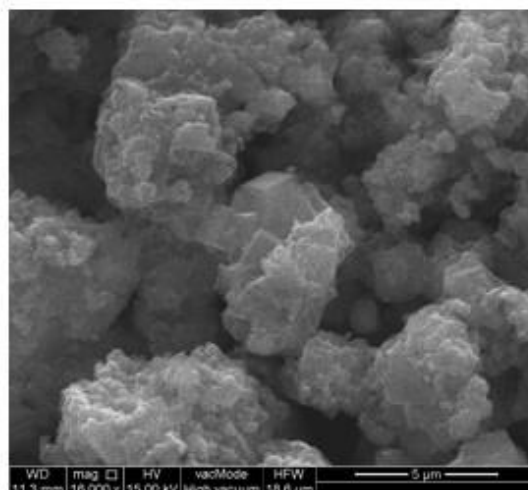
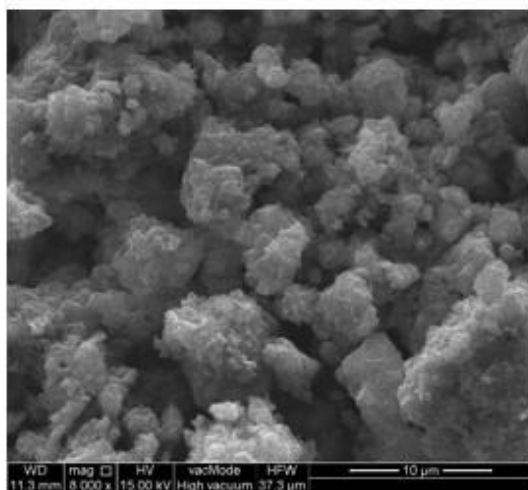


Rysunek 5.3. Mikrofotografie SEM materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES w powiększeniach: 8000x i 16000x

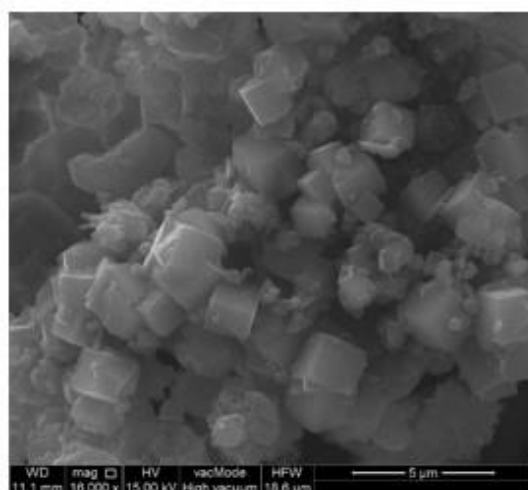
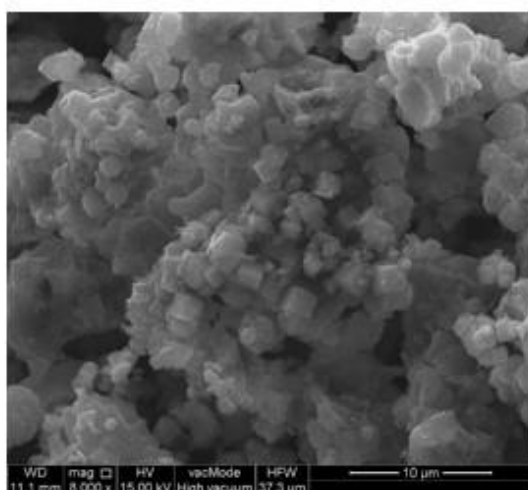
NaA



NaA-CD



NaA-APTES



Rysunek 5.4. Mikrofotografie SEM materiałów NaA, NaA-CD, NaA-APTES w powiększeniach: 8000x i 16000x

Analiza składu chemicznego (XRF)

W Tabeli 5.1 przedstawiono wyniki analizy składu pierwiastkowego materiałów zeolitowych przed i po procesach modyfikacji. Analiza XRF wykazała, że oba materiały zeolitowe NaX i NaA składają się głównie z krzemu, glinu, żelaza i wapnia. Po procesach modyfikacji zarówno cyklodekstryną, jak i 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES) zaobserwować można spadek zawartości w zasadzie wszystkich badanych tlenków. Jedynie w przypadku modyfikacji APTES obserwujemy delikatny wzrost zawartości SiO₂, co można przypisać dodaniu grup silanolowych.

Spadek zawartości tlenków jest większy w przypadku modyfikacji cyklodekstryną, niż w przypadku APTES. W przypadku materiału NaX-CD w porównaniu do NaX nastąpił znaczny wzrost wartości LOI (z 8,40% do 35,15%) a dla materiału NaA-CD w porównaniu do NaA nastąpił wzrost z 8,75% do 32,75%. W przypadku materiałów NaX-APTES i NaA-APTES ten wzrost był znacznie mniejszy – odpowiednio do 11,91% i 11,08%. Modyfikacja cyklodekstryną powoduje wzrost wartości LOI, co może sugerować wprowadzenie dużych ilości materii organicznej do porowatej struktury materiału. Może to wskazywać na lepszą skuteczność modyfikacji, co również znajduje potwierdzenie w zmianach wartości LOI.

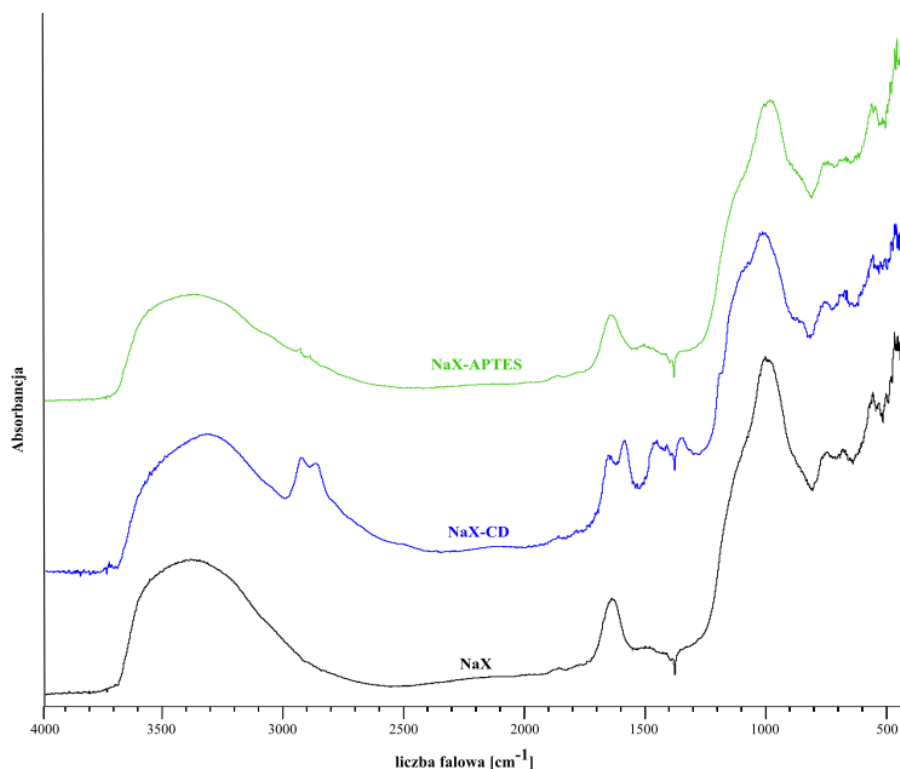
Tabela 5.1. Skład chemiczny (tlenkowy) materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES, NaA, NaA-CD, NaA-APTES

Materiał	Zawartość [%]								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOI
NaX	1,77	2,35	21,28	45,16	1,95	5,93	1,39	11,28	8,40
NaX-CD	2,19	1,17	12,33	37,63	1,30	3,77	0,90	5,20	35,15
NaX-APTES	1,45	2,18	20,79	47,76	1,83	5,65	1,32	6,69	11,91
NaA	7,05	1,84	23,45	41,16	1,88	4,84	1,29	9,23	8,75
NaA-CD	5,16	0,73	12,99	36,70	1,33	3,49	0,97	5,51	32,75
NaA-APTES	6,18	1,72	22,83	43,75	1,83	4,66	1,27	6,23	11,08

Analiza grup funkcyjnych

Wyniki analizy FTIR materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES oraz NaA, NaA-CD, NaA-APTES przedstawiają odpowiednio Rysunki 5.5 i 5.6. Widma materiałów zeolitowych NaX i NaA charakteryzują się obecnością pasm typowych dla struktur

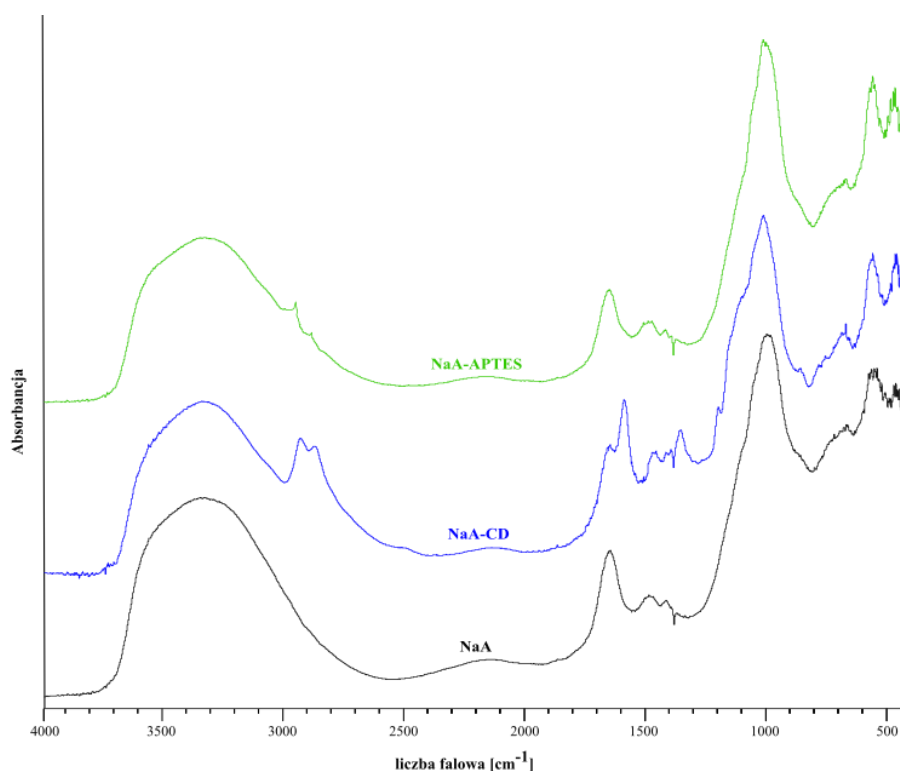
zeolitowych odpowiednio z grupy faujazytu (FAU) i zeolitu A (LTA). Analiza grup funkcyjnych materiałów NaX-CD i NaA-CD potwierdza skuteczną modyfikację za pomocą β -CD, z uwagi na obecność pasm charakterystycznych zarówno dla materiału zeolitowego, jak i β -CD. Co więcej, obecne są również charakterystyczne pasma przypisane niektórym grupom znajdującym się w cząsteczce łącznika (GLYMO). Widma FTIR materiałów NaX-APTES i NaA-APTES również potwierdzają otrzymanie materiału hybrydowego, rozpoznawanego poprzez pojawienie się nowych pasm związanych z obecnością 3-aminopropylotrietoksysilanu.



Rysunek 5.5. Widma FTIR materiałów NaX, NaX-CD i NaX-APTES

Wszystkie badane materiały mają szerokie pasmo z maksimum przy $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, które jest związane z obecnością drgań rozciągających grup -OH cząsteczek wody. W przypadku materiałów po modyfikacji β -CD można wyróżnić dwa charakterystyczne pasma pochodzące od asymetrycznych drgań grup -CH₂- oraz symetrycznych drgań rozciągających grup -CH₃ i -CH₂-, zlokalizowane przy 2936 cm^{-1} i 2866 cm^{-1} dla NaX-CD oraz 2938 i 2870 cm^{-1} dla NaA-CD. Pasma te wskazują na obecność łańcucha węglowodorowego i grupy metylowej cząsteczki łącznika, a także mogą być związane z drganiami grup węglowodorowych obecnych w β -CD. Pasma przy liczbach falowych w zakresie $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ są związane z drganiami zginającymi grup -OH tak zwanej wody zeolitowej. Pasma przy $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, obecne we wszystkich materiałach, wskazuje

na obecność węglanów. Na widmach materiałów hybrydowych NaX-CD i NaA-CD zaobserwowano znaczące zmiany w zakresie liczb falowych $1420\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. Pasma w tym zakresie są przypisywane drganiom zginającym -OH w płaszczyźnie, pochodzącym od merów glukozy budujących kubek cyklodekstryny, a widoczne zmiany wskazują na skuteczność przeprowadzonej modyfikacji.



Rysunek 5.6. Widma FTIR materiałów NaA, NaA-CD i NaA-APTES

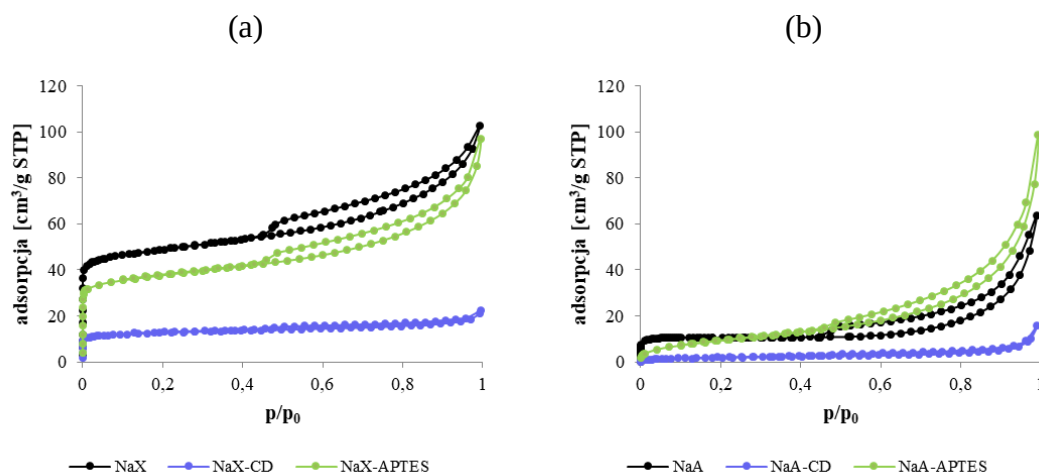
Ponadto pasmo przy $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ na widmach materiałów NaX-CD i NaA-CD można przypisać połączeniu -Si-O-C, które jest związane z obecnością wiązania chemicznego pomiędzy powierzchnią materiału zeolitowego a cząsteczką linkera (GLYMO). Dla wszystkich materiałów obserwujemy obecność silnego pasma w zakresie $1090\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym mostków Si-O-Si(Al). W wyniku modyfikacji β -CD intensywność tego pasma maleje, a jego kształt zmienia się, co jest związane z obecnością glukozydowych drgań rozciągających -O-C-C w jednostkach β -CD.

Zaobserwowano podobieństwo widm FTIR materiałów zeolitowych (NaX i NaA) i materiałów aminofunkcjonalizowanych (NaX-APTES i NaA-APTES). Ponadto, zidentyfikowano nowe pasmo przypisywane drganiom zginającym N-H przy $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$. Co więcej, zmniejszenie intensywności pasma odpowiadającego

drzaniom rozciągającym -OH przy około 3400 cm^{-1} i jego drzaniom zginającym w zakresie liczb falowych $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ potwierdza modyfikację. Dodatkowo, nowe pasma przy $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drzaniom rozciągającym C-H łańcucha alifatycznego, co wskazuje na zakotwiczenie APTES na powierzchni materiałów NaX i NaA.

Analiza parametrów teksturalnych

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla NaX, NaX-CD, NaX-APTES, NaA, NaA-CD i NaA-APTES przedstawiono na Rysunku 5.7. Parametry teksturalne wyżej wymienionych materiałów zebrano w Tabeli 5.2.



Rysunek 5.7. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES (a) i NaA, NaA-CD i NaA-APTES (b)

Materiał zeolitowy NaX i NaA wykazuje izotermę typu I, charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych. Adsorbowana objętość azotu jest mniejsza w przypadku większości materiałów hybrydowych (NaX-CD, NaA-CD, NaX-APTES), co odzwierciedla ich mniejszą powierzchnię właściwą. Wyjątek stanowi materiał NaA-APTES, dla którego odnotowano większą adsorbowaną objętość azotu w porównaniu do materiału NaA. Może to być spowodowane faktem, że proces modyfikacji wprowadził aminowe grupy funkcyjne, które mogą zwiększać aktywność powierzchniową i powinowactwo do cząsteczek azotu, prowadząc do wyższych zdolności adsorpcji azotu przy danym ciśnieniu względnym. Biorąc pod uwagę podobny przebieg izoterm dla materiałów po obu modyfikacjach, można stwierdzić, że struktura

porów matrycy nie uległa zmianie, a jedynie pory zostały częściowo zablokowane przez cząsteczki modyfikatora organicznego.

Tabela 5.2. Parametry teksturalne dla materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES, NaA, NaA-CD, NaA-APTES

	NaX	NaX-CD	NaX- APTES	NaA	NaA-CD	NaA- APTES
S_{BET} [m ² /g]	158	48	141	44	8	36
V_{total} [cm ³ /g]	0,102	0,016	0,112	0,084	0,014	0,153
D_p [nm]	5,664	4,415	8,664	10,182	6,672	13,011

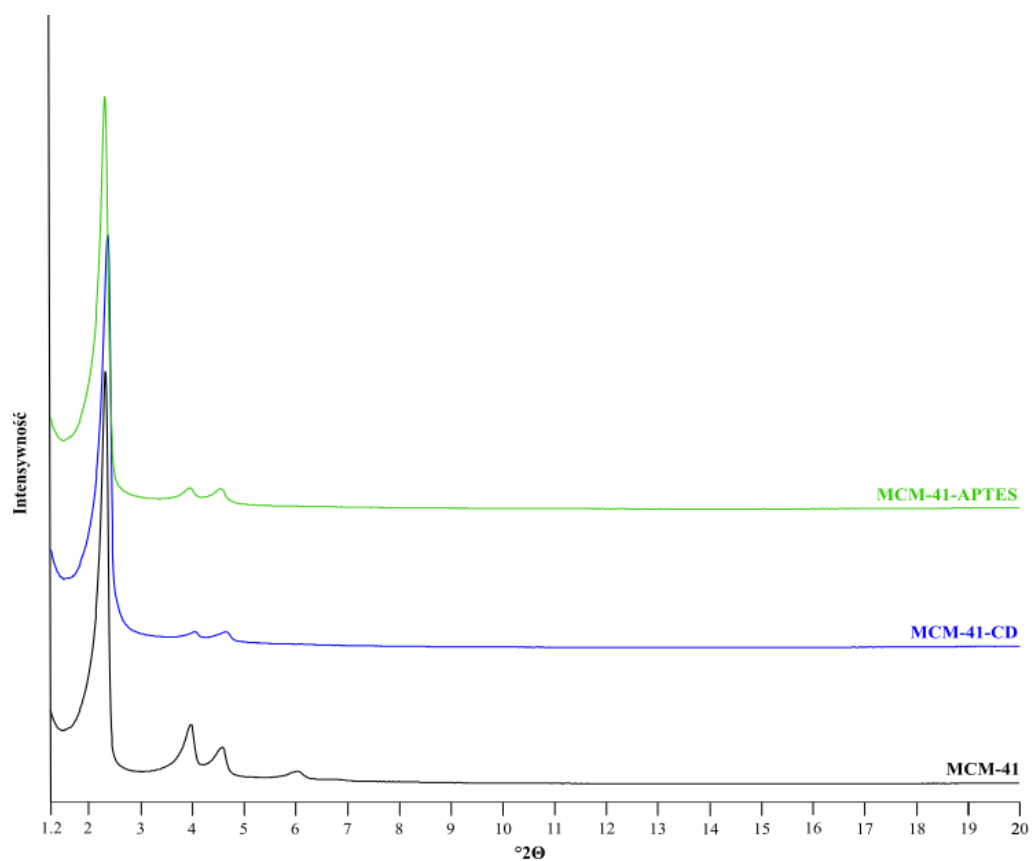
S_{BET} – wielkość powierzchni właściwej; V_{total} – całkowita objętość porów; D_p – średnica porów

Materiał zeolitowy NaX charakteryzuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą i większą całkowitą objętością porów w porównaniu do materiału zeolitowego NaA. Po modyfikacji zaobserwowano spadek S_{BET} materiałów hybrydowych w porównaniu do odpowiednich materiałów wyjściowych – spadek ten wyniósł ~70% w przypadku materiału NaX-CD, ~82% w przypadku materiału NaA-CD, ~11% w przypadku materiału NaX-APTES, ~18% w przypadku materiału NaA-APTES. Całkowita objętość porów V_{total} odpowiednich materiałów wyjściowych zmniejszyła się o ~84% dla NaX-CD i ~83% dla NaA-CD. W przypadku materiałów NaX-APTES i NaA-APTES tendencja była odwrotna – zaobserwowano wzrost całkowitej objętości porów – odpowiednio o ~9% i ~45%. Może to być spowodowane wygenerowaniem wtórnych porów związanych z agregacją struktur zeolitowych w większe skupiska. Ponadto, niektóre mikropory mogą być blokowane lub zajmowane przez grupy funkcyjne 3-aminopropylotrietoksylanu.

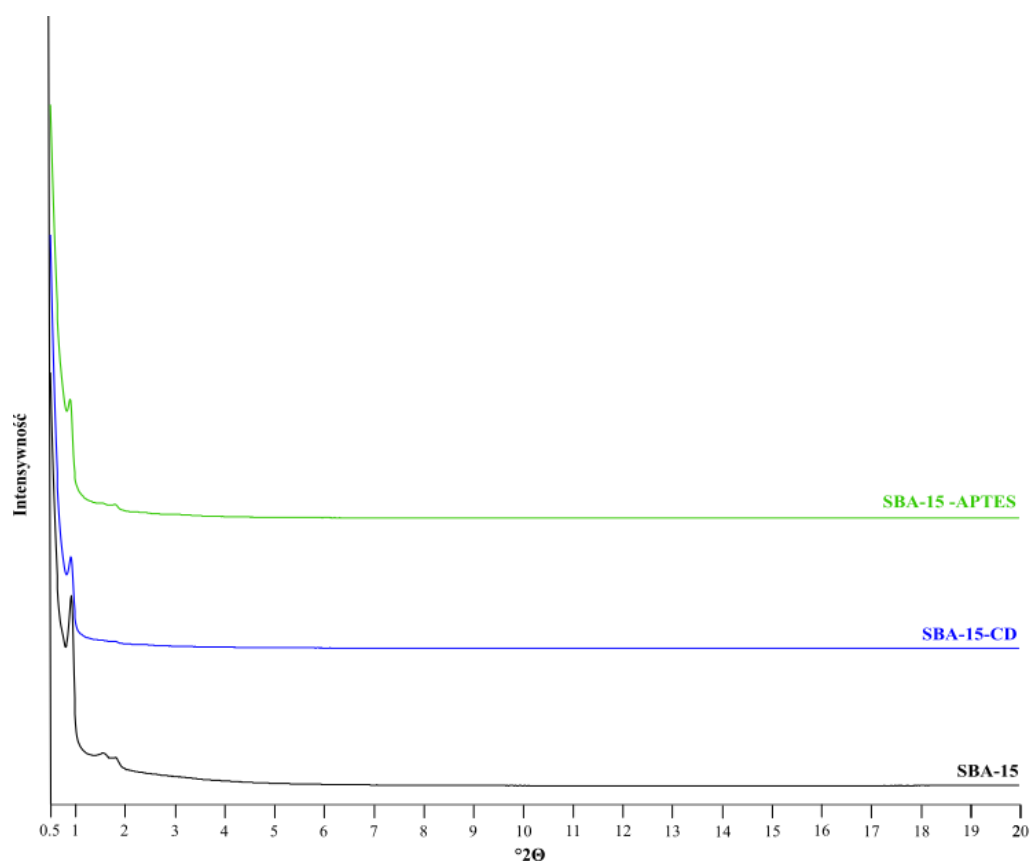
Wyniki badań dla materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES oraz SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES

Rentgenowska analiza składu fazowego (XRD)

Dyfraktogramy obrazujące skład mineralny materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES oraz SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES przedstawiają odpowiednio Rysunki 5.8 i 5.9. Dyfraktogramy mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 i SBA-15, w przeciwieństwie do dyfraktogramów materiałów zeolitowych wykazują obecność refleksów w zakresie niskokątowym. Intensywność oraz liczba widocznych sygnałów w zakresie kątów $2\theta = 0,5\text{--}6^\circ$ pozwalają na określenie stopnia uporządkowania struktur materiałów typu MCM-41 i SBA-15. Obecność uporządkowanej fazy mezoporowatego materiału krzemionkowego typu MCM-41 i SBA-15 oznaczono na podstawie ich charakterystycznych odległości międzyplaszczynowych. Występowanie uporządkowanej fazy krzemionkowej typu MCM-41 potwierdzają następujące refleksy $d_{hkl} = d_{100} = 40,67\text{\AA}$, $d_{110} = 23,20\text{\AA}$, $d_{200} = 19,88\text{\AA}$, $d_{210} = 15,00\text{\AA}$, a obecność fazy krzemionkowej typu SBA-15 potwierdzają następujące refleksy $d_{hkl} = 97,18; 52,00; 34,23\text{\AA}$. Brak obecności innych faz świadczy o wysokiej czystości otrzymanych materiałów. Intensywny pik (100) przy kącie 2θ około 2 wskazuje na obecność struktury MCM-41, a pik przy kącie 2θ około 0,9 wskazuje na obecność struktury SBA-15. Dwa stosunkowo słabe piki (110) i (200) na dyfraktogramach obu materiałów sugerują, że oba materiały posiadają strukturę heksagonalną. Fakt, że na dyfraktogramach badanych materiałów wyjściowych, oprócz głównego piku d_{100} są obecne jeszcze 3 (w przypadku materiału MCM-41) lub 2 (w przypadku materiału SBA-15) inne piki pozwala przypuszczać, że materiały te posiadają symetryczną sześciokątną strukturę porów. Zmniejszenie intensywności piku (100) dla materiałów typu MCM-41 i SBA-15 po modyfikacjach wskazuje, że ich heksagonalna struktura jest mniej uporządkowana. Podobnie niższa intensywność pików (110) i (200) dla materiałów MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15-CD i SBA-15-APTES w stosunku do materiałów wyjściowych pozwala stwierdzić, że materiały hybrydowe po procesach modyfikacji charakteryzują się mniejszym uporządkowaniem porów.



Rysunek 5.8. Dyfraktogramy materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES

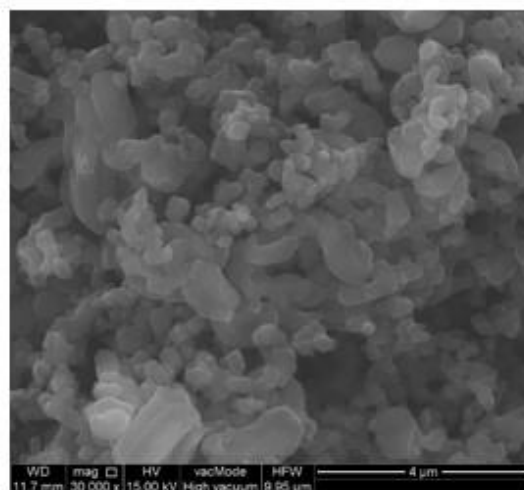
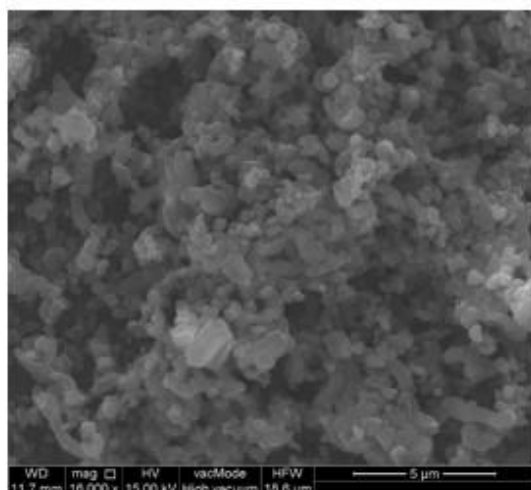


Rysunek 5.9. Dyfraktogramy materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES

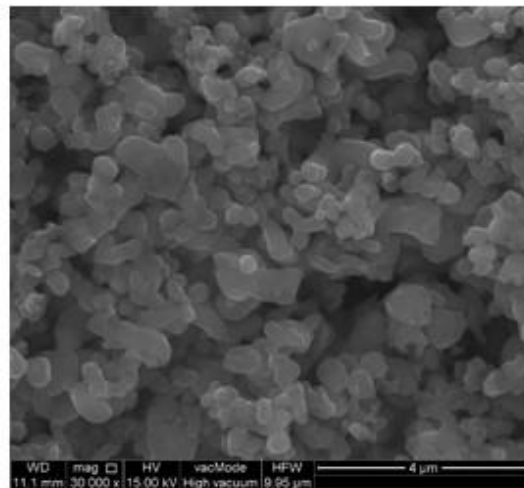
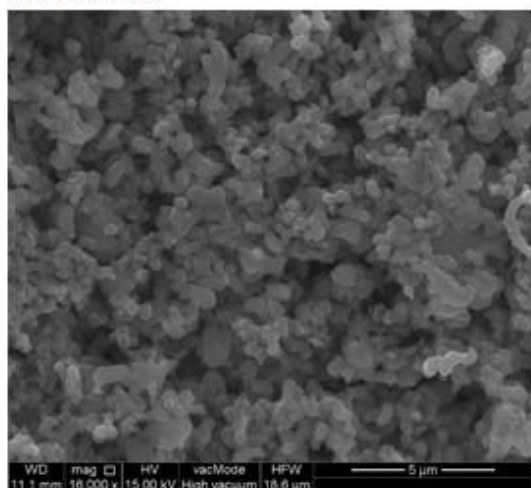
Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą składu chemicznego (SEM-EDS)

Morfologię powierzchni mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 i SBA-15 oraz materiałów hybrydowych MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15-CD, SBA-15-APTES zbadano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, a mikrofotografie wykonane za jego pomocą przedstawiono na Rysunkach 5.10 i 5.11. Badania materiałów potwierdzają obecność struktur krzemionkowych. Materiał MCM-41 charakteryzuje się zróżnicowaną lamelarną budową, a sferyczne i nieregularne cząstki tworzą luźne agregaty. Materiał SBA-15 występuje w formie ziarnistych agregatów, a jego powierzchnia jest lekko chropowata, co odzwierciedla regularność mezoporów obecnych w strukturze. Cząstki SBA-15 tworzą wzajemnie połączone sieci lub agregaty. Można zauważyć zmiany w morfologii mezoporowatych materiałów krzemionkowych po modyfikacji β -cyklodekstryną. Struktury krzemionkowe zostały pokryte warstwą amorficznej substancji organicznej. Pojawiły się również nieregularne granulki, które tworzą przerośnięte skupiska na powierzchni materiałów krzemionkowych, podobne do obrazów czystej cyklodekstryny zaprezentowanych w artykule Lv i wsp. [190]. Pomimo modyfikacji powierzchni za pomocą APTES, uporządkowana mezoporowata struktura charakterystyczna dla SBA-15 i MCM-41 zostaje zachowana. Sugeruje to, że modyfikacja za pomocą APTES ma charakter powierzchniowy, a nie strukturalny. Zauważyć można jednak pewne zmiany w morfologii. Zaobserwować można wzrost chropowatości po modyfikacji za pomocą APTES, wynikającą z przyłączenia cząsteczek APTES do powierzchni krzemionki. Zmodyfikowane cząstki wykazują tendencję do większej agregacji niż cząstki niezmodyfikowane, tworząc większe skupiska, co może być wynikiem interakcji między grupami funkcyjnymi na sąsiednich cząstkach.

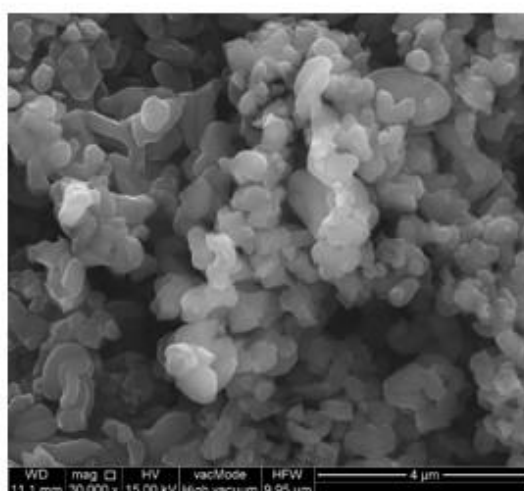
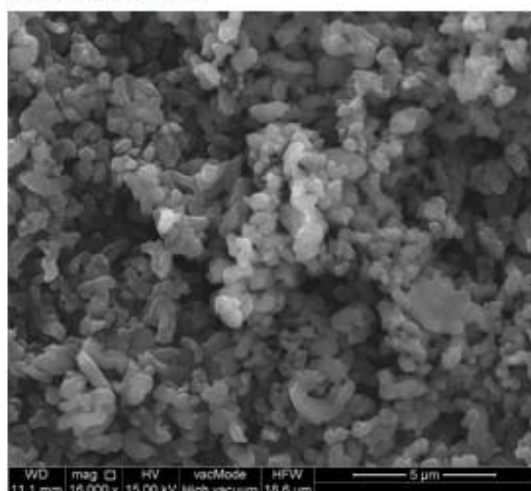
MCM-41



MCM-41-CD

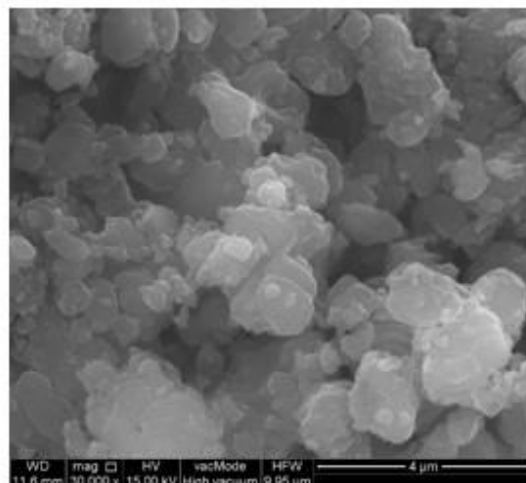
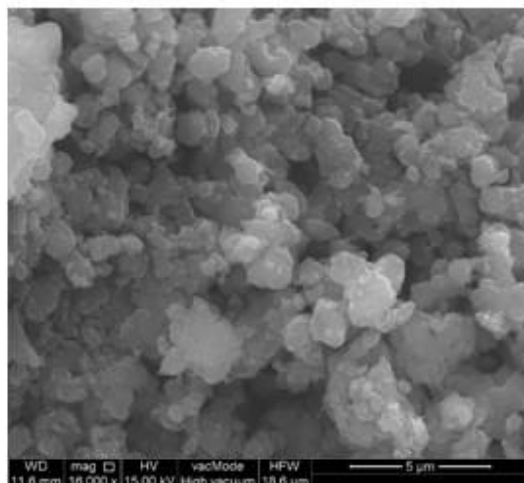


MCM-41-APTES

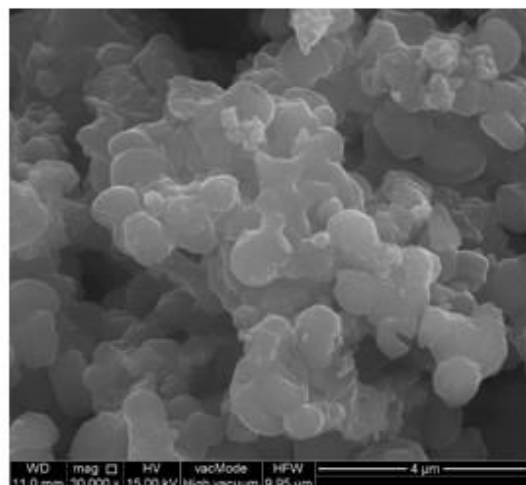
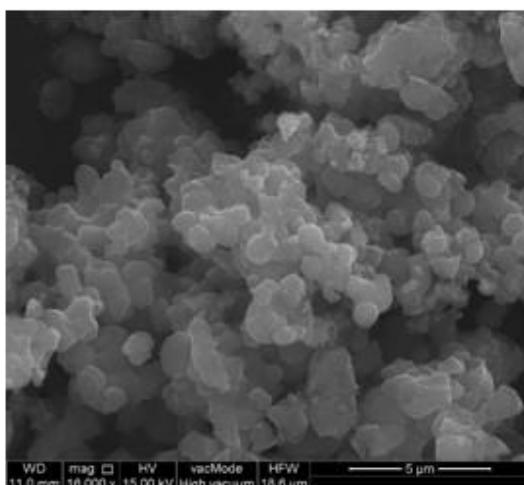


Rysunek 5.10. Mikrofotografie SEM materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES w powiększeniach: 16000x i 30000x

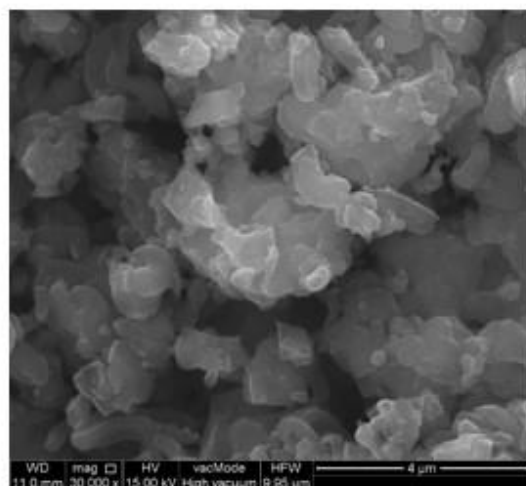
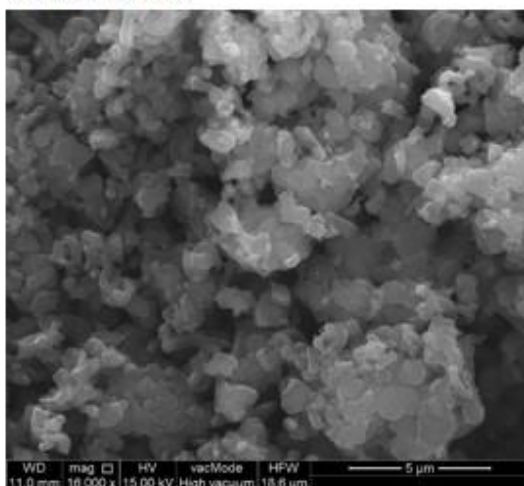
SBA-15



SBA-15-CD



SBA-15-APTES



Rysunek 5.11. Mikrofotografie SEM materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES w powiększeniach: 16000x i 30000x

Analiza składu chemicznego (XRF)

W Tabeli 5.3 przedstawiono wyniki analizy składu pierwiastkowego mezoporowatych materiałów krzemionkowych przed i po procesach modyfikacji cyklodekstryną oraz aminosilanem. Analiza XRF wykazała, że zarówno materiał MCM-41 jak i SBA-15 składają się głównie z krzemu. Po procesie modyfikacji cyklodekstryną zaobserwować można spadek zawartości krzemu oraz znaczny wzrost wartości LOI, co wskazuje na wzrost zawartości materii organicznej w próbce. W przypadku modyfikacji aminosilanem również obserwuje się wzrost wartości LOI, jednak zdecydowanie mniejszy niż w przypadku cyklodekstryny. Może to wskazywać na większą zawartość materii organicznej w materiałach po modyfikacji cyklodekstryną, a także na lepszą skuteczność modyfikacji.

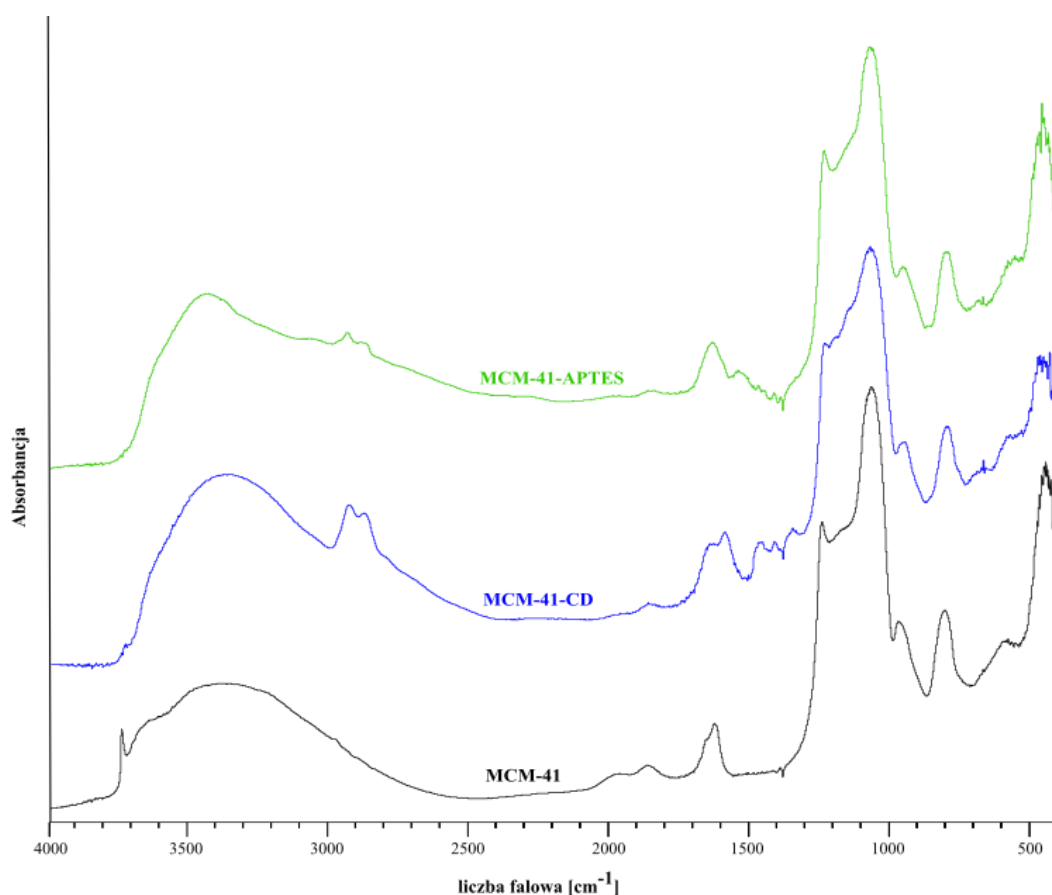
Tabela 5.3. Skład pierwiastkowy materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES

Materiał	Zawartość [%]		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	LOI
MCM-41	0,50	95,63	3,80
MCM-41-CD	0,36	60,14	39,43
MCM-41-APTES	0,40	83,92	15,59
SBA-15	0,24	94,70	5,06
SBA-15-CD	0,37	79,69	19,91
SBA-15-APTES	0,25	87,87	11,82

Analiza grup funkcyjnych

Widma FTIR materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES oraz SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES przedstawiają odpowiednio Rysunki 5.12 i 5.13. Analiza grup funkcyjnych materiałów MCM-41-CD i SBA-15-CD potwierdza skuteczną modyfikację za pomocą β -CD, z uwagi na obecność pasm charakterystycznych zarówno dla mezoporowatych materiałów krzemionkowych, jak i β -CD. Co więcej, obecne są również charakterystyczne pasma przypisane niektórym grupom znajdującym się w cząsteczce łącznika (GLYMO). Widma FTIR materiałów MCM-41-APTES i SBA-15-APTES również potwierdzają otrzymanie materiału hybrydowego,

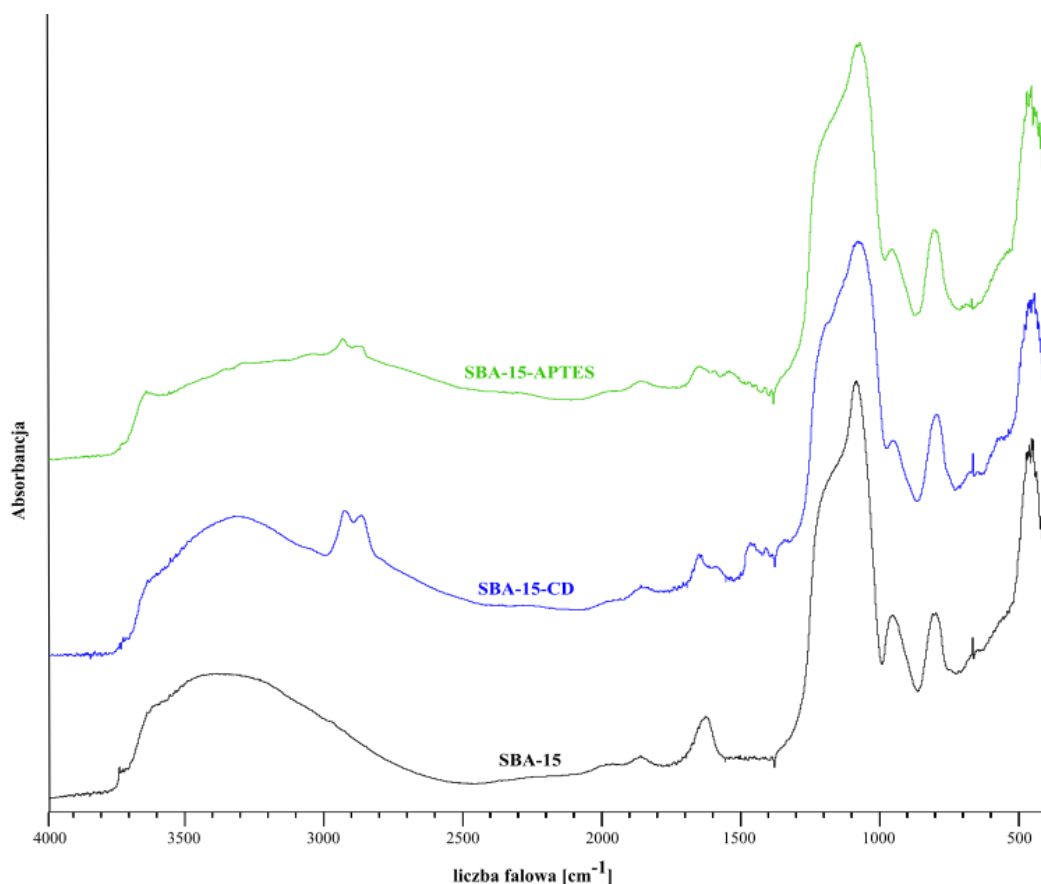
rozpoznawanego poprzez pojawienie się nowych pasm związanych z obecnością 3-aminopropylotrietoksyilanu.



Rysunek 5.12. Widma FTIR materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES

Wszystkie badane materiały mają szerokie pasmo przy $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, które jest związane z obecnością drgań rozciągających grup -OH cząsteczek wody, a także przypisywane jest ono wewnętrznym i zewnętrznym grupom hydroksylowym mezoporowatej struktury. Na widmie FTIR materiałów MCM-41-CD i SBA-15-CD można wyróżnić dwa charakterystyczne pasma przy $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ i 2860 cm^{-1} odpowiadające asymetrycznym -CH₂-, symetrycznym -CH₃ i -CH₂- drganiom rozciągającym. Pasma te wskazują na obecność łańcucha węglowodorowego i grupy metylowej w cząsteczce łącznika, a także mogą być związane z drganiami grup węglowodorowych obecnych w β -CD. Pasma przy $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ związane jest z drganiami zginającymi O-H w cząsteczce wody. Pasma przy $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ na widmie materiałów hybrydowego MCM-41-CD i SBA-15-CD można przypisać połączeniu -Si-O-C, które jest związane z obecnością wiązania chemicznego pomiędzy powierzchnią

mezoporowatego materiału krzemionkowego a cząsteczką linkera. Charakterystyczne pasmo przy $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ pochodzi od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających mostków Si-O-Si, a charakterystyczne pasmo przy $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ koresponduje z symetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Si w szkielecie struktury.

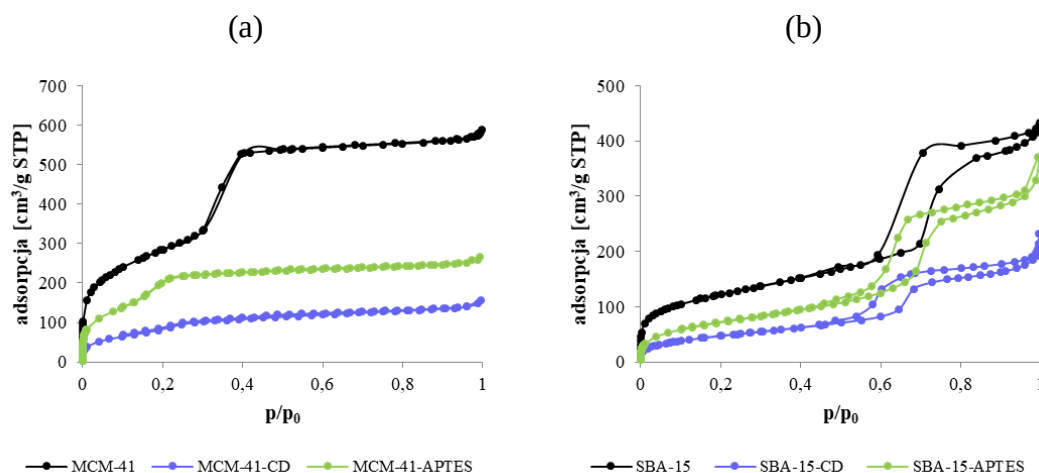


Rysunek 5.13. Widma FTIR materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES

Zaobserwowano podobieństwo widm FTIR materiałów wyjściowych (MCM-41 i SBA-15) i materiałów po procesie modyfikacji 3-aminopropylotrietoksylanem (MCM-41-APTES i SBA-15-APTES). Ponadto, zidentyfikowano nowe pasmo przypisywane drganiom zginającym N-H przy $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$. Co więcej, zmniejszenie intensywności pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym -OH przy około 3400 cm^{-1} i jego drganiom zginającym w zakresie liczb falowych $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ potwierdza proces modyfikacji. Dodatkowo, nowe pasma przy $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom rozciągającym C-H łańcucha alifatycznego [192], co wskazuje na zakotwiczenie APTES na powierzchni mezoporowatych krzemionek.

Analiza parametrów teksturalnych

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES przedstawiono na Rysunku 5.14. Parametry teksturalne wyżej wymienionych materiałów zebrano w Tabeli 5.4.



Rysunek 5.14. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES (a) i SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES (b)

Materiał krzemionkowy typu MCM-41 i SBA-15 wykazuje izotermę typu IV, charakteryzującą materiały mezoporowate. W przypadku materiału MCM-41 pętla histerezy jest wąska, co sugeruje obecność mezoporów o niewielkich średnicach (średnica porów wynosząca 2.930 nm), natomiast dla materiału SBA-15 pętla histerezy jest wyraźnie ukształtowana – sugeruje to obecność mezoporów o większych średnicach niż w przypadku materiału MCM-41 (co potwierdza wielkość średnicy porów $D_p = 5.590$ nm). Po procesach modyfikacji (zarówno β -CD jak i APTES) oba materiały zmniejszyły swoją powierzchnię właściwą w porównaniu do materiałów wyjściowych.

Bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów odnotowano dla materiału krzemionkowego typu MCM-41 (w porównaniu do SBA-15). Po modyfikacji zaobserwowano spadek S_{BET} materiałów hybrydowych w porównaniu do odpowiednich materiałów wyjściowych – spadek ten wyniósł $\sim 78\%$ w przypadku materiału MCM-41-CD, $\sim 60\%$ w przypadku materiału SBA-15-CD, $\sim 53\%$ w przypadku materiału MCM-41-APTES, $\sim 38\%$ w przypadku materiału SBA-15-APTES.

Tabela 5.4. Parametry teksturalne dla materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES

	MCM-41	MCM-41- CD	MCM-41- APTES	SBA-15	SBA-15- CD	SBA-15- APTES
S_{BET} [m ² /g]	1027	225	479	428	173	265
V_{total} [cm ³ /g]	0,989	0,221	0,494	0,674	0,293	0,579
D_p [nm]	2,930	3,143	2,440	5,590	4,910	6,929

S_{BET} – wielkość powierzchni właściwej; V_{total} – całkowita objętość porów; D_p – średnica porów

Całkowita objętość porów V_{total} odpowiednich materiałów wyjściowych zmniejszyła się o ~78% dla MCM-41-CD, 56% dla SBA-15-CD, 50% dla MCM-41-APTES, 14% dla SBA-15-APTES. Zaobserwowano wzrost średnicy porów po modyfikacji MCM-41 cyklodekstryną oraz SBA-15 po modyfikacji aminosilanem. Istnieje możliwość, że jest to spowodowane wytworzeniem wtórnych porów związanych z agregacją struktur krzemionkowych w większe skupiska. Z tego powodu może to być odczytywane jako wzrost średnicy porów.

6. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków z roztworów monoskładnikowych oraz regeneracja materiałów

6.1. Usuwanie ibuprofenu

Wpływ pH na proces adsorpcji

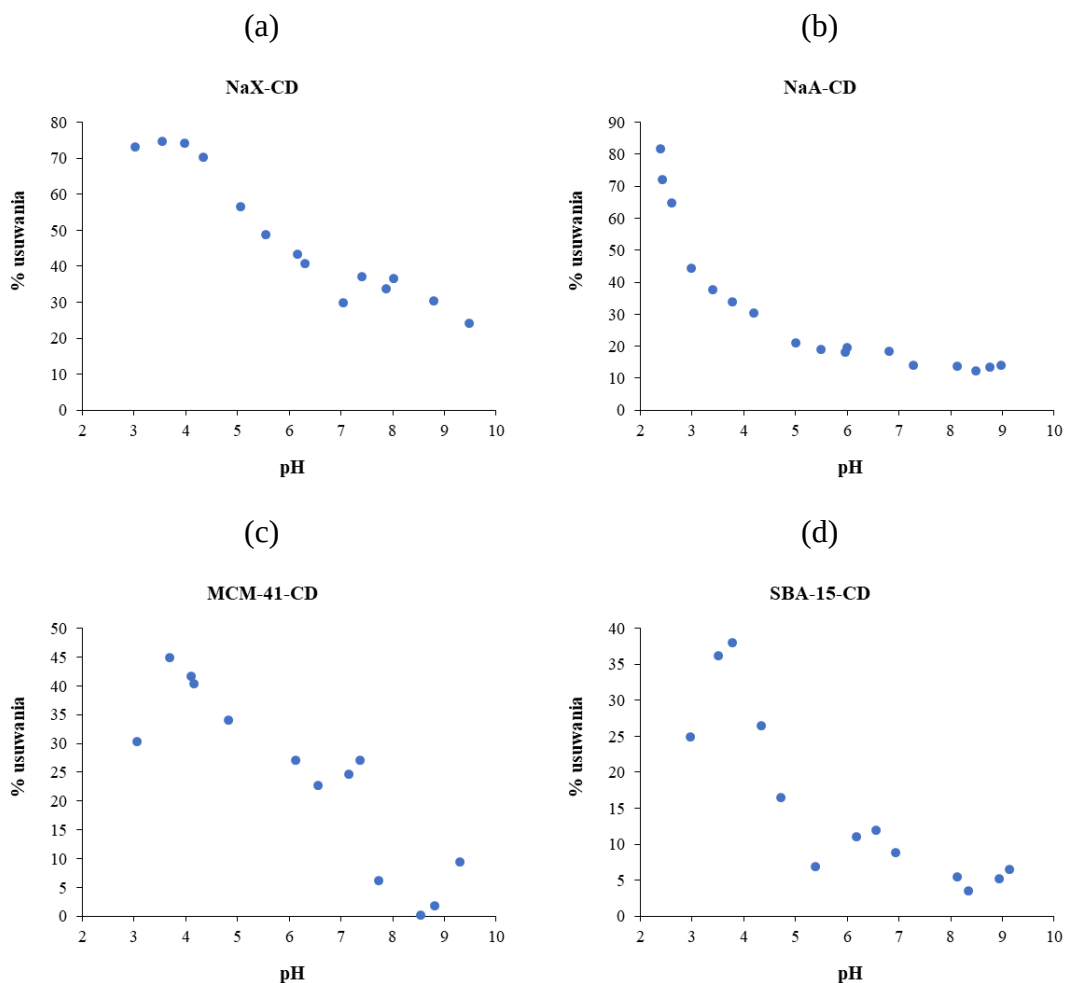
Do zbadania wpływu pH na proces adsorpcji początkowo wybrano stężenie ibuprofenu wynoszące 10 mg/L. Jednakże, dla materiału NaX-CD uzyskano 100% skuteczność usuwania, dlatego też, aby możliwe było zbadanie wpływu innych czynników na proces adsorpcji, zdecydowano się podwyższyć stężenie do wartości 25 mg/L. Dalsze badania (wpływ dawki, czasu kontaktu, stężenia początkowego; regeneracja) prowadzono z zastosowaniem stężenia ibuprofenu 25 mg/L. Na Rysunku 6.1 a-d przedstawiono wyniki wpływu pH na skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworów monoskładnikowych dla materiałów zeolitowych zmodyfikowanych β -cyklodekstryną (NaX-CD i NaA-CD) oraz MMK zmodyfikowanych β -cyklodekstryną (MCM-41-CD i SBA-15-CD).

Materiał NaX-CD najskuteczniej usuwał ibuprofen przy wartościach pH od 3 do 4 (% usuwania=73,22-74,62%), natomiast materiał NaA-CD przy pH 2,38-2,42 (% usuwania=71,98-81,65%). Dużo słabiej ibuprofen adsorbował się na mezoporowatych materiałach krzemionkowych – dla materiału MCM-41-CD osiągnięto skuteczność usuwania na poziomie 34,10-44,90% dla pH 3,7-5, a dla materiału SBA-15-CD skuteczność wyniosła 36,18-37,97% dla pH 3,5-3,8.

Dla obu materiałów zeolitowych po modyfikacji β -CD obserwuje się spadek skuteczności adsorpcji wraz ze wzrostem pH, przy czym dla pH powyżej 6 sorpcja drastycznie maleje do poziomu około 40% dla materiału NaX-CD i około 20% dla materiału NaA-CD.

W przypadku materiałów MCM-41-CD i SBA-15-CD, wzrost pH również prowadzi do zmniejszenia skuteczności adsorpcji ibuprofenu, aż do wartości około 5-10% w pH bliskim 9-10.

Ibuprofen jest kwasem karboksylowym o pK_a wynoszącym 4,9, co oznacza, że w środowisku o pH poniżej tego punktu będzie występować w formie niezjonizowanej, natomiast przy wyższych pH (powyżej 4,9) będzie przeważać w formie zjonizowanej IBU^- .



Rysunek 6.1. Skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C_0 : 25 mg/L, dawka: 1 g/L, $V=25$ ml

W $pH < pK_a$ ($pH < 4,9$) ibuprofen będzie występował głównie w formie niejonizowanej. W takim przypadku adsorpcja ibuprofenu może zachodzić poprzez oddziaływania hydrofobowe (co sprzyja jego wnikanu w hydrofobowe wnętrze cyklodekstryn), van der Waalsa lub oddziaływania π - π z udziałem pierścienia aromatycznego. Wzrost pH prowadzi do jonizacji ibuprofenu, co zmniejsza jego powinowactwo do hydrofobowych miejsc aktywnych adsorbentu.

W $pH > pK_a$ ibuprofen będzie występować głównie w formie zjonizowanej (jako anion karboksylowy). Adsorpcja będzie zachodzić korzystniej na powierzchniach dodatnio naładowanych ($pH < pH_{pzc}$). Gdy pH jest wyższe od pH_{pzc} , zarówno

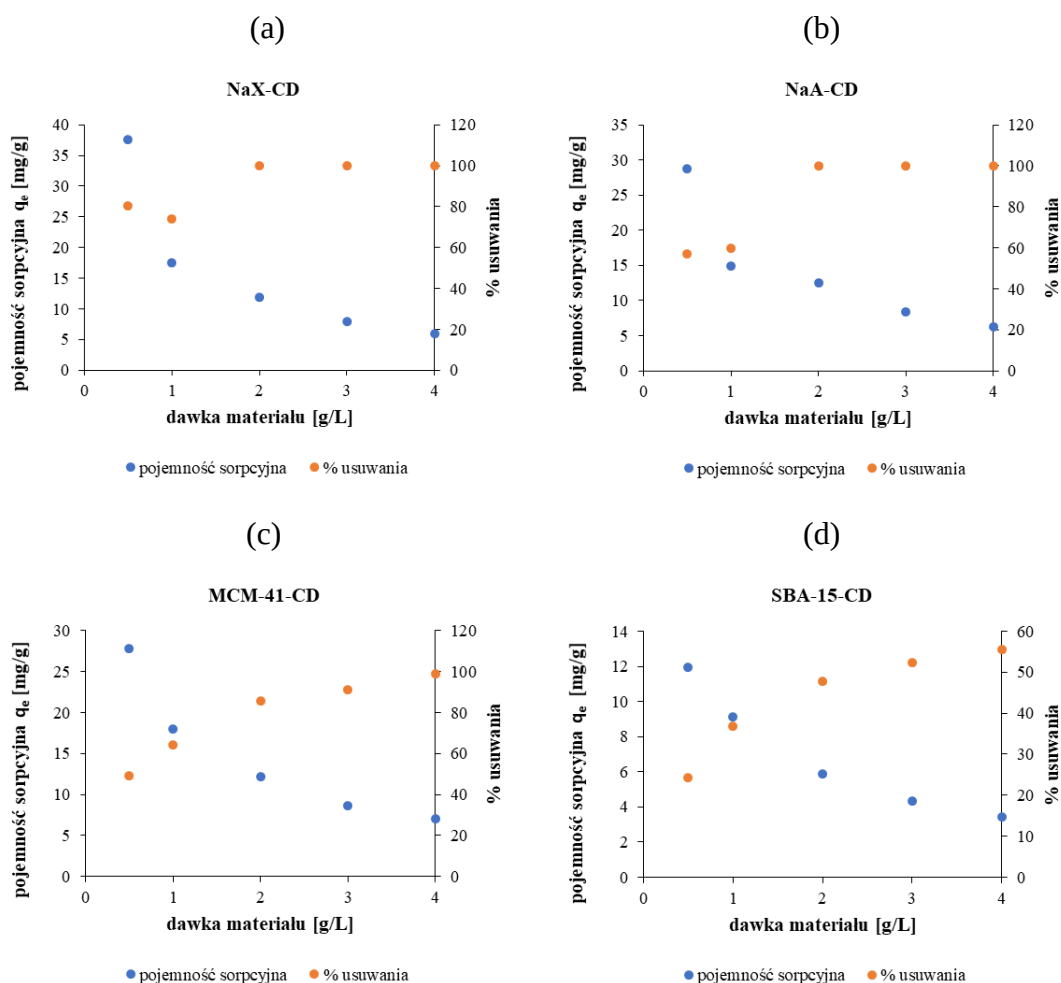
powierzchnia adsorbentu, jak i ibuprofen mają ujemny ładunek, co prowadzi do odpychania elektrostatycznego i mniejszej adsorpcji.

Nie zostały przedstawione wyniki wpływu pH na skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworów monoskładnikowych dla materiałów zmodyfikowanych 3-aminopropylotrietoksylanem (NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES) z uwagi na bardzo niską skuteczność usuwania (nieprzekraczającą 1,5% dla stężenia ibuprofenu 10 mg/L). Z powodu uzyskania tak niskiej skuteczności usuwania zrezygnowano z dalszych badań adsorpcji ibuprofenu na tychże materiałach.

Niską skuteczność adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES w badanym zakresie pH można wyjaśnić na podstawie specyficznych właściwości chemicznych zarówno ibuprofenu, jak i tych zmodyfikowanych adsorbentów. Wszystkie wymienione materiały (NaX, NaA, MCM-41, SBA-15) zostały zmodyfikowane APTES, co oznacza, że ich powierzchnia została pokryta grupami aminowymi ($-NH_2$). APTES wprowadza na powierzchnię adsorbentów zasadowe grupy aminowe, które w zależności od pH mogą być protonowane ($R-NH_3^+$) lub występować w formie nieprotonowanej ($R-NH_2$). Ibuprofen, będący cząsteczką o właściwościach amfipatycznych (zawiera zarówno część hydrofobową, jak i polarną), preferuje wiązania z powierzchniami, które mogą tworzyć interakcje hydrofobowe (jak cyklodekstryny). W rezultacie modyfikacja powierzchni adsorbentów za pomocą APTES nie tworzy sprzyjających warunków do efektywnej adsorpcji ibuprofenu w żadnym z badanych zakresów pH.

Wpływ dawki materiału na proces adsorpcji

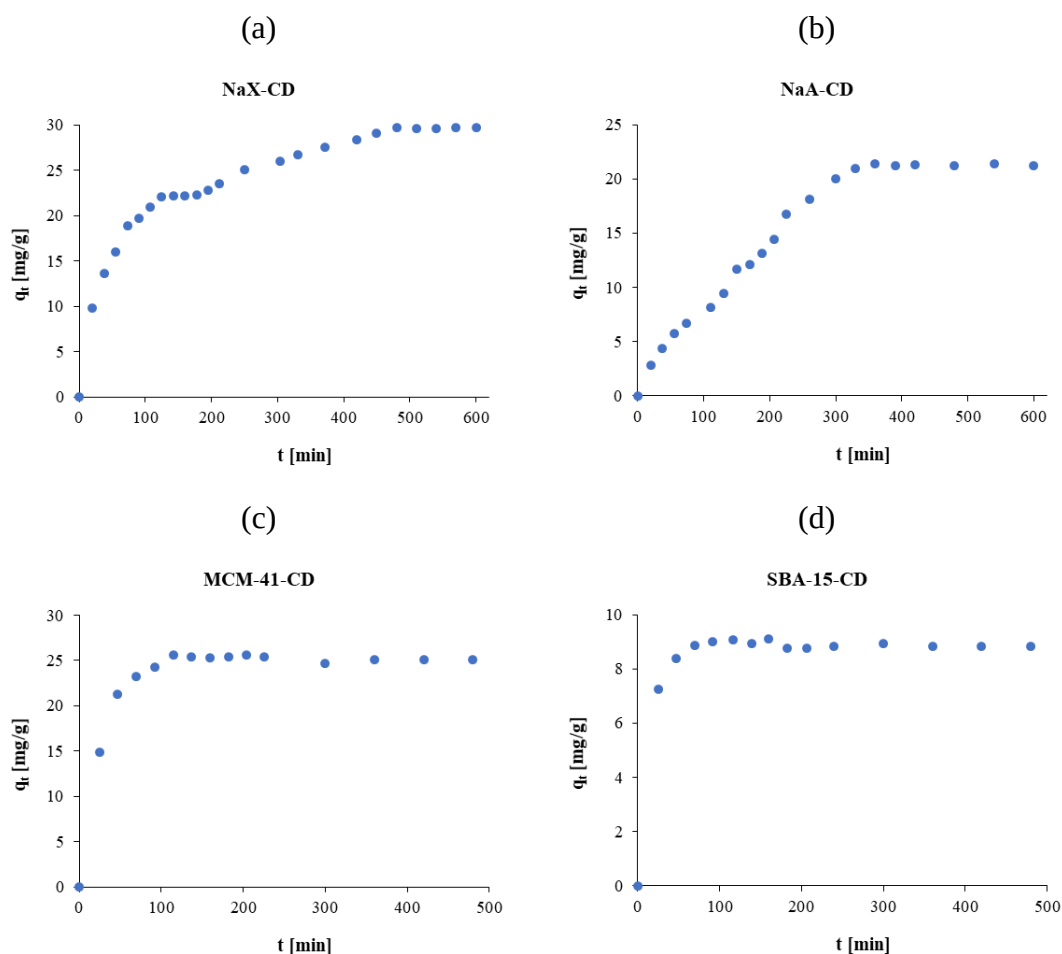
Na Rysunku 6.2 a-d przedstawiono wyniki wpływu dawki materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD na skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworów monoskładnikowych. Najwyższą skuteczność adsorpcji dla wszystkich badanych materiałów uzyskano przy użyciu dawki 0,5 g/L ($q_e = 37,67$ mg/g dla NaX-CD, 28,70 mg/g dla NaA-CD, 27,75 mg/g dla MCM-41-CD, 11,94 mg/g dla SBA-15-CD). Stąd została ona wybrana do dalszych badań adsorpcji. Z drugiej strony, im większa była dawka, tym wyższy procent usuwania ibuprofenu uzyskano – 100% dla NaX-CD, 100% dla NaA-CD, 99% dla MCM-41-CD i 55% dla SBA-15-CD przy dawce adsorbentu 4 g/L. Wynikało to z rosnącej liczby miejsc wiązania, gdy w układzie dostępna była większa ilość adsorbentu [129].



Rysunek 6.2. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)
 C_0 : 25 mg/L, pH=3-4; 2,38-2,42; 3,7-5; 3,5-3,8 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=25 ml

Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji i kinetyka procesu adsorpcji

Na Rysunku 6.3 a-d przedstawiono wyniki usuwania ibuprofenu z roztworów monoskładnikowych w zależności od czasu kontaktu adsorbent/roztwór adsorbentu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD. Ze wzrostem czasu kontaktu wzrastała ilość zaadsorbowanego ibuprofenu, aż do momentu maksymalnego nasycenia adsorbentu. Materiał NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD osiągnął stan równowagi termodynamicznej z roztworem ibuprofenu odpowiednio po upływie 8 h, 6 h, 2 h i 1,5 h.

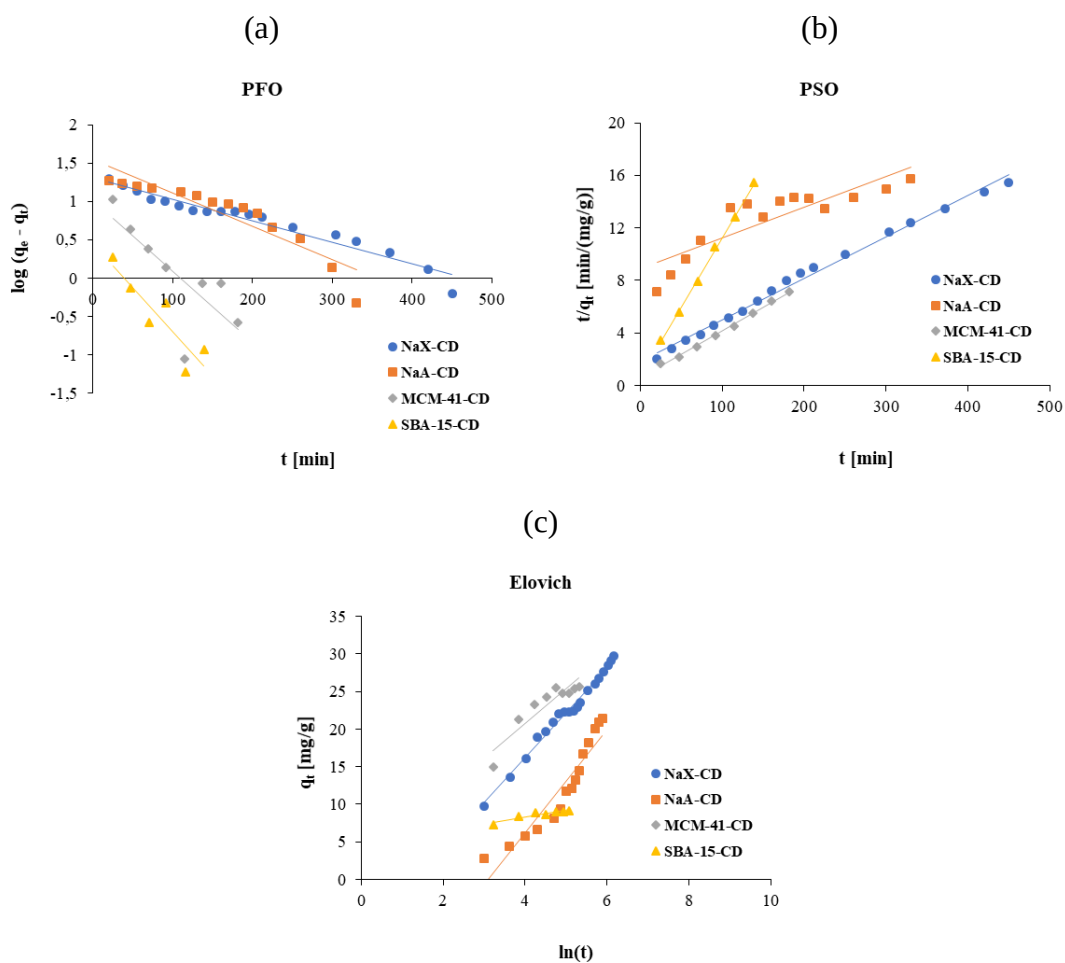


Rysunek 6.3. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C₀: 25 mg/L, pH=3-4; 2,38-2,42; 3,7-5; 3,5-3,8 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 0,5g/L, V=500 ml

Rysunek 6.4 a-c przedstawia zależności liniowe dla danych eksperymentalnych, wykreślone przy pomocy modeli kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i Elovicha. Parametry kinetyczne procesu adsorpcji oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli zestawiono w Tabeli 6.1. Dla modelu pseudo-drugiego rzędu otrzymano dobre dopasowanie danych eksperymentalnych adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD (R^2 = odpowiednio 0,994, 0,996, 0,999). Obliczone z modelu wartości pojemności sorpcyjnych q_c dość dobrze korelowały z rzeczywistymi wartościami q_e . Ghemit i in. również uzyskali dobre dopasowanie adsorpcji ibuprofenu na organobentonitach do

modelu pseudo-drugiego rzędu [160]. W przypadku materiału NaA-CD dobre dopasowanie uzyskano dla modelu Elovicha ($R^2=0,891$).



Rysunek 6.4. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD

Tabela 6.1. Parametry kinetyczne adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych

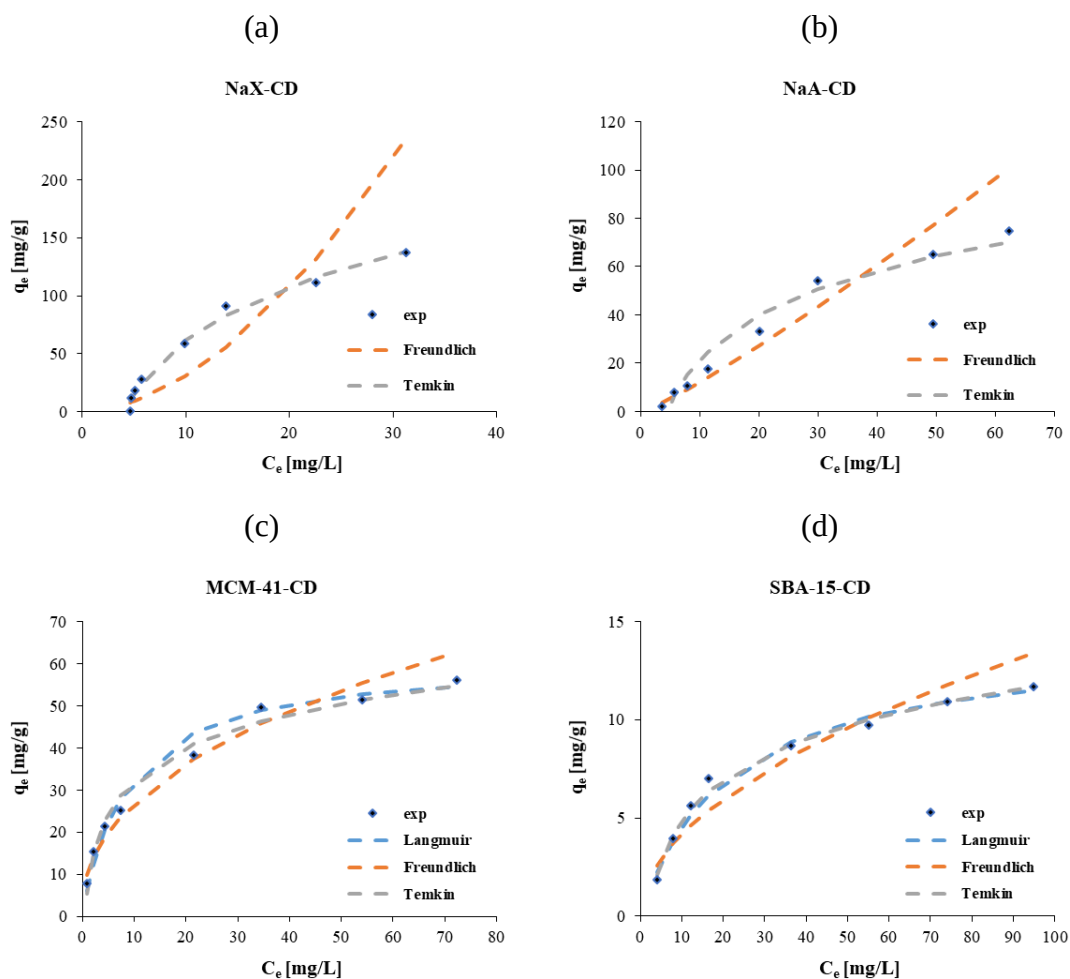
	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD
q_e [mg/g]	29,72	21,41	25,65	9,12
Model pseudo-pierwszego rzędu				
q_c [mg/g]	20,69	35,00	10,03	2,73
k_1 [min ⁻¹]	$6,448 \times 10^{-3}$	$1,013 \times 10^{-2}$	$2,119 \times 10^{-2}$	$2,625 \times 10^{-2}$
R^2	0,947	0,848	0,584	0,795
Model pseudo-drugiego rzędu				
q_c [mg/g]	31,65	42,74	27,78	9,48
k_2 [g/mg·min]	$5,406 \times 10^{-4}$	$6,149 \times 10^{-5}$	$2,297 \times 10^{-3}$	$1,569 \times 10^{-2}$
R^2	0,994	0,768	0,996	0,999
Model Elovicha				
α [g/mg·min]	1,603	0,309	7,855	128,832
β [g/mg]	0,169	0,145	0,219	1,080
R^2	0,988	0,891	0,844	0,872

q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_c – wielkość sorpcji wyznaczona z równań PFOE/PSOE; k_1 – stała szybkości dla modelu PFO; k_2 – stała szybkości dla modelu PSO; α – współczynnik Elovicha reprezentujący początkową szybkość adsorpcji; β – współczynnik Elovicha reprezentujący stałą desorpcji, R^2 – współczynnik determinacji

Wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji i izotermy adsorpcji

Wpływ stężenia początkowego na wartości pojemności sorpcyjnych względem ibuprofenu dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD wraz z teoretycznymi izotermami Langmuira, Freundlicha i Temkina przedstawiono na Rysunku 6.5 a-d. Parametry procesu adsorpcji oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli Langmuira, Freundlicha i Temkina umieszczono w Tabeli 6.2. Zwiększając stężenie początkowe (5-100 mg/L), uzyskano wyższe pojemności sorpcyjne (q_e), aż do osiągnięcia maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Pojemności sorpcyjne względem ibuprofenu układają się w szeregu NaX-CD > NaA-CD > MCM-41-CD > SBA-15-CD i wynoszą odpowiednio 137,31, 74,87, 56,15 i 11,68 mg/g. Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych adsorpcji IBU na materiałach NaX-CD i NaA-CD wykazuje izoterma Temkina, podczas gdy dla materiału

MCM-41-CD izoterma Langmuira. Dla materiału SBA-15-CD uzyskano dobre dopasowanie zarówno do izotermy Langmuira, jak i Temkina (R^2 równe odpowiednio 0,991, 0,992).



Rysunek 6.5. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji;

pH=3-4; 2,38-2,42; 3,7-5; 3,5-3,8 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 8 h, 6 h, 2 h i 1,5 h odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=25 ml

Tabela 6.2. Parametry procesu adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli izoterm

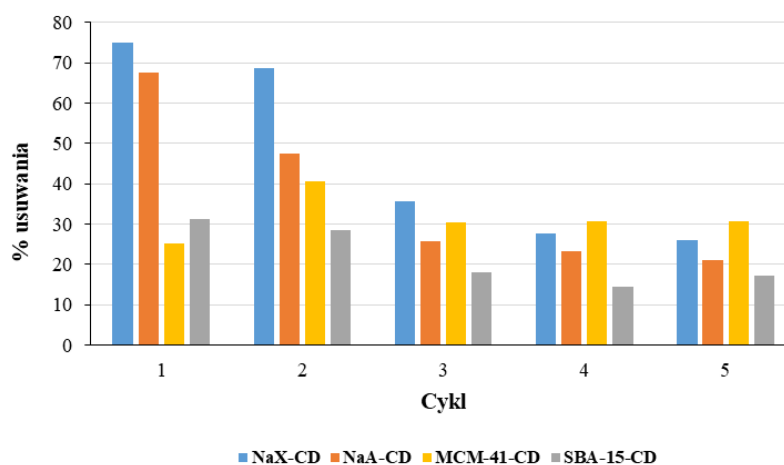
	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD
q_e [mg/g]	137,31	74,87	56,15	11,68
Langmuir				
q_m [mg/g]	–	–	61,16	14,07
K_L [L/mg]	–	–	0,116	0,047
R^2	0,104	0,070	0,992	0,991
Freundlich				
K_F [(mg/g)(L/mg) $^{1/n}$]	0,523	0,828	10,007	1,263
n	0,563	0,860	2,330	1,927
R^2	0,612	0,941	0,970	0,907
Temkin				
K_T [L/mg]	0,249	0,221	1,692	0,501
b_T [kJ/mol]	0,037	0,092	0,217	0,820
R^2	0,990	0,960	0,982	0,992

q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu w modelu Langmuira; K_L – stała Langmuira; K_F – stała Freundlicha; n – stała związana z intensywnością procesu sorpcji; K_T – stała izotermu Temkina; b_T – stała Temkina związana z ciepłem sorpcji; R^2 – współczynnik determinacji

Regeneracja materiałów po procesie adsorpcji

Przeprowadzono pięć cykli adsorpcji/desorpcji w celu oszacowania możliwości ponownego wykorzystania materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD. Skuteczność adsorpcji (%) po każdym cyklu regeneracji przedstawiono na Rysunku 6.6. Można zauważyć, że skuteczność względem IBU zmniejszała się wraz z liczbą cykli regeneracji. Niemniej jednak, uzyskane wyniki wskazują na możliwość ponownego wykorzystania materiałów w procesach adsorpcyjnego usuwania. W przypadku materiałów MCM-41-CD i SBA-15-CD zaobserwowano wzrost skuteczności adsorpcji odpowiednio po pierwszym i czwartym cyklu. Można przypuszczać, że dzieje się tak z uwagi na „doczyszczanie” materiału w procesie regeneracji w ramach liczby cykli.

Wzrost ten może być także wynikiem ewentualnych ubytków materiału lub niedokładnością rozcieńczeń powstałych podczas przygotowania próbek.



Rysunek 6.6. Skuteczność adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD po kolejnych cyklach regeneracji

6.2. Usuwanie tetracykliny

Wpływ pH na proces adsorpcji

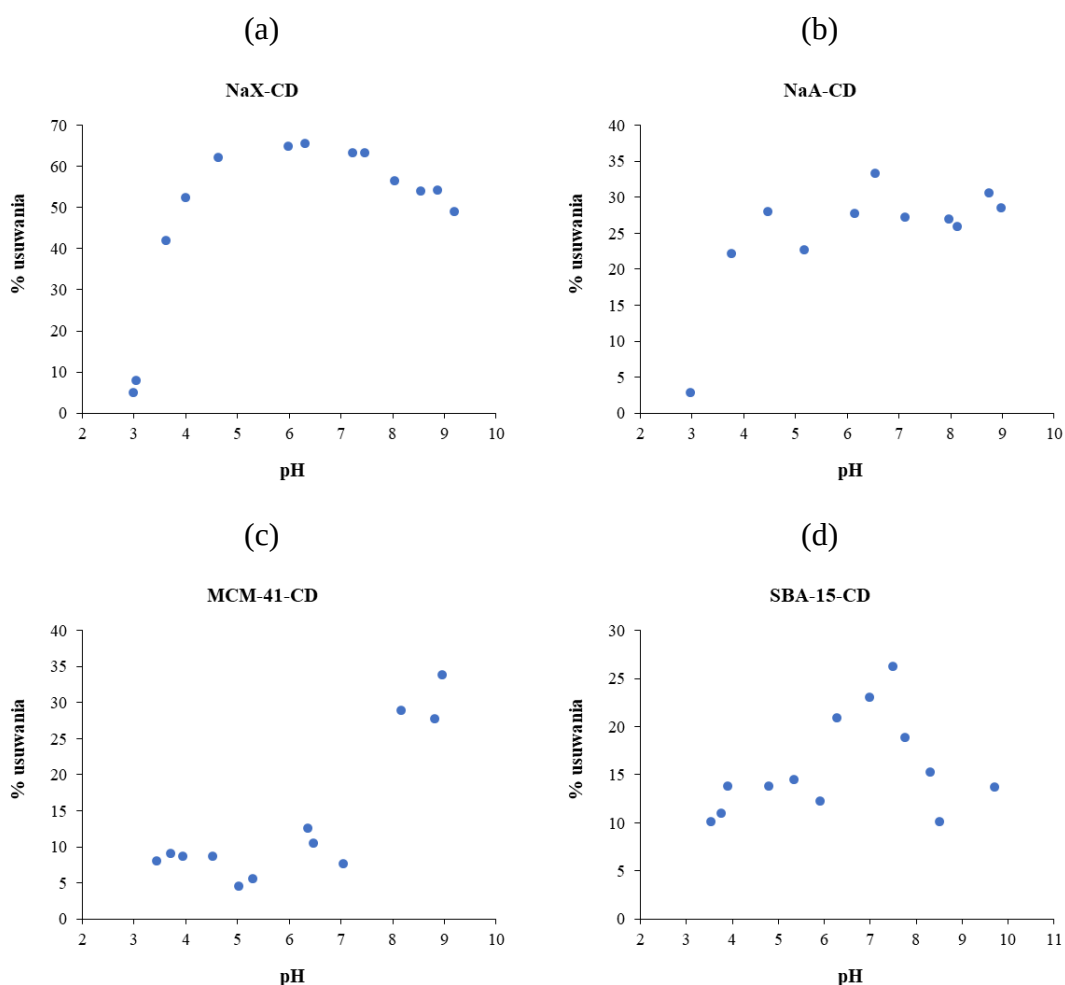
Na Rysunku 6.7 a-d przedstawiono wyniki wpływu pH na skuteczność usuwania tetracykliny z roztworów monoskładnikowych dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a na Rysunku 6.8 a-d wyniki uzyskane dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES. Analizując wyniki adsorpcji tetracykliny na wymienionych materiałach można zauważyć znaczący wpływ pH na skuteczność adsorpcji.

Tetracyklina jest złożoną cząsteczką posiadającą 3 wartości pKa (3,3; 7,68; 9,68), co oznacza, że występuje w różnych formach jonowych w zależności od pH:

- $\text{pH} < 3,3$ – tetracyklina występuje głównie w formie protonowanej (kationowej), co sprzyja adsorpcji na powierzchniach ujemnie naładowanych (gdy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ adsorbentu),
- $3,3 < \text{pH} < 7,68$ – w tym zakresie tetracyklina występuje głównie jako zwitterion, co może umożliwiać zarówno oddziaływania elektrostatyczne, jak i oddziaływania van der Waalsa z powierzchnią. Przy pH nieco niższym niż

pH_{pzc}, powierzchnia adsorbentu może być jeszcze dodatnio naładowana, co może wspierać adsorpcję zwitterionów tetracykliny,

- $7,68 < \text{pH} < 9,68$ – w tym zakresie pH, podobnie jak w poprzednim, tetracyklina przyjmuje formę głównie zwitterionową lub zaczyna występować w formie anionowej, co sprzyja adsorpcji na powierzchniach dodatnio naładowanych lub poprzez oddziaływania hydrofobowe,
- $\text{pH} > 9,68$ – tetracyklina występuje głównie w formie anionowej, co utrudnia jej adsorpcję na powierzchniach ujemnie naładowanych (gdy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) z powodu odpychania elektrostatycznego.



Rysunek 6.7. Skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

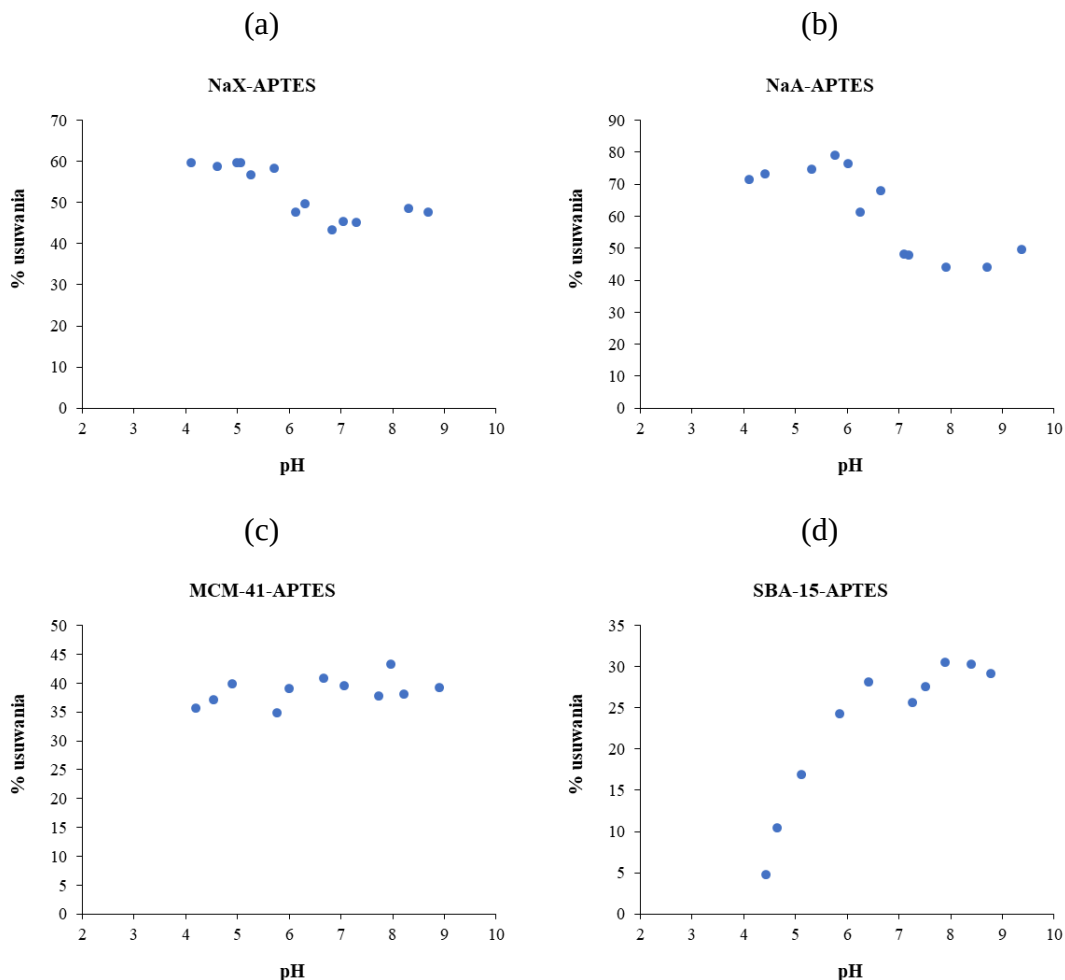
C_0 : 10 mg/L, dawka: 1 g/L, $V=25$ ml

Najwyższa skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-CD wynosiła 62,13-65,53% przy pH od 4,6 do 7,5, i malała wraz ze wzrostem pH. To może

wskazywać, że w tym zakresie pH tetracyklina występuje głównie jako zwitterion (cząsteczka posiadająca zarówno dodatnie, jak i ujemne ładunki), a ładunek powierzchni materiału NaX-CD przyciąga tę formę tetracykliny. Spadek skuteczności usuwania przy wyższym pH może wynikać z odpychania elektrostatycznego. Podobną zależność zauważyć można dla materiału NaA-CD, dla którego najwyższa skuteczność adsorpcji wynosiła 25,97-33,39% przy pH od 6,14 do 8,98. Niemniej jednak, sorpcja tetracykliny na NaA-CD oscylowała w granicach 22 – 35% w zakresie pH od 4 do 9. Niska skuteczność usuwania tetracykliny w niskim pH, zarówno dla NaX-CD jak i NaA-CD wynikać może ze znacznego stopnia protonacji powierzchni materiałów (ładunek powierzchniowy dodatni) oraz przeważającej kationowej formy tetracykliny w roztworze. Wówczas występują elektrostatyczne oddziaływania odpychające pomiędzy adsorbentem i adsorbatem. Wraz ze wzrostem pH powierzchnia adsorbentu deprotonuje się w kierunku ładunku obojętnego, a po przekroczeniu pH_{pzc} może ładować się ujemnie. Natomiast tetracyklina przechodzi w formę zwitterionową, i to właśnie w takiej formie sorbuje się na tych materiałach w optymalny sposób. NaA-CD charakteryzuje się mniejszą skutecznością adsorpcji w porównaniu do NaX-CD, co może wynikać z różnic w strukturze porowatej, powierzchni właściwej i ilości centrów aktywnych oraz ładunku powierzchniowym.

Adsorpcja tetracykliny na materiale MCM-41-CD wynosiła maksymalnie 27,72-33,86% dla pH 8,2-9, gdzie TC przyjmuje postać zwitterionową oraz anionową. Zauważyć można, że w niższym pH (zakres 3 – 7) adsorpcja tetracykliny zachodzi w dużo niższym stopniu. Niezbyt wysoka skuteczność usuwania tetracykliny może sugerować, że w tym zakresie pH powierzchnia materiału może być naładowana dodatnio, co prowadzi do osłabienia oddziaływania z cząsteczkami tetracykliny, które w tym pH występować mogą w formie kationowej i zwitterionowej. Ponadto, w niskim pH może dochodzić do protonacji kubków cyklodekstryn, a więc do zjawiska konkurencji między TC a protonami o miejsca aktywne sorbentu. Najwyższa skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale SBA-15-CD wynosiła 20,97-26,29% przy pH 6,3-7,5, gdzie tetracyklina występuje głównie w formie obojnaczej. Niższa skuteczność usuwania tetracykliny w porównaniu do materiału MCM-41-CD wynika przede wszystkim z różnicy w wielkości powierzchni właściwych materiałów. Zarówno MCM-41 jak i MCM-41-CD mają zdecydowanie większe powierzchnie właściwe niż odpowiednio SBA-15 i SBA-15-CD. Stąd wnioskować także można, że materiał SBA-15 po zmodyfikowaniu cyklodekstryną posiadał na powierzchni zdecydowanie mniej jej

cząsteczek, a więc miejsc aktywnych niż MCM-41-CD. Oprócz oddziaływań elektrostatycznych należy wziąć również pod uwagę oddziaływania van der Waalsa oraz oddziaływania wodorowe występujące pomiędzy grupami -OH cyklodekstryn, a grupami hydroksylowymi i aminowymi tetracykliny.



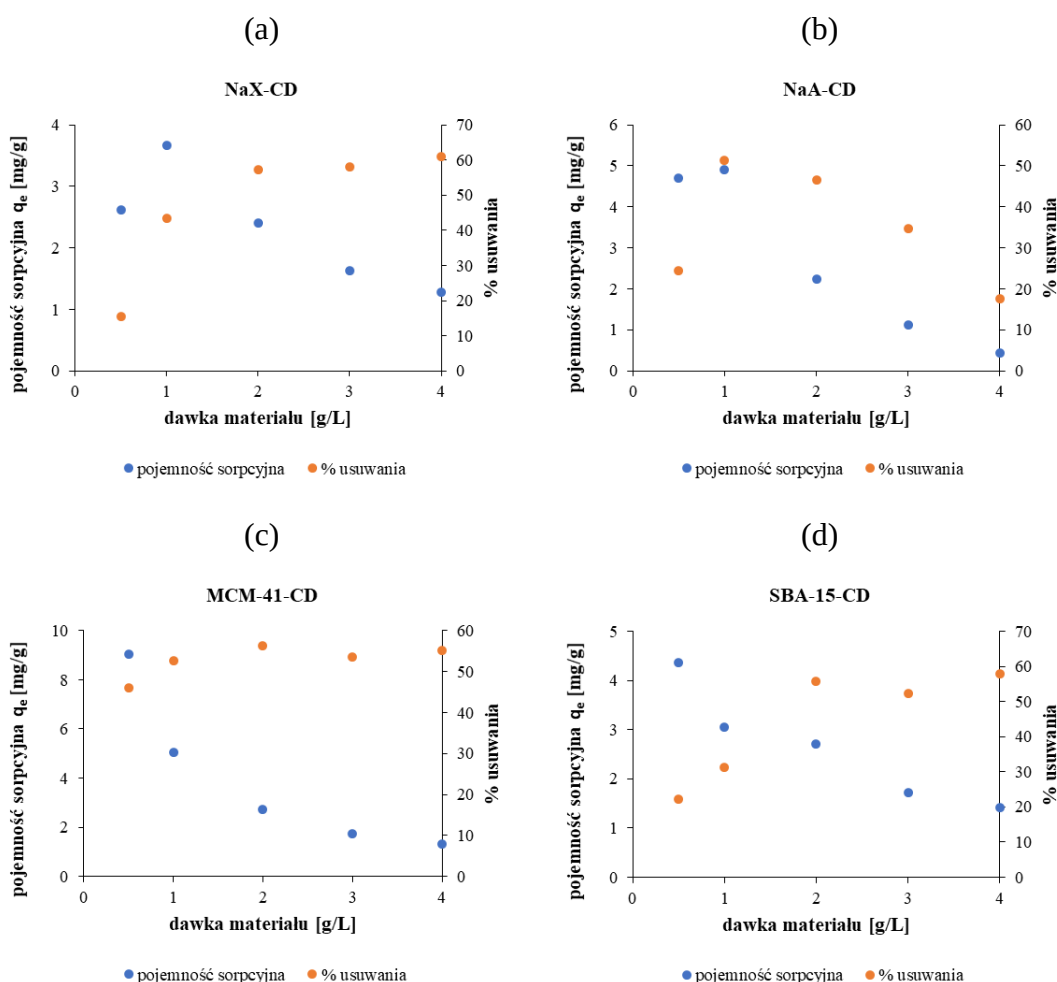
Rysunek 6.8. Skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)

C_0 : 10 mg/L, dawka: 1 g/L, $V=25$ ml

Najwyższa skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-APTES wynosiła 56,72-59,83% w zakresie pH 4,1-5,7. Najwyższą skuteczność adsorpcji na materiale NaA-APTES zaobserwowano przy pH 5,3-6, gdzie wynosiła ona 74,69-79,13%. Odwrotnie niż w przypadku materiałów zmodyfikowanych CD, NaA-APTES okazał się skuteczniejszy w usuwaniu TC niż NaX-APTES. W tych zakresach pH tetracyklina przyjmuje głównie formę zwitterionową, a powierzchnia NaX i NaA zmodyfikowana grupami aminowymi ($-NH_2$), może być protonowana, co prowadzi

do dodatniego ładunku powierzchniowego ($R-NH_3^+$). Skuteczność adsorpcji na materiale MCM-41-APTES była w zasadzie niezależna od pH i wynosiła 34,83-43,28% w badanym zakresie pH. Adsorpcja tetracykliny na materiale SBA-15-APTES wynosiła 25,69-30,52% przy pH 6,4-8,8. Podobnie jak w przypadku innych materiałów zmodyfikowanych APTES, grupy aminowe mogą sprzyjać adsorpcji tetracykliny poprzez oddziaływania elektrostatyczne oraz tworzenie wiązań wodorowych. Wyraźnie widać, że wyższe pH sprzyja adsorpcji tetracykliny na MMK modyfikowanych zarówno CDs jak i APTES.

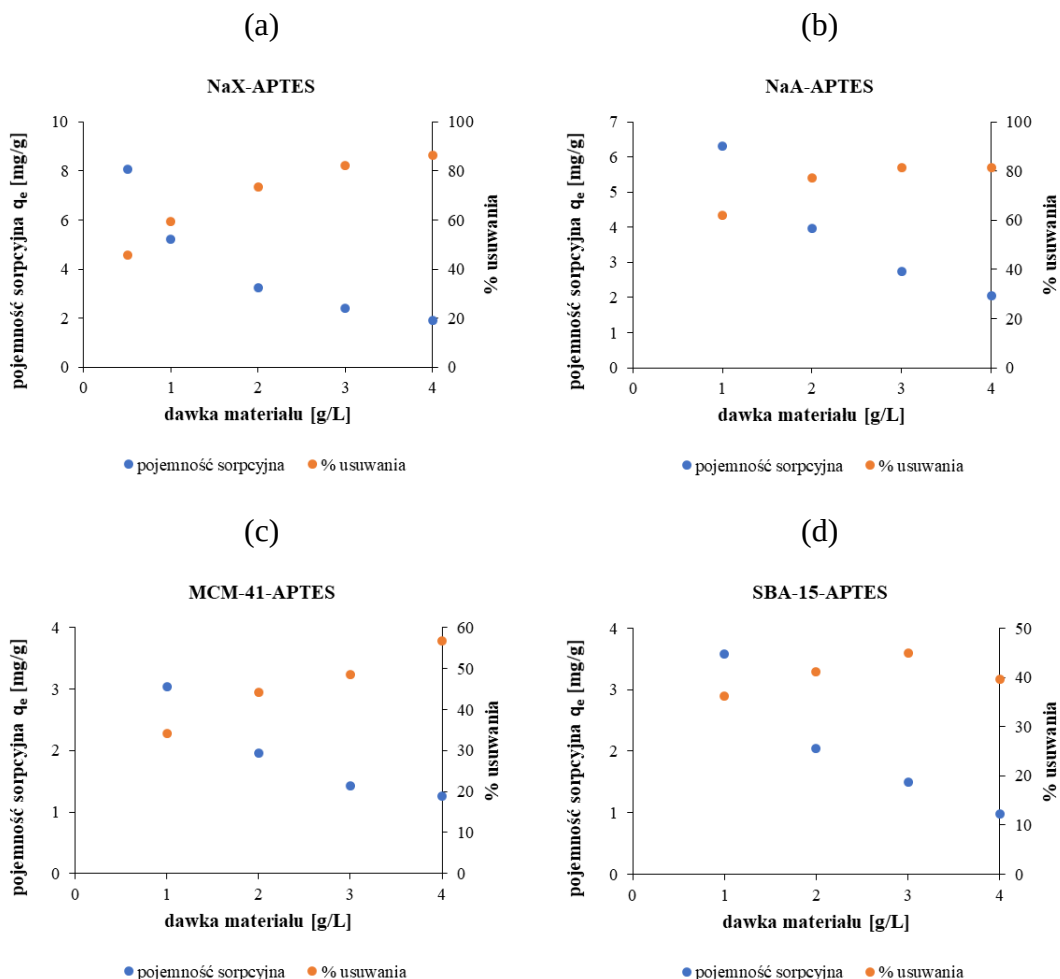
Wpływ dawki materiału na proces adsorpcji



Rysunek 6.9. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C_0 : 10 mg/L, pH= pH=4,6-7,5; 6,14-8,98; 8,2-9; 6,3-7,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, $V=25$ ml

Na Rysunku 6.9 a-d przedstawiono wyniki wpływu dawki materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD na skuteczność usuwania tetracykliny z roztworów monoskładnikowych, a na Rysunku 6.10 a-d wyniki dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES.



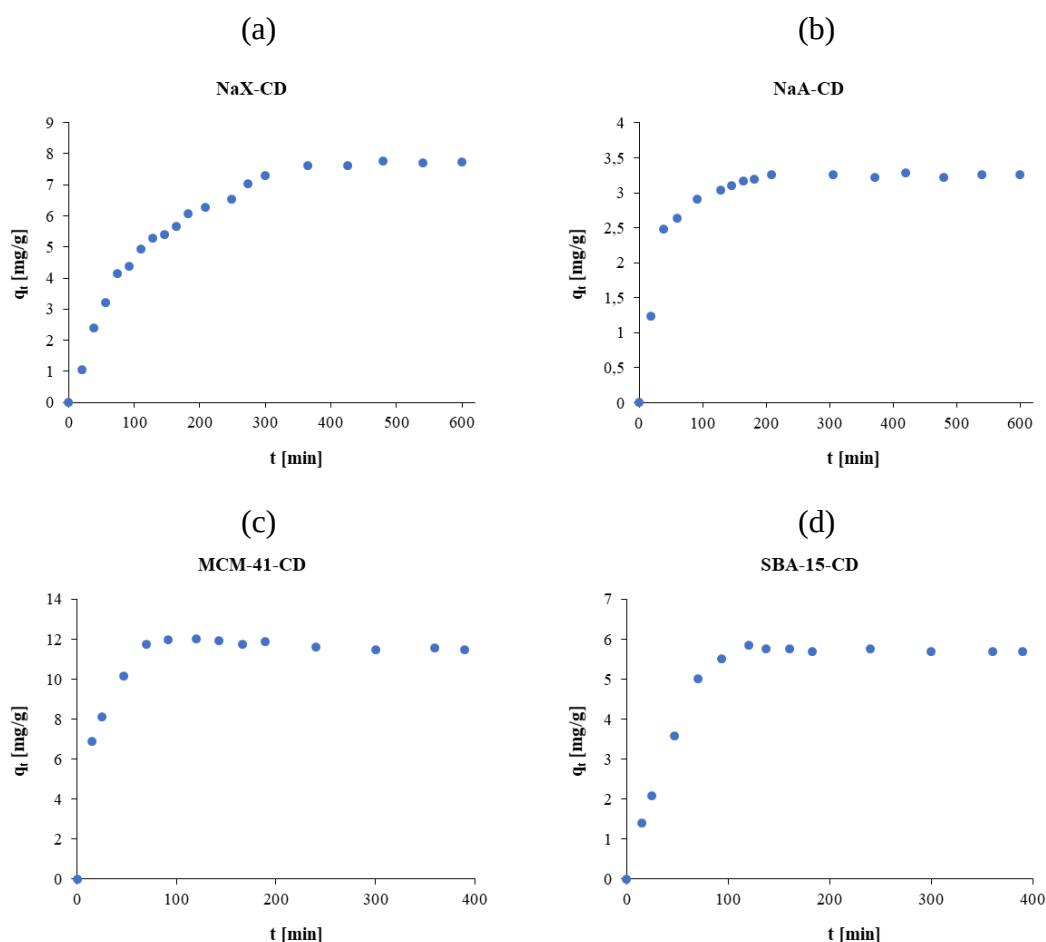
Rysunek 6.10. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)
 C_0 : 10 mg/L, pH= pH=4,1-5,7; 5,3-6; 6-8,9; 6,4-8,8 odpowiednio dla NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, V=25 ml

Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnych względem tetracykliny materiały NaX-CD i NaA-CD wykazywały dla dawki 1 g/L (q_e = 3,68 i 4,91 mg/g), a materiały MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES dla dawki 0,5 g/L (q_e = 9,05, 4,37, 8,07, 9,45, 8,62, 6,99 mg/g). Z drugiej strony, im większa była dawka, tym wyższy procent usuwania tetracykliny uzyskano –

61% dla NaX-CD, 18% dla NaA-CD, 55% dla MCM-41-CD, 58% dla SBA-15-CD, 86% dla NaX-APTES, 81% dla NaA-APTES, 57% dla MCM-41-APTES, 39% dla SBA-15-APTES przy dawce adsorbentu 4 g/L.

Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji i kinetyka procesu adsorpcji

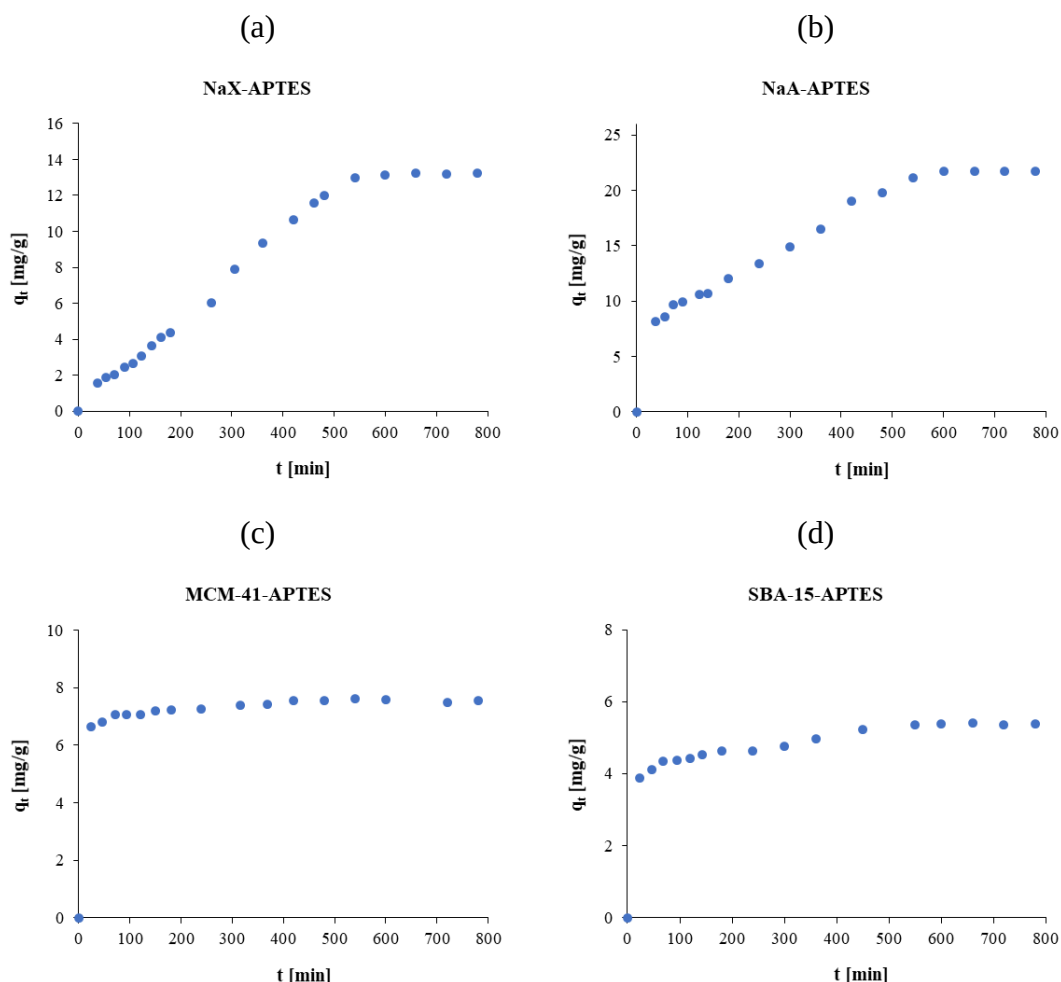
Na Rysunku 6.11 a-d przedstawiono wyniki usuwania tetracykliny z roztworów monoskładnikowych w zależności od czasu kontaktu adsorbent/roztwór adsorbentu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a na Rysunku 6.12 a-d wyniki usuwania na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES.



Rysunek 6.11. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję tetracykliny z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C₀: 10 mg/L, pH=4,6-7,5; 6,14-8,98; 8,2-9; 6,3-7,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 1 g/L dla materiałów NaX-CD, NaA-CD oraz 0,5g/L dla materiałów MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=500 ml

Ze wzrostem czasu kontaktu wzrastała ilość zaadsorbowanej tetracykliny, aż do momentu maksymalnego nasycenia adsorbentu. Materiał NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD osiągnął stan równowagi termodynamicznej z roztworem tetracykliny odpowiednio po upływie 8 h, 7 h, 1,5 h i 2 h. W przypadku materiałów zmodyfikowanych aminosilanem czas równowagowania wyniósł 1 h dla materiału MCM-41-APTES i SBA-15-APTES i 9 h dla NaX-APTES i NaA-APTES.

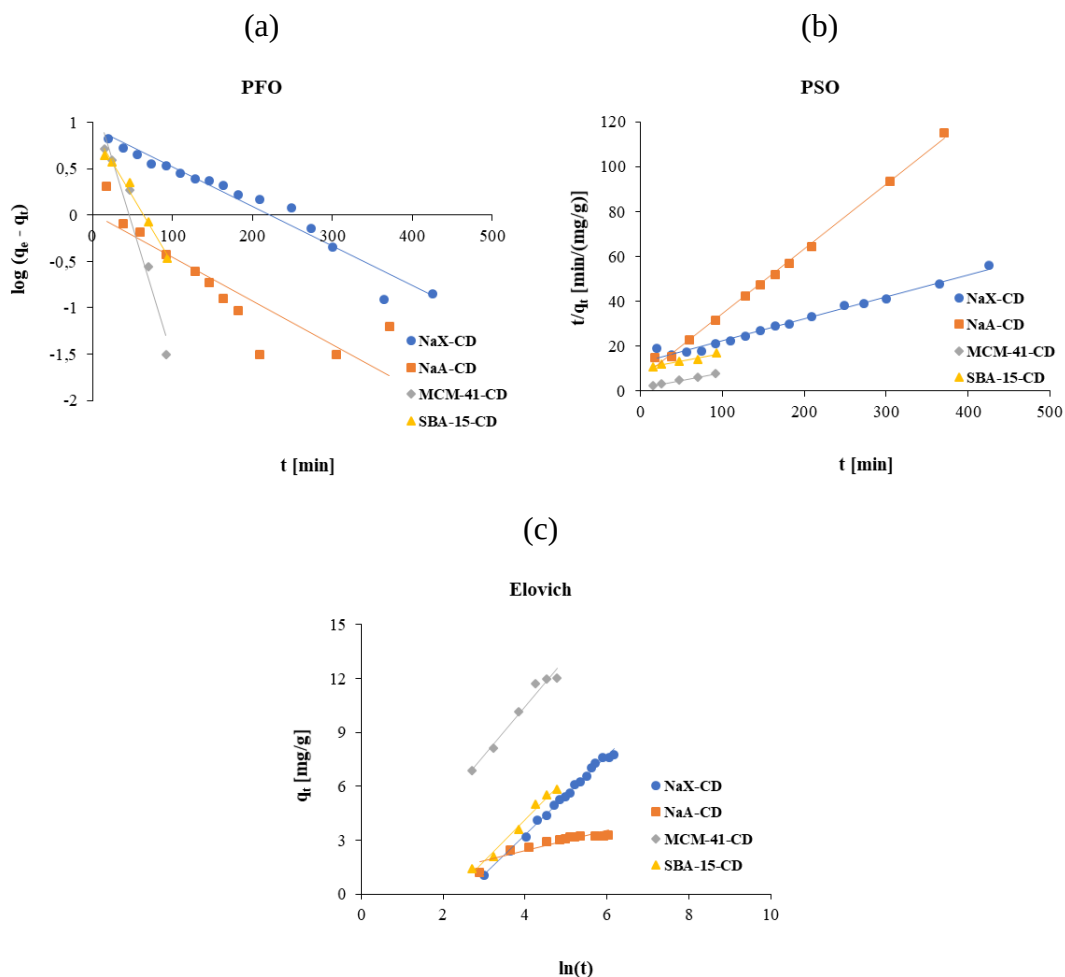


Rysunek 6.12. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję tetracykliny z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)

C_0 : 10 mg/L, pH=4,6-7,5; 6,14-8,98; 8,2-9; 6,3-7,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 1 g/L dla materiałów NaX-CD, NaA-CD oraz 0,5g/L dla materiałów MCM-41-CD, SBA-15-CD, $V=500$ ml

Rysunek 6.13 a-c przedstawia zależności liniowe dla danych eksperymentalnych usuwania tetracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a Rysunek 6.14 a-c na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES

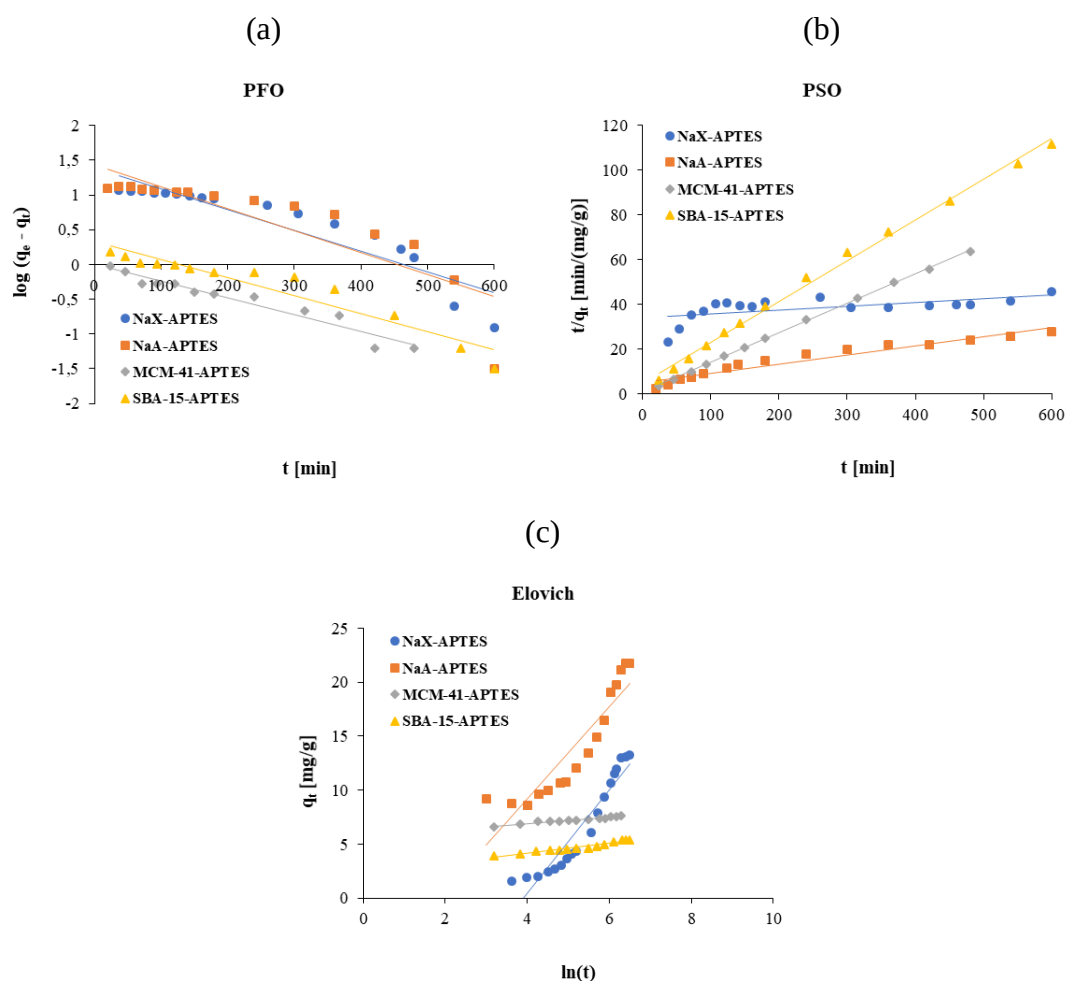
i SBA-15-APTES, wykreślone przy pomocy modeli kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i Elovicha.



Rysunek 6.13. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych adsorpcji tetracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD

Parametry kinetyczne procesu adsorpcji oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES zestawiono w Tabeli 6.3. Dla modelu pseudo-drugiego rzędu otrzymano dobre dopasowanie danych eksperymentalnych sorpcji tetracykliny na materiałach NaA-CD, MCM-41-CD, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES (R^2 = odpowiednio 0.997, 0.997, 0.935, 1, 0.996). Obliczone z modelu wartości q_c dość dobrze korelowały z rzeczywistymi wartościami q_e . Dobre dopasowanie do modelu PSO uzyskano również dla adsorpcji tetracykliny na tlenku grafenu [193] i na hierarchicznym porowatym MIL-53(Cr) (w tym

przypadku model Elovicha również wykazał dobre dopasowanie) [194]. W przypadku materiału NaX-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES dobre dopasowanie uzyskano dla modelu Elovicha (R^2 = odpowiednio 0,993, 0,984, 0,904).



Rysunek 6.14. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji tetracykliny na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES

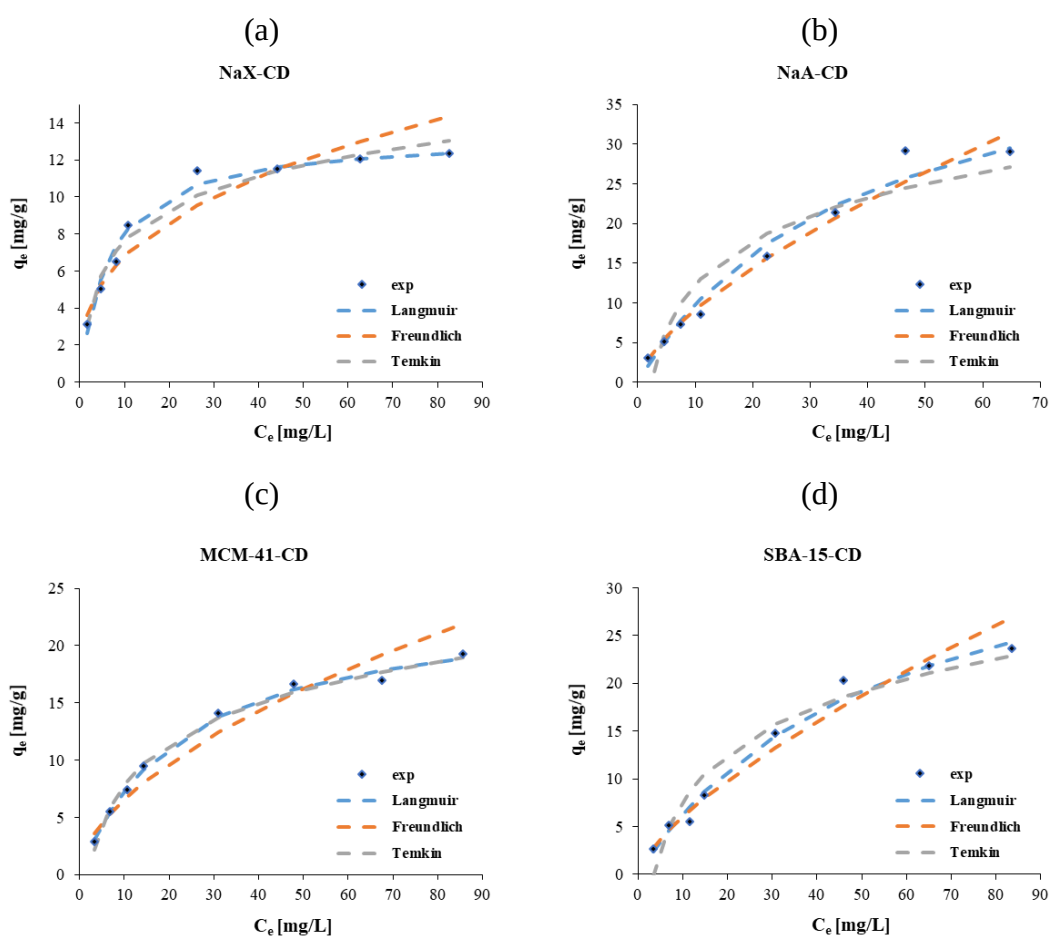
Tabela 6.3. Parametry kinetyczne adsorpcji tetracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych

	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD	NaX- APTES	NaA- APTES	MCM- APTES	SBA- APTES
q_e [mg/g]	7,75	3,29	12,02	5,84	13,24	21,77	7,60	5,41
Model pseudo-pierwszego rzędu								
q_c [mg/g]	8,83	1,05	21,12	8,59	24,76	27,38	1,01	2,13
k_1 [min ⁻¹]	$9,903 \times 10^{-3}$	$1,082 \times 10^{-2}$	$6,587 \times 10^{-2}$	$3,339 \times 10^{-2}$	$6,909 \times 10^{-3}$	$7,370 \times 10^{-3}$	$5,527 \times 10^{-3}$	$5,988 \times 10^{-3}$
R^2	0,958	0,771	0,949	0,980	0,853	0,737	0,936	0,908
Model pseudo-drugiego rzędu								
q_c [mg/g]	10,18	3,46	14,41	14,09	58,48	24,45	7,60	5,49
k_2 [g/mg·min]	$7,687 \times 10^{-4}$	$1,534 \times 10^{-2}$	$3,857 \times 10^{-3}$	$5,141 \times 10^{-4}$	$8,623 \times 10^{-6}$	$3,199 \times 10^{-4}$	$1,855 \times 10^{-2}$	$6,949 \times 10^{-3}$
R^2	0,985	0,997	0,997	0,951	0,364	0,935	1	0,996
Model Elovicha								
α [g/mg·min]	0,180	0,761	2,343	0,256	0,097	0,761	85956162,48	65,277
β [g/mg]	0,454	1,781	0,369	0,434	0,208	1,781	3,411	2,157
R^2	0,993	0,817	0,968	0,984	0,904	0,836	0,975	0,945

q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_c – wielkość sorpcji wyznaczona z równań PFOE/PSOE; k_1 – stała szybkości dla modelu PFO; k_2 – stała szybkości dla modelu PSO; α – współczynnik Elovicha reprezentujący początkową szybkość adsorpcji; β – współczynnik Elovicha reprezentujący stałą desorpcji, R^2 – współczynnik determinacji

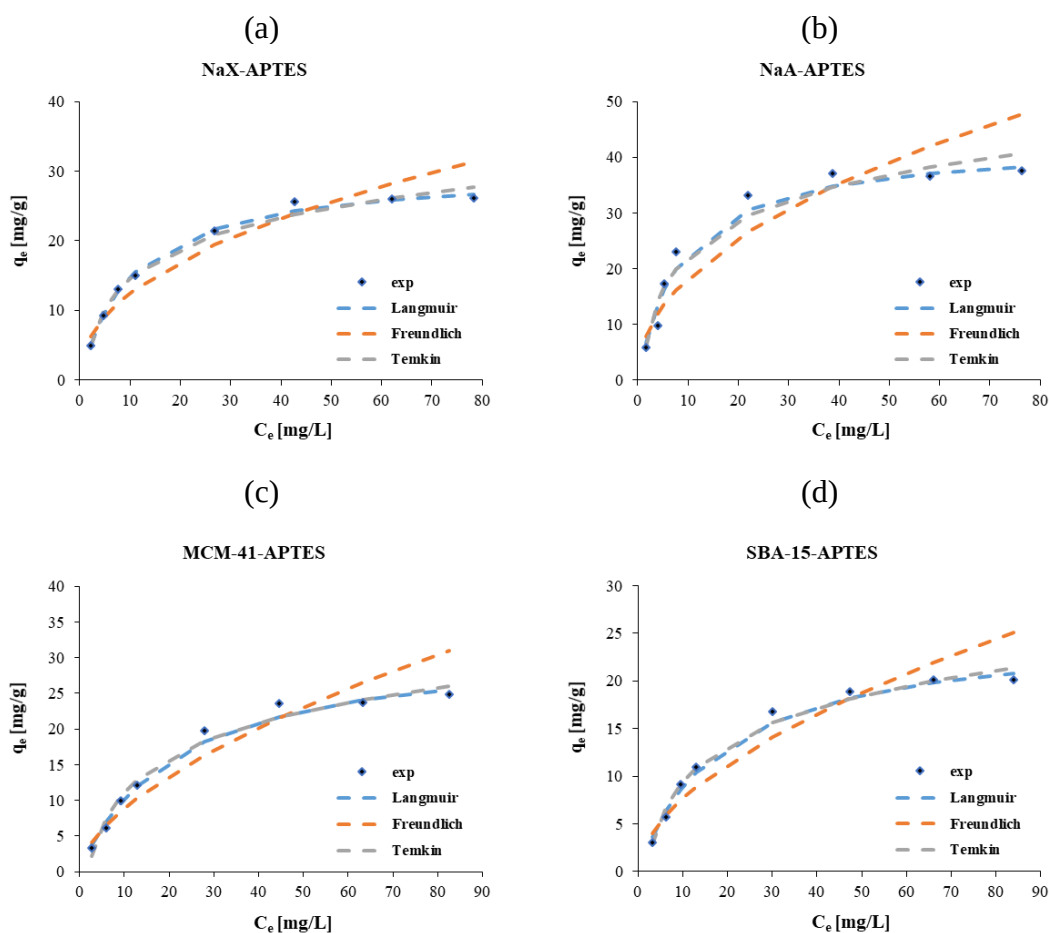
Wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji i izotermy adsorpcji

Wpływ stężenia początkowego na wartości pojemności sorpcyjnych względem tetracykliny dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD wraz z teoretycznymi izotermami Langmuira, Freundlicha i Temkina przedstawiono na Rysunku 6.15 a-d, a dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES na Rysunku 6.16 a-d. Parametry procesu adsorpcji oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli Langmuira, Freundlicha i Temkina dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES umieszczono w Tabeli 6.4.



Rysunek 6.15. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji

pH=4,6-7,5; 6,4-6,5; 8,1-9; 6,3-7,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 1 g/L dla materiałów NaX-CD, NaA-CD oraz 0,5 g/L dla materiałów MCM-41-CD, SBA-15-CD, czas kontaktu: 8 h, 7 h, 1,5 h i 2 h odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=25 ml



Rysunek 6.16. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji

pH=4,1-5,7; 5,3-6; 6-8,9; 6,4-8,8 odpowiednio dla NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 1 h dla MCM-41-APTES i SBA-15-APTES, 9 h dla NaX-APTES i NaA-APTES, V=25 ml

Zwiększając stężenie początkowe (5-100 mg/L), uzyskano wyższe pojemności sorpcyjne (q_e), aż do osiągnięcia maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Pojemności sorpcyjne względem tetracykliny maleją w kolejności NaA-APTES>NaA-CD>NaX-APTES>MCM-41-APTES>SBA-15-CD>SBA-15-APTES>MCM-41-CD>NaX-CD i wynoszą odpowiednio 37,53, 29,01, 26,17, 24,84, 23,62, 20,09, 19,32, 12,33 mg/g. Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych adsorpcji TC na wszystkich materiałach zmodyfikowanych aminosilanem oraz materiale NaX-CD i MCM-41-CD wykazuje izoterma Langmuira, podczas gdy dla materiałów NaA-CD i SBA-15-CD izoterma Freundlicha. W przypadku materiału MCM-41-CD dobre dopasowanie wykazuje również izoterma Temkina ($R^2=0,990$).

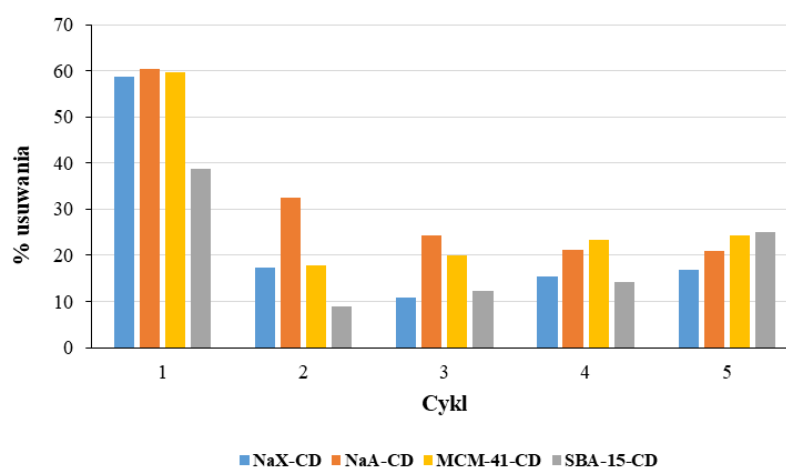
Tabela 6.4. Parametry procesu adsorpcji teracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli izoterm

	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD	NaX- APTES	NaA- APTES	MCM- APTES	SBA- APTES
q_e [mg/g]	12,33	29,01	19,32	23,62	26,17	37,53	24,84	20,09
Langmuir								
q_m [mg/g]	13,34	46,33	23,96	40,09	30,17	42,54	32,23	25,53
K_L [L/mg]	0,154	0,027	0,044	0,018	0,097	0,116	0,046	0,053
R^2	0,998	0,888	0,994	0,915	0,998	0,992	0,987	0,990
Freundlich								
K_F [(mg/g)(L/mg) $^{1/n}$]	3,045	1,998	1,828	1,173	4,483	6,279	2,268	2,121
n	2,849	1,513	1,792	1,412	2,242	2,137	1,688	1,793
R^2	0,933	0,989	0,958	0,978	0,935	0,875	0,943	0,924
Temkin								
K_T [L/mg]	2,035	0,473	0,462	0,286	1,017	1,232	0,490	0,524
b_T [kJ/mol]	0,975	0,313	0,481	0,343	0,392	0,276	0,352	0,438
R^2	0,960	0,890	0,990	0,944	0,987	0,948	0,977	0,985

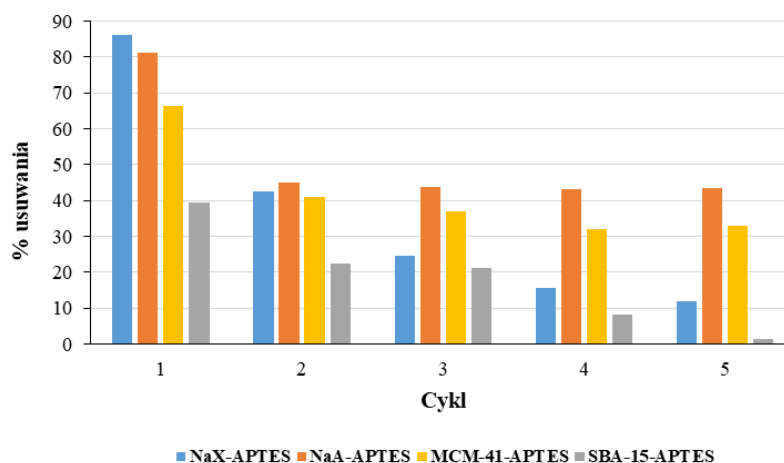
q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu w modelu Langmuira; K_L – stała Langmuira; K_F – stała Freundlicha; n – stała związana z intensywnością procesu sorpcji; K_T – stała izotermu Temkina; b_T – stała Temkina związana z ciepłem sorpcji; R^2 – współczynnik determinacji

Regeneracja materiałów po procesie adsorpcji

Przeprowadzono pięć cykli adsorpcji/desorpcji w celu oszacowania możliwości ponownego wykorzystania materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES. Skuteczność adsorpcji (%) po każdym cyklu regeneracji przedstawiono na Rysunkach 6.17 i 6.18. Można zauważyć, że skuteczność usuwania względem TC zmniejszała się w przypadku większości materiałów wraz z liczbą cykli regeneracji. Wyjątkiem była adsorpcja na materiałach NaA-CD i NaA-APTES. W tych przypadkach uzyskano w zasadzie jednakową skuteczność adsorpcji odpowiednio po 4 i 5 oraz 3, 4 i 5 cyklu regeneracji.



Rysunek 6.17. Skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-CD, SBA-CD po kolejnych cyklach regeneracji



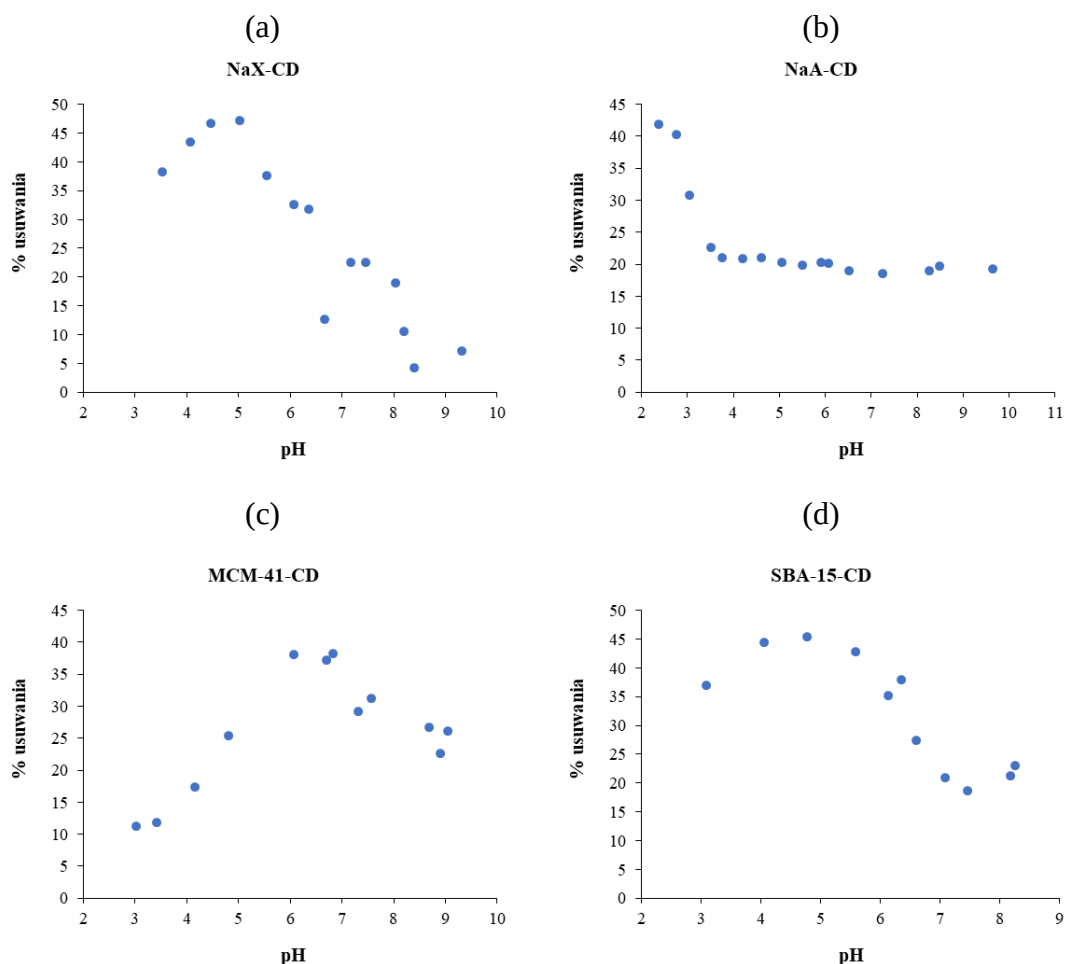
Rysunek 6.18. Skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES po kolejnych cyklach regeneracji

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość ponownego wykorzystania materiałów w procesach adsorpcyjnego usuwania. W przypadku materiałów NaX-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD oraz MCM-41-APTES zaobserwowano wzrost skuteczności adsorpcji po niektórych cyklach, analogicznie jak w przypadku adsorpcji-desorpcji ibuprofenu.

6.3. Usuwanie sulfametoksazolu

Wpływ pH na proces adsorpcji

Na Rysunku 6.19 a-d przedstawiono wyniki wpływu pH na skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworów monoskładnikowych dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a na Rysunku 6.20 a-d wyniki uzyskane dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES.



Rysunek 6.19. Skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C_0 : 10 mg/L, dawka: 1 g/L, $V=25$ ml

Z praktycznego punktu widzenia sulfametoksazol rozpatruje się jako cząsteczkę charakteryzującą się wartością pK_a wynoszącą 5,7. Powyżej tej wartości dochodzi do dysocjacji jonowej soli sodowej sulfametoksazolu, co warunkuje powstanie ujemnego ładunku przy azocie alifatycznym, pochodzącym z grupy sulfamidowej. Poniżej wartości pK_a sulfametoksazol jest cząsteczką obojętną.

Najwyższa skuteczność adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-CD wynosiła 43,39-47,17% przy wartościach pH w zakresie 4-5 czyli w pobliżu pK_a tego związku (forma niezjonizowana). Materiał NaA-CD usuwał sulfametoksazol na poziomie 40,32-41,90% przy pH 2,4-2,8, a po przekroczeniu tej wartości pH, skuteczność usuwania występowała na podobnym poziomie około 20% niezależnie już od zmian pH. W kwaśnym środowisku adsorpcja jest bardziej skuteczna prawdopodobnie na skutek silnych oddziaływań między dodatnio naładowaną powierzchnią adsorbentu a neutralną formą sulfametoksazolu. Przy wyższych wartościach pH, gdzie sulfametoksazol przyjmuje formę anionową, może dochodzić do odpychania elektrostatycznego.

Najwyższa adsorpcja na poziomie 37,25-38,28% została osiągnięta dla materiału MCM-41-CD przy pH 6-6,8, a dla SBA-15-CD na poziomie 42,75-45,33% przy pH 4-5,5. Następnie, adsorpcja malała, ale nie tak drastycznie jak w przypadku zeolitów zmodyfikowanych CD.

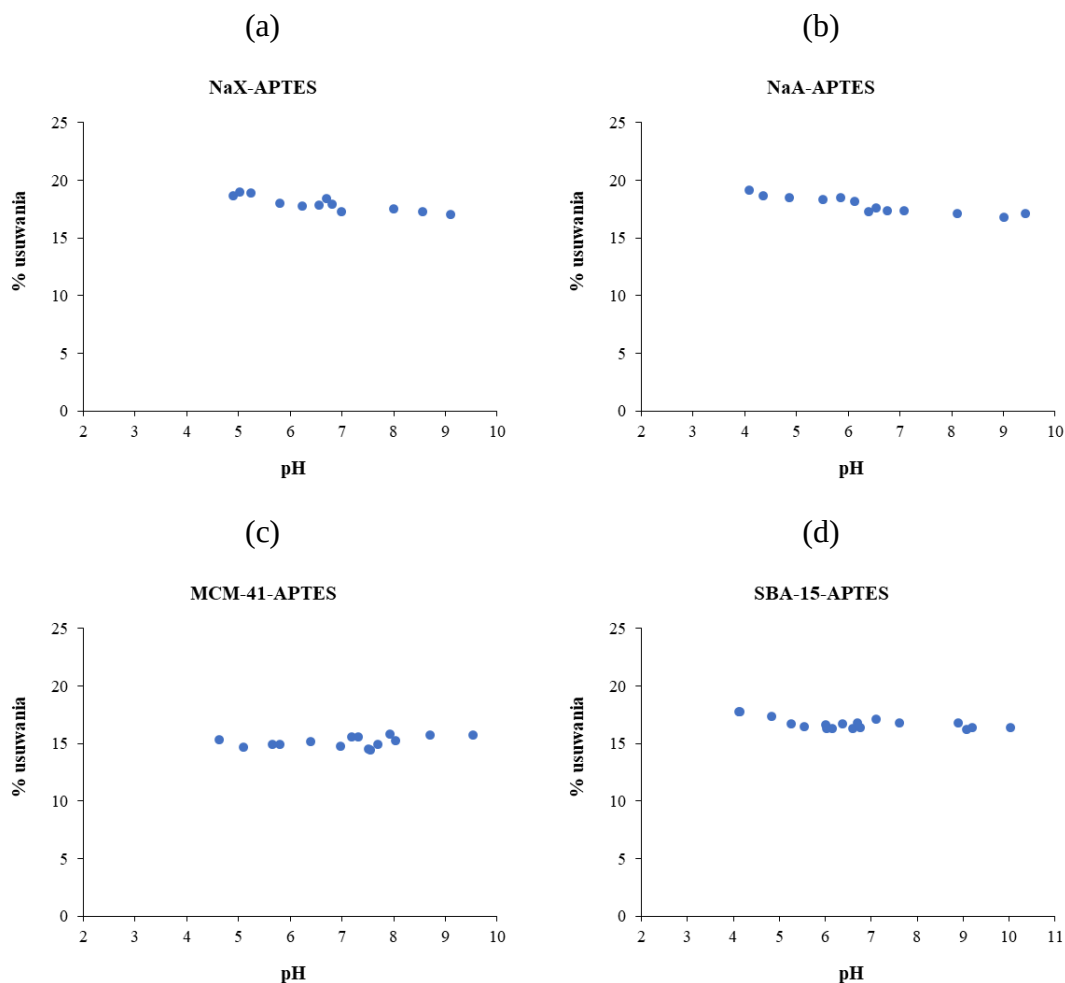
Dla materiałów zmodyfikowanych APTES, adsorpcja była niezależna od pH w badanym zakresie. Skuteczność adsorpcji wynosiła około 14-19% dla różnych materiałów, co jest stosunkowo niską wartością w porównaniu do materiałów zmodyfikowanych

β -cyklodekstryną. Modyfikacja powierzchni adsorbentów APTES wprowadza grupy aminowe ($-NH_2$), które mogą ulegać protonacji lub deprotonacji w zależności od pH:

- W niskim pH grupy aminowe są protonowane do formy $R-NH_3^+$, co powoduje, że powierzchnia adsorbentu staje się naładowana dodatnio.
- W wysokim pH grupy aminowe są neutralne ($R-NH_2$), a powierzchnia staje się bardziej obojętna.

Sulfametoksazol w środowisku kwaśnym występuje głównie w formie neutralnej, co oznacza, że brak jest silnych oddziaływań elektrostatycznych z protonowanymi grupami aminowymi. W wysokim pH natomiast, powierzchnia adsorbentu staje się bardziej obojętna, podobnie jak SMX. Z powodu braku oddziaływań elektrostatycznych

adsorpcja na materiałach zmodyfikowanych APTES była niezależna od pH, a prawdopodobnym mechanizmem były oddziaływania van der Waalsa.



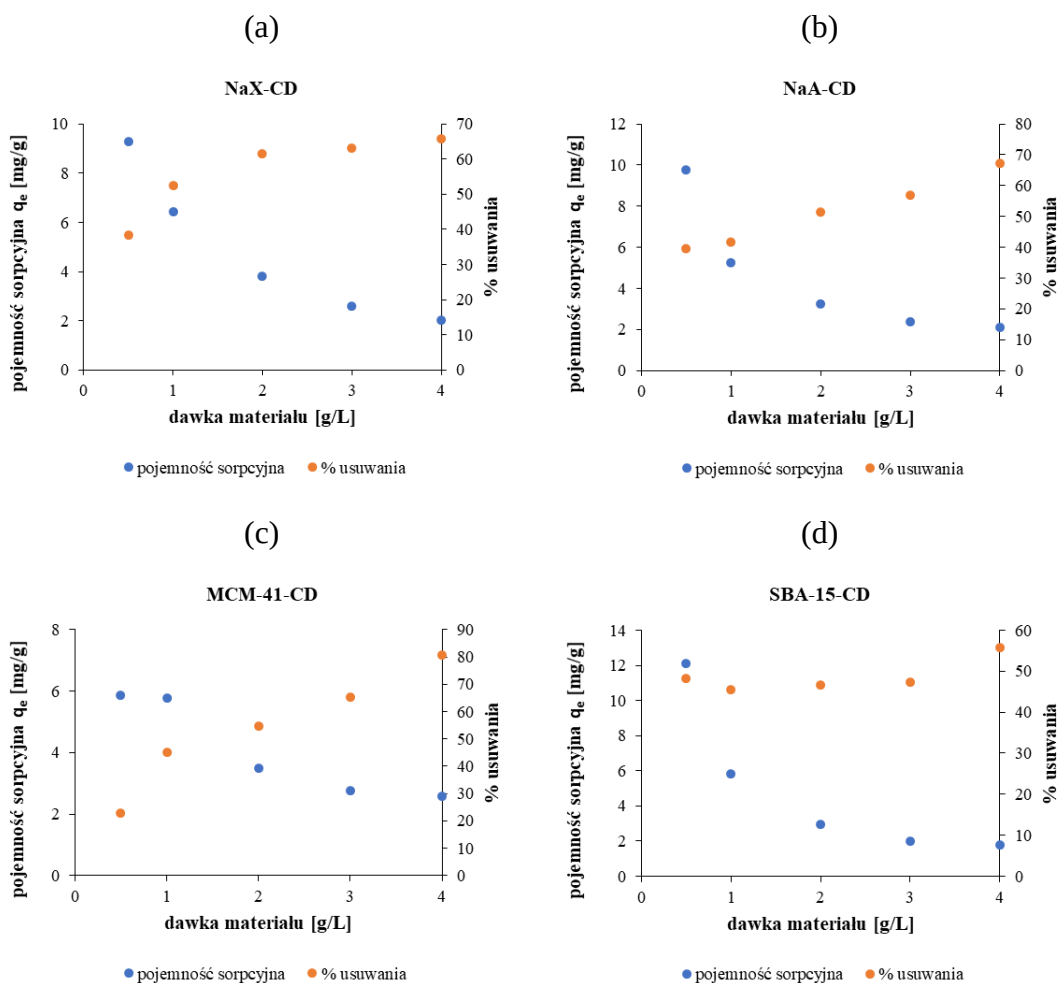
Rysunek 6.20. Skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)

C_0 : 10 mg/L, dawka: 1 g/L, $V=25$ ml

Wpływ dawki materiału na proces adsorpcji

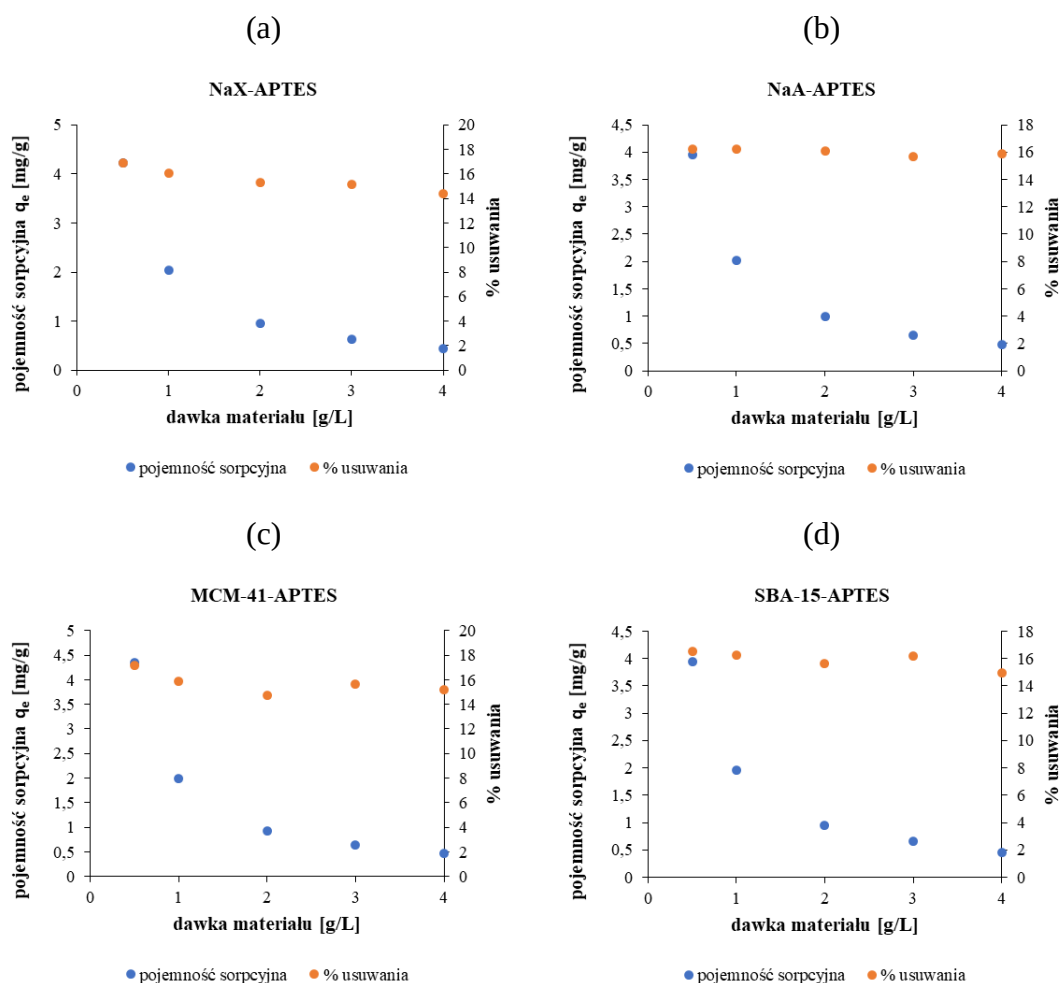
Na Rysunku 6.21 a-d przedstawiono wyniki wpływu dawki materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD na skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworów monoskładnikowych, a na Rysunku 6.22 a-d wyniki dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES. Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnych względem sulfametoksazolu wszystkie badane materiały wykazywały dla dawki 0,5 g/L ($q_e = 9,28$ mg/g dla NaX-CD, 9,78 mg/g dla NaA-CD, 5,86 mg/g dla MCM-

41-CD, 12,12 mg/g dla SBA-15-CD, 4,22 mg/g dla NaX-APTES, 3,95 mg/g dla NaA-APTES, 4,34 mg/g dla MCM-41-APTES, 3,95 mg/g dla SBA-15-APTES). Z drugiej strony, im większa była dawka, tym wyższy procent usuwania sulfametoksazolu uzyskano dla materiałów zmodyfikowanych cyklodekstryną. Natomiast w przypadku materiałów zmodyfikowanych APTES, skuteczność usuwania była praktycznie niezmienna, niezależnie od dawki.



Rysunek 6.21. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

C_0 : 10 mg/L, pH=4-5; 2,4-2,8; 6-6,8; 4-5,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=25 ml

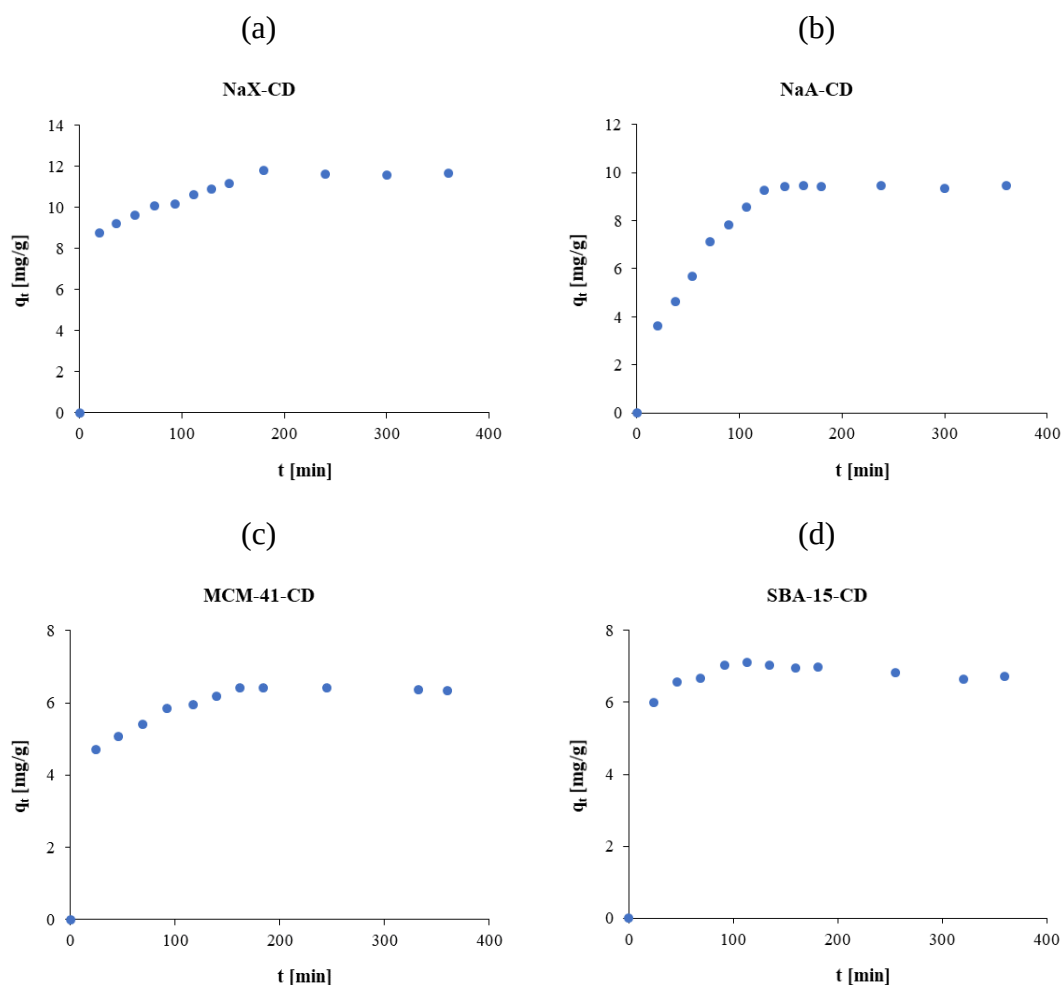


Rysunek 6.22. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)
 C_0 : 10 mg/L, pH=5-9; 4-9,4; 4,6-9,5; 4-10 odpowiednio dla NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, V=25 ml

Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji i kinetyka procesu adsorpcji

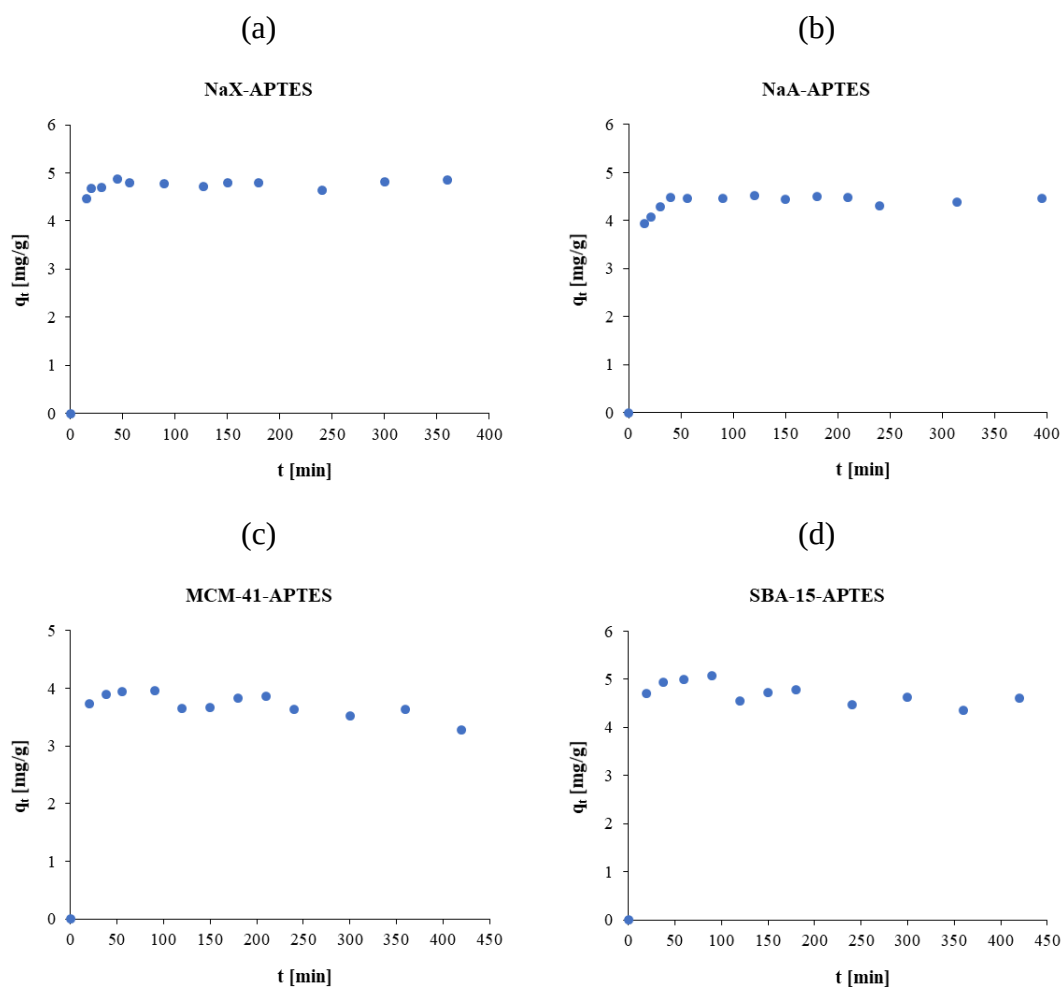
Na Rysunku 6.23 a-d przedstawiono wyniki usuwania sulfametoksazolu z roztworów monoskładnikowych w zależności od czasu kontaktu adsorbent/roztwór adsorbentu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a na Rysunku 6.24 a-d wyniki usuwania na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES. Ze wzrostem czasu kontaktu wzrastała ilość zaadsorbowanego sulfametoksazolu, aż do momentu maksymalnego nasycenia adsorbentu. Materiał NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD osiągnął stan równowagi termodynamicznej z roztworem sulfametoksazolu odpowiednio po upływie 3 h, 2 h,

2,5 h, 1,5 h. W przypadku materiałów zmodyfikowanych aminosilanem czas ten wyniósł 45 min dla materiału NaX-APTES i 40 min dla pozostałych trzech materiałów.



Rysunek 6.23. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)

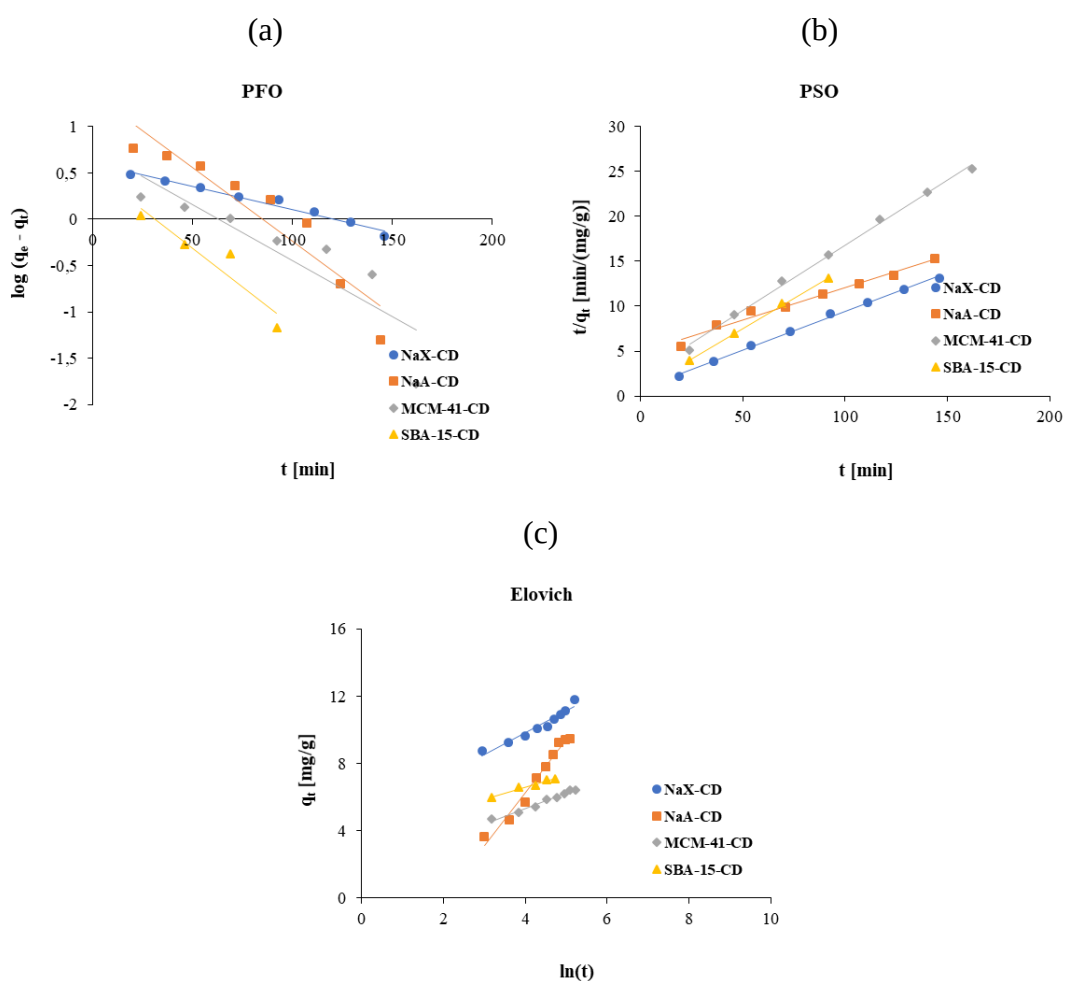
C₀: 10 mg/L, pH=4-5; 2,4-2,8; 6-6,8; 4-5,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 0,5g/L, V=500 ml



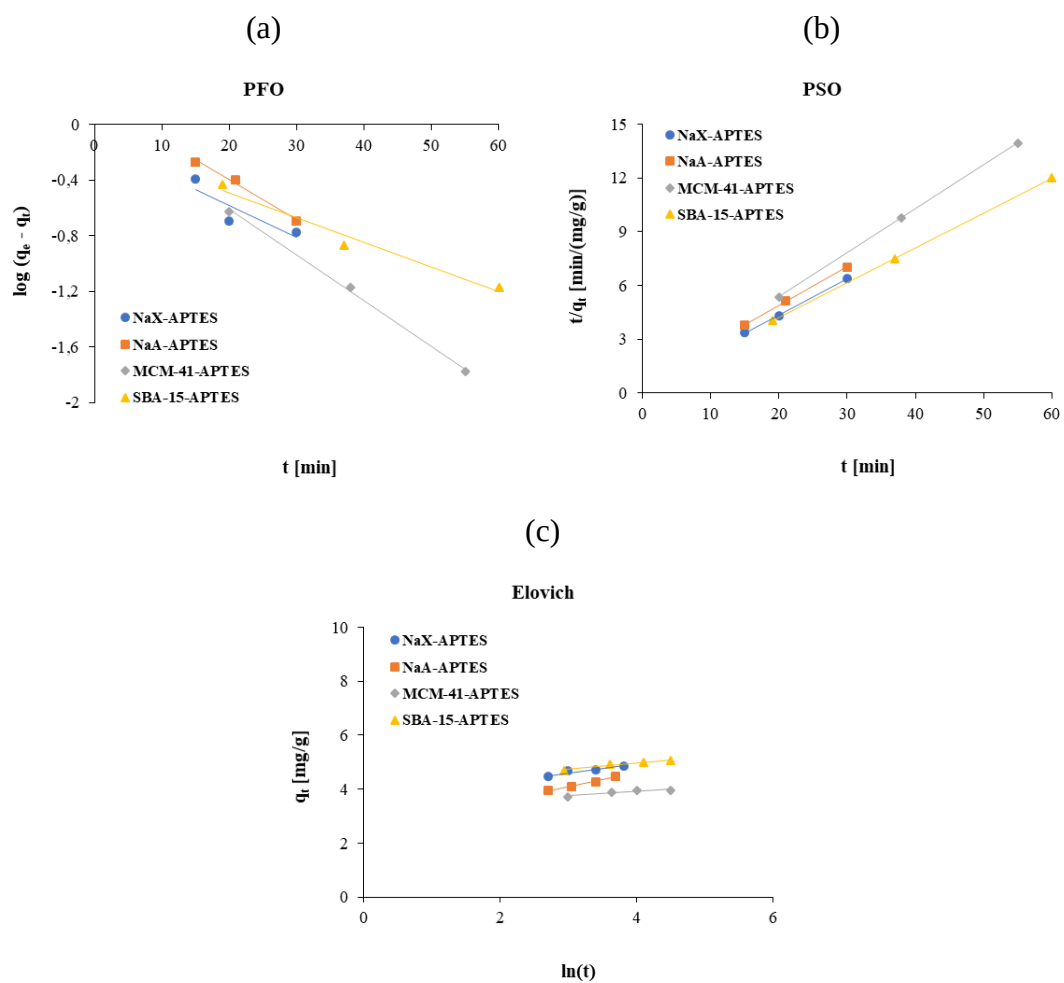
Rysunek 6.24. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)
 C_0 : 10 mg/L, pH=5-9; 4-9,4; 4,6-9,5; 4-10 odpowiednio dla NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, dawka: 0,5g/L, V=500 ml

Rysunek 6.25 a-c przedstawia zależności liniowe dla danych eksperymentalnych usuwania sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD, a Rysunek 6.26 a-c na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES, wykreślone przy pomocy modeli kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i Elovicha. Parametry kinetyczne procesu adsorpcji oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES SBA-15-APTES zestawiono w Tabeli 6.5. Dla modelu pseudo-drugiego rzędu otrzymano dobre dopasowanie danych eksperymentalnych sorpcji sulfametoksazolu na wszystkich badanych materiałach ($R^2 = 0,997, 0,977, 0,997, 0,999, 0,999, 0,999, 1, 1$ odpowiednio

dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES). Obliczone z modelu wartości q_c dość dobrze korelowały z rzeczywistymi wartościami q_e . Ouyang i in. również uzyskali dobre dopasowanie danych eksperymentalnych adsorpcji sulfametoksazolu na kompozytach UiO-66 i UiO-66-BC do modelu pseudo-drugiego rzędu [195]. W przypadku materiału NaA-CD dobre dopasowanie uzyskano również dla modelu Elovicha ($R^2 = 0.974$).



Rysunek 6.25. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD



Rysunek 6.26. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES

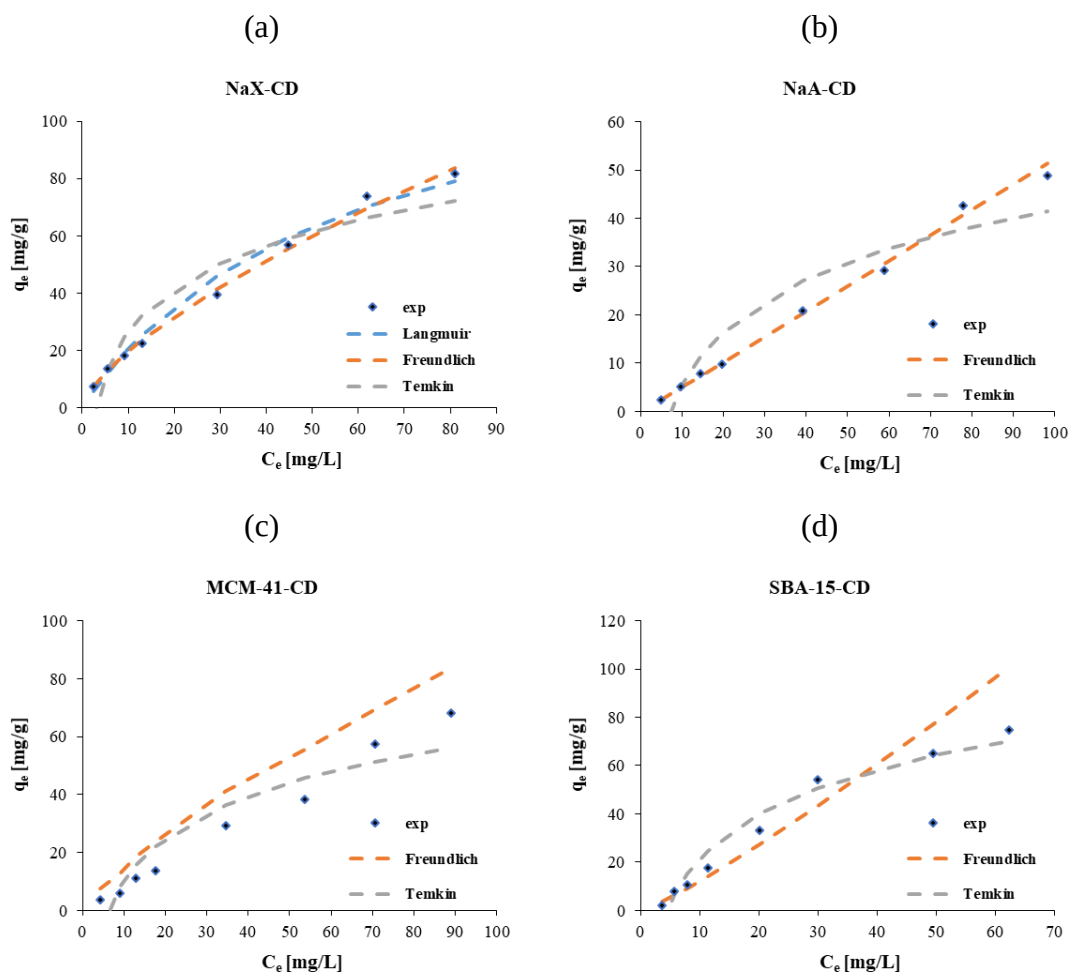
Tabela 6.5. Parametry kinetyczne adsorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych

	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD	NaX- APTES	NaA- APTES	MCM- APTES	SBA- APTES
q_e [mg/g]	11,81	9,46	6,43	7,10	4,87	4,48	3,96	5,07
Model pseudo-pierwszego rzędu								
q_c [mg/g]	4,05	22,53	5,66	3,26	0,75	1,51	1,10	0,73
k_1 [min ⁻¹]	$1,152 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-2}$	$2,764 \times 10^{-2}$	$3,823 \times 10^{-2}$	$5,274 \times 10^{-2}$	$6,633 \times 10^{-2}$	$7,531 \times 10^{-2}$	$4,099 \times 10^{-2}$
R^2	0,971	0,888	0,776	0,881	0,757	0,986	0,9979	0,969
Model pseudo-drugiego rzędu								
q_c [mg/g]	11,66	13,95	6,88	7,44	4,94	4,69	4,08	5,15
k_2 [g/mg·min]	$8,756 \times 10^{-3}$	$1,049 \times 10^{-3}$	$9,398 \times 10^{-3}$	$2,171 \times 10^{-2}$	$1,450 \times 10^{-1}$	$7,237 \times 10^{-2}$	$1,303 \times 10^{-1}$	$1,098 \times 10^{-1}$
R^2	0,997	0,977	0,997	0,999	0,999	0,999	1	1
Model Elovicha								
α [g/mg·min]	46,792	0,427	5,996	141,191	19266,858	0,427	139225012,1	7129471,18
β [g/mg]	0,773	0,320	1,107	1,406	3,036	0,320	6,281	4,268
R^2	0,938	0,974	0,980	0,976	0,913	0,987	0,882	0,949

q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_c – wielkość sorpcji wyznaczona z równań PFOE/PSOE; k_1 – stała szybkości dla modelu PFO; k_2 – stała szybkości dla modelu PSO; α – współczynnik Elovicha reprezentujący początkową szybkość adsorpcji; β – współczynnik Elovicha reprezentujący stałą desorpcji, R^2 – współczynnik determinacji

Wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji i izotermy adsorpcji

Wpływ stężenia początkowego na wartości pojemności sorpcyjnych względem sulfametoksazolu dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD wraz z teoretycznymi izotermami Langmuira, Freundlicha i Temkina przedstawiono na Rysunku 6.27 a-d, a dla materiałów NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES na Rysunku 28 a-d.

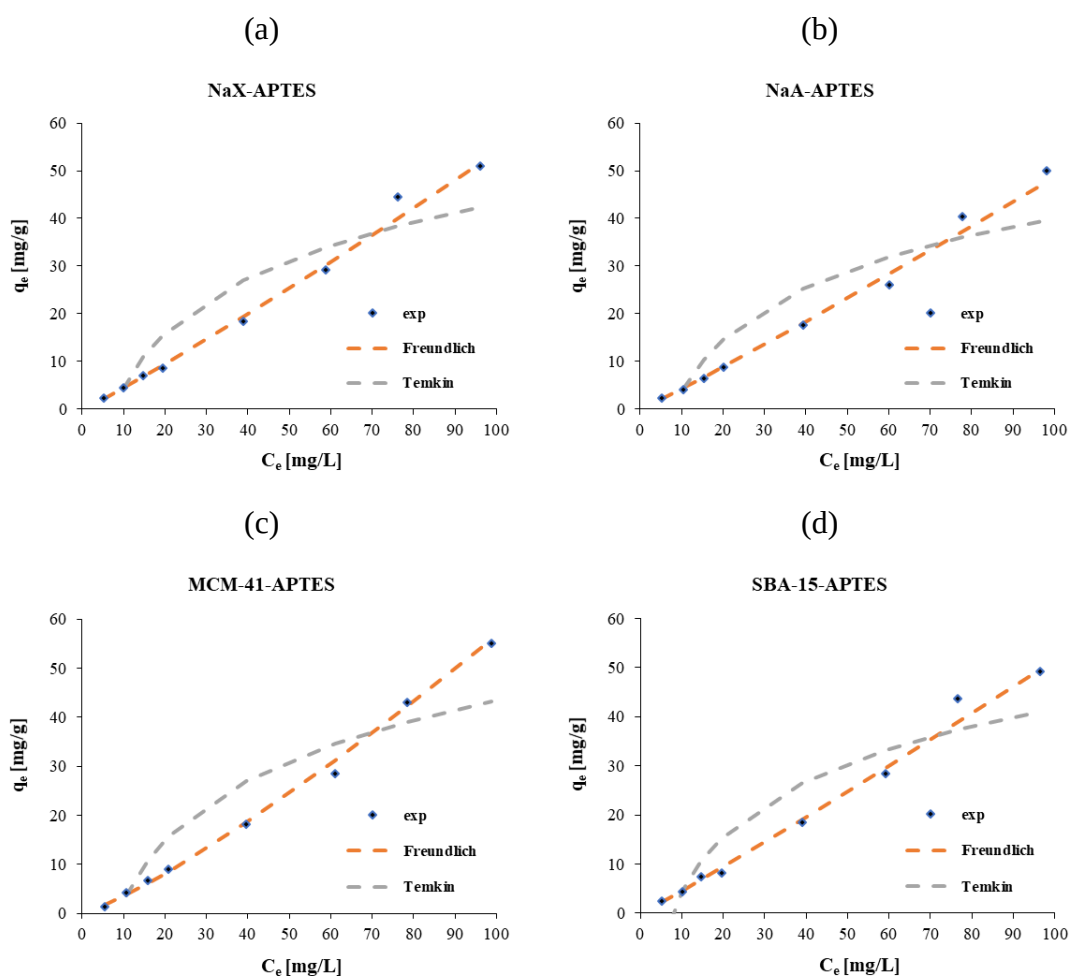


Rysunek 6.27. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji

pH=4-5; 2,4-2,8; 6-6,8; 4-5,5 odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 3 h, 2 h, 2,5 h, 1,5 h odpowiednio dla NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, V=25 ml

Parametry procesu adsorpcji oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli Langmuira, Freundlicha i Temkina dla materiałów NaX-CD, NaA-CD,

MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES umieszczono w Tabeli 6.6. Zwiększając stężenie początkowe (5-100 mg/L), uzyskano wyższe pojemności sorpcyjne (q_e), aż do osiągnięcia maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Pojemności sorpcyjne względem sulfametoksazolu układają się w szeregu NaX-CD>SBA-15-CD>MCM-41-CD>NaA-CD>NaA-APTES>NaX-APTES>MCM-41-APTES>SBA-15-APTES i wynoszą odpowiednio 81,70; 74,87; 68,01; 48,87; 37,53; 26,17; 24,84; 20,09 mg/g. W przypadku wszystkich badanych materiałów najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych adsorpcji SMX wykazuje izoterma Freundlicha.



Rysunek 6.28. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji

pH=5-9; 4-9,4; 4,6-9,5; 4-10 odpowiednio dla NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 45 min dla NaX-APTES i 40 min dla NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, V=25 ml

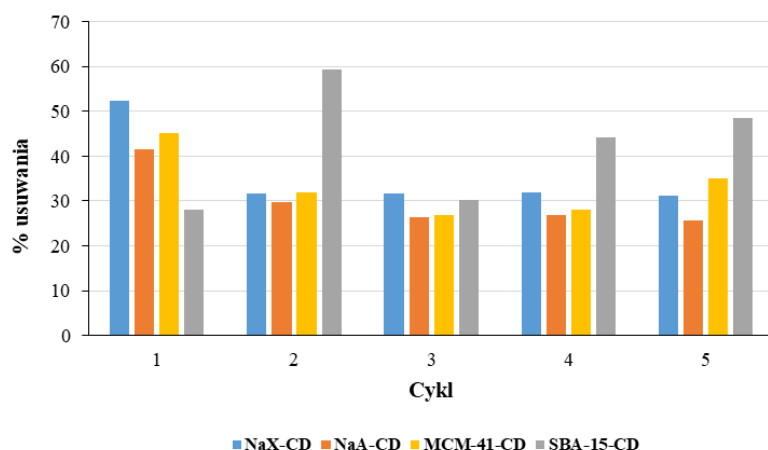
Tabela 6.6. Parametry procesu adsorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli izoterm

	NaX-CD	NaA-CD	MCM-CD	SBA-CD	NaX- APTES	NaA- APTES	MCM- APTES	SBA- APTES
q_e [mg/g]	81,70	48,87	68,01	63,68	50,99	50,07	55,01	49,18
Langmuir								
q_m [mg/g]	132,32	–	–	–	–	–	–	–
K_L [L/mg]	0,018	–	–	–	–	–	–	–
R^2	0,909	0,014	0,028	0,310	0,766	0,701	0,533	0,443
Freundlich								
K_F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	4,003	0,491	0,860	0,319	0,373	0,363	0,216	0,399
n	1,445	0,986	1,027	0,806	0,927	0,940	0,827	0,948
R^2	0,998	0,998	0,991	0,980	0,997	0,996	0,994	0,995
Temkin								
K_T [L/mg]	0,338	0,142	0,162	0,135	0,129	0,126	0,116	0,131
b_T [kJ/mol]	0,114	0,157	0,118	0,103	0,148	0,157	0,140	0,153
R^2	0,906	0,888	0,875	0,932	0,857	0,843	0,846	0,858

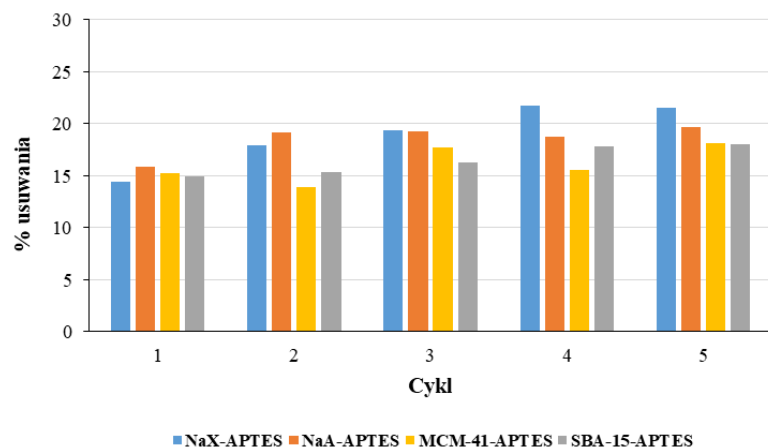
q_e – wielkość sorpcji w stanie równowagi; q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu w modelu Langmuira; K_L – stała Langmuira; K_F – stała Freundlicha; n – stała związana z intensywnością procesu sorpcji; K_T – stała izotermi Temkina; b_T – stała Temkina związana z ciepłem sorpcji; R^2 – współczynnik determinacji

Regeneracja materiałów po procesie adsorpcji

Skuteczność adsorpcji SMX (%) przez badane materiały po każdym z pięciu cykli regeneracji przedstawiono na Rysunkach 6.29 i 6.30. Można zauważyć, że skuteczność adsorpcji względem SMX zmniejszała się w przypadku większości materiałów wraz z liczbą cykli regeneracji. Wyjątkiem była adsorpcja SMX na materiale NaX-CD. W tym przypadku uzyskano w zasadzie jednakową skuteczność adsorpcji od 2 do 5 cyklu regeneracji.



Rysunek 6.29. Skuteczność adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-CD, SBA-CD po kolejnych cyklach regeneracji



Rysunek 6.30. Skuteczność adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES po kolejnych cyklach regeneracji

Podobnie jak w przypadku usuwania ibuprofenu i tetracykliny, w przypadku materiałów MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES zaobserwowano wzrost skuteczności adsorpcji po niektórych cyklach, aczkolwiek wzrost ten był raczej niewielki (z wyjątkiem materiału SBA-15-CD). Uzyskane wyniki wskazują na możliwość kilkukrotnego wykorzystania materiałów w procesach adsorpcyjnego usuwania farmaceutyków.

7. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków z roztworów wieloskładnikowych

W aspekcie badań adsorpcyjnych z roztworów wieloskładnikowych zbadano wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES przy dwóch wartościach pH – 6,5 oraz 9. Do badań wybrano niniejsze pH, ponieważ zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej [196] ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi muszą mieć pH z zakresu 6,5 – 9, stąd wybór dwóch skrajnych wartości pH z tego zakresu.

Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC z roztworów wieloskładnikowych przy pH 6,5 i 9 oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 i 9 dla materiałów NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES i MK przedstawiono odpowiednio na Rysunku 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9.

Warunki procesu adsorpcji zostały dobrane na podstawie wcześniejszych badań na roztworach monoskładnikowych. W zdecydowanej większości badań optymalna dawka materiału wynosiła 0,5 g/L, dlatego też tę dawkę wybrano do badań na roztworach wieloskładnikowych. Czas kontaktu poszczególnych materiałów z roztworem adsorbatów (IBU, SMX, TC) również wybrano na podstawie wcześniejszych badań na roztworach monoskładnikowych. Proces adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych prowadzono przez taki czas, który był potrzebny na ustalenie stanu równowagi najwolniej adsorbującego się farmaceutyku na danym materiale.

Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na materiale NaX-CD:

❖ Dla pH 6,5:

- Wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorpcja IBU rośnie i osiąga maksymalną wartość pojemności sorpcyjnej ($Q_{\max} \sim 70$ mg/g) przy niższych stężeniach początkowych. Natomiast przy wyższych stężeniach początkowych ($C_0 > 40$ mg/L) odnotowano lekki spadek $Q_{\max}$ do wartości ~ 40 -50 mg/g. Przy pH 6,5 cząsteczka IBU może występować w roztworze w formie niejonizowanej oraz IBU^- ze względu na swoje niskie pKa.
- W przypadku SMX adsorpcja wzrasta bardzo gwałtownie wraz ze wzrostem C_e , i osiąga najwyższe wartości ($Q_{\max} \sim 100$ mg/g) przy $C_0 = 40$ mg/L, a następnie wraz ze wzrostem C_0 pojemność oscyluje

w granicach 65-75 mg/g. SMX w pH=6,5 występuje w formie anionowej [197].

- Adsorpcja TC osiąga pojemność sorpcyjną porównywalnej wielkości jak w przypadku sulfametoksazolu. Również maksymalne pojemności uzyskiwane są przy niższych stężeniach początkowych, a nieco niższe przy wyższych stężeniach początkowych. Dominującą formą dla tetracykliny w tym pH jest forma obojnacza.

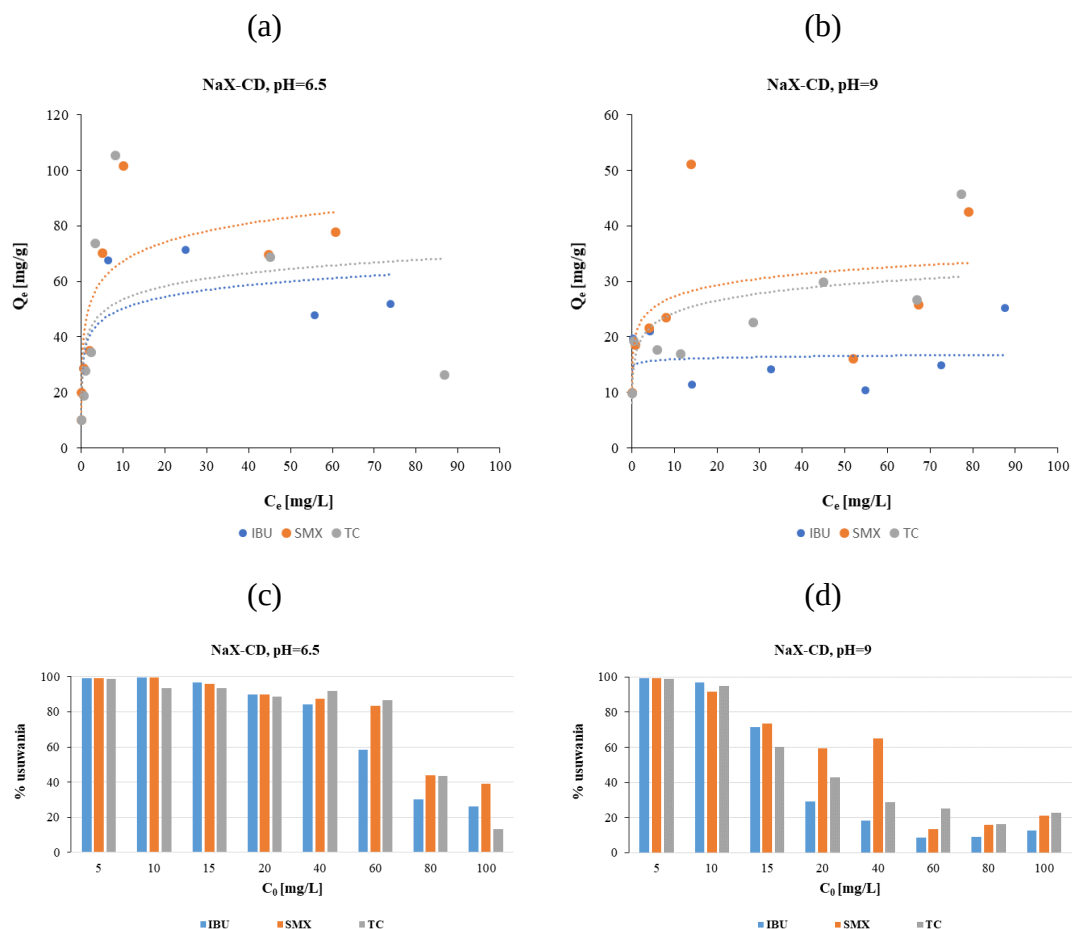
❖ Dla pH 9:

- W przypadku IBU adsorpcja jest znacznie niższa niż w pH 6,5. $Q_{\max}$ wynosi około 25 mg/g, i występuje dla niskich stężeń początkowych. Następnie pojemność sorpcyjna maleje wraz ze wzrostem stężenia początkowego, oscylując wokół wartości 10-15 mg/g. Ostatecznie pojemność sorpcyjna wzrasta ponownie do około 25 mg/g przy wysokich stężeniach początkowych. Taki przebieg jest wypadkową specyficznych oddziaływań adsorbat-adsorbat i adsorbat-adsorbent w analizowanym układzie wieloskładnikowym.
- SMX również adsorbuje się mniej skutecznie w pH 9 niż w pH 6,5. Maksymalna pojemność sorpcyjna została osiągnięta przy $C_0=40$ mg/L, zaś przy wyższych stężeniach pojemność obniża się i wynosi około 15, 25 i 45 mg/g odpowiednio dla stężeń C_0 60, 80 i 100 mg/L. Taki przebieg można wytłumaczyć specyficznymi oddziaływaniami adsorbat-adsorbat i adsorbat-adsorbent w analizowanym układzie, uzależnionymi od pH oraz stężeń początkowych mieszaniny farmaceutyków.
- Adsorpcja TC również ulega zmniejszeniu przy wyższym pH ($Q_{\max} \sim 45$ mg/g). W tym przypadku tendencja jest nieco inna niż dla IBU i SMX, ponieważ pojemność sorpcyjna wzrasta wraz ze wzrostem stężeń początkowych (z małymi odstępstwami). Przy wyższym pH tetracyklina przyjmuje postać zjonizowaną.

Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

- ❖ Przy niższych stężeniach początkowych skuteczność usuwania jest wysoka dla wszystkich trzech farmaceutyków, co wskazuje na wysycenie miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu.

W miarę wzrostu stężenia początkowego % usuwania spada, co wynika z nasycenia materiału adsorbatami oraz braku wolnych miejsc na powierzchni NaX-CD.



Rysunek 7.1. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaX-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)

dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 8 h, V=25 ml

Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na materiale NaA-CD:

❖ Dla pH 6,5:

- Wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorpcja IBU rośnie, aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu przy wyższych stężeniach. Maksymalna wartość pojemności sorpcyjnej $Q_{\max}$ wynosi ~ 50 mg/g.
- W przypadku SMX adsorpcja wzrasta wraz ze wzrostem C_0 osiągając $Q_{\max}$ 61 mg/g. Natomiast przy stężeniu początkowym 40 mg/L obniża się do około 50 mg/g; przy $C_0=60$ mg/L wynosi około 40 mg/g, a przy 80 mg/L pojemność wzrasta do około 60 mg/g. Taki przebieg jest wynikiem

oddziaływań adsorbat-adsorbat i ich konkurencji o miejsca aktywne w roztworze wieloskładnikowym, które to wydają się być zależne od pH jak również od stężeń początkowych.

- Adsorpcja TC charakteryzuje się podobnymi wynikami do adsorpcji SMX, szczególnie przy niższych C_e (5-40 mg/L), co sugeruje większe powinowactwo do tetracykliny i sulfametoksazolu przy tej wartości pH.

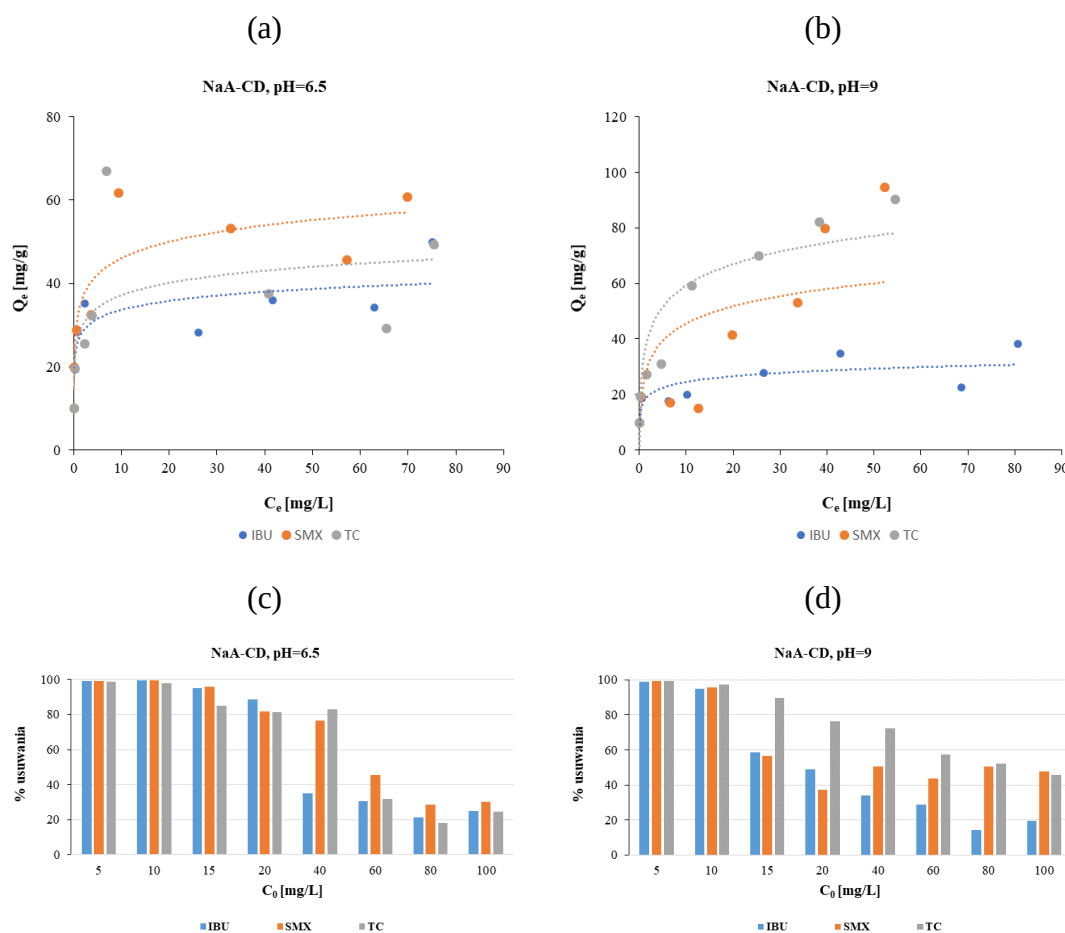
❖ Dla pH 9:

- W przypadku IBU adsorpcja jest nieco niższa niż w pH 6,5 ($Q_{\max} \sim 30$ mg/g). Również przebieg izotermy różni się, gdyż przy pH 9 pojemność sorpcyjna dla IBU wzrasta wraz ze wzrostem stężenia początkowego raczej inkrementalnie, z niewielkimi odstępstwami.
- Sorpcja SMX rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, a izoterma wykazuje przebieg niemal liniowy. Maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła około 100 mg/g i była wyższa niż w pH 6,5.
- Adsorpcja TC rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, w niższym zakresie stężeń początkowych pojemności sorpcyjne są wyższe niż dla SMX, natomiast w wyższych stężeniach początkowych są podobne.
- pH 9 faworyzowało sorpcję SMX i TC na materiale NaA-CD w układzie wieloskładnikowym.

Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

- ❖ Przy niższych stężeniach początkowych skuteczność usuwania jest wysoka dla wszystkich trzech farmaceutyków (dla stężeń 5-10 mg/L skuteczność usuwania wynosi niemal 100%, niezależnie od pH), co wskazuje na wysycenie miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu.

W miarę wzrostu stężenia początkowego % usuwania spada, co wynika z nasycenia materiału adsorbatami oraz braku wolnych miejsc na powierzchni NaA-CD.



Rysunek 7.2. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaA-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)

dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 7h, V=25 ml

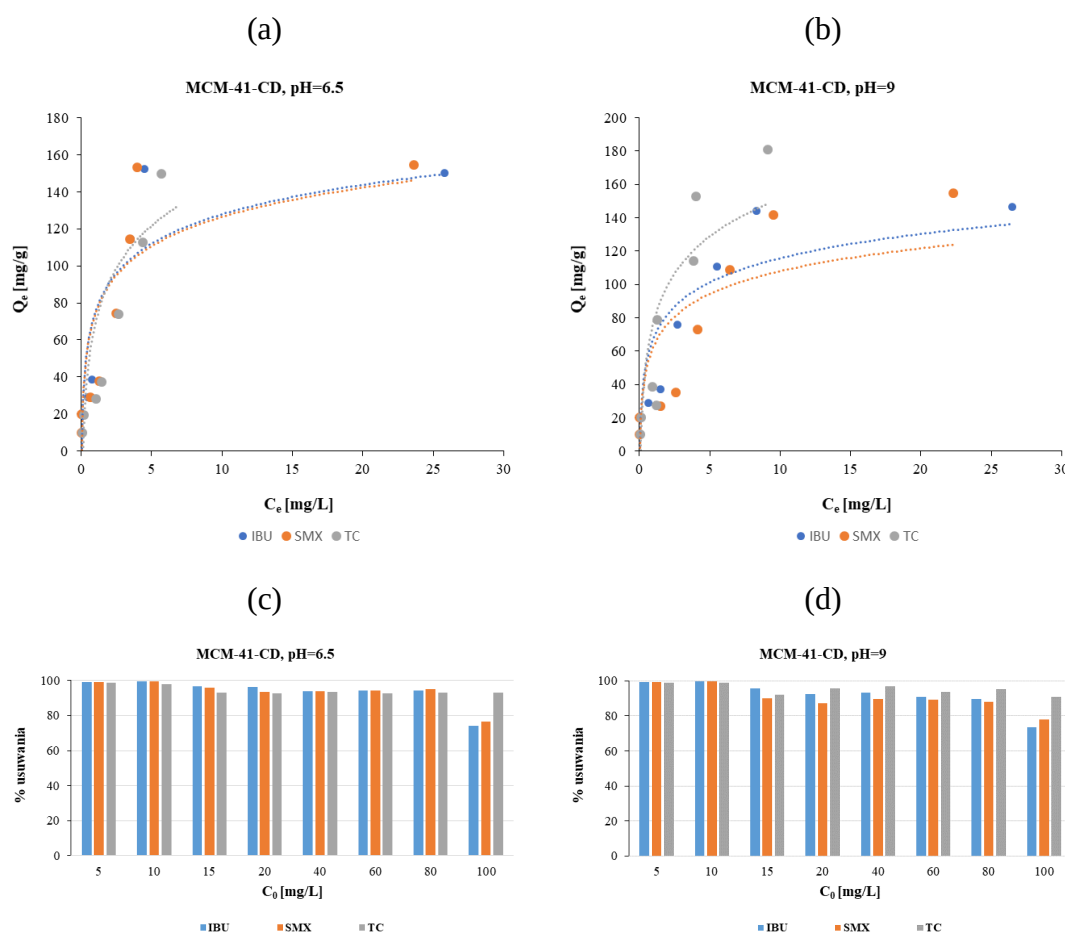
Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na materiałach MCM-41-CD i SBA-15-CD:

Materiały MCM-41-CD i SBA-15-CD charakteryzują się bardzo dobrą skutecznością w aspekcie usuwania IBU, SMX, TC z roztworów wieloskładnikowych przy obu badanych wartościach pH. Adsorpcja wszystkich farmaceutyków (IBU, SMX, TC) rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu przy wysokich stężeniach. Przy obu pH izotermy adsorpcji dla IBU i SMX przyjmują kształt izotermy Langmuira, natomiast kształt izoterm dla TC wskazuje na sposób adsorpcji wg izotermy Freundlicha lub sugeruje możliwość uzyskania bardzo dużej maksymalnej pojemności sorpcyjnej dla MMK modyfikowanych CD względem tetracykliny. Maksymalne wartości pojemności sorpcyjnych Q_{max} względem IBU, SMX, TC przy obu wartościach pH wynoszą odpowiednio ~150, ~155, ~190 mg/g dla materiału MCM-41-CD i ~145, ~155, ~185 mg/g dla materiału SBA-15-CD. Ten szereg

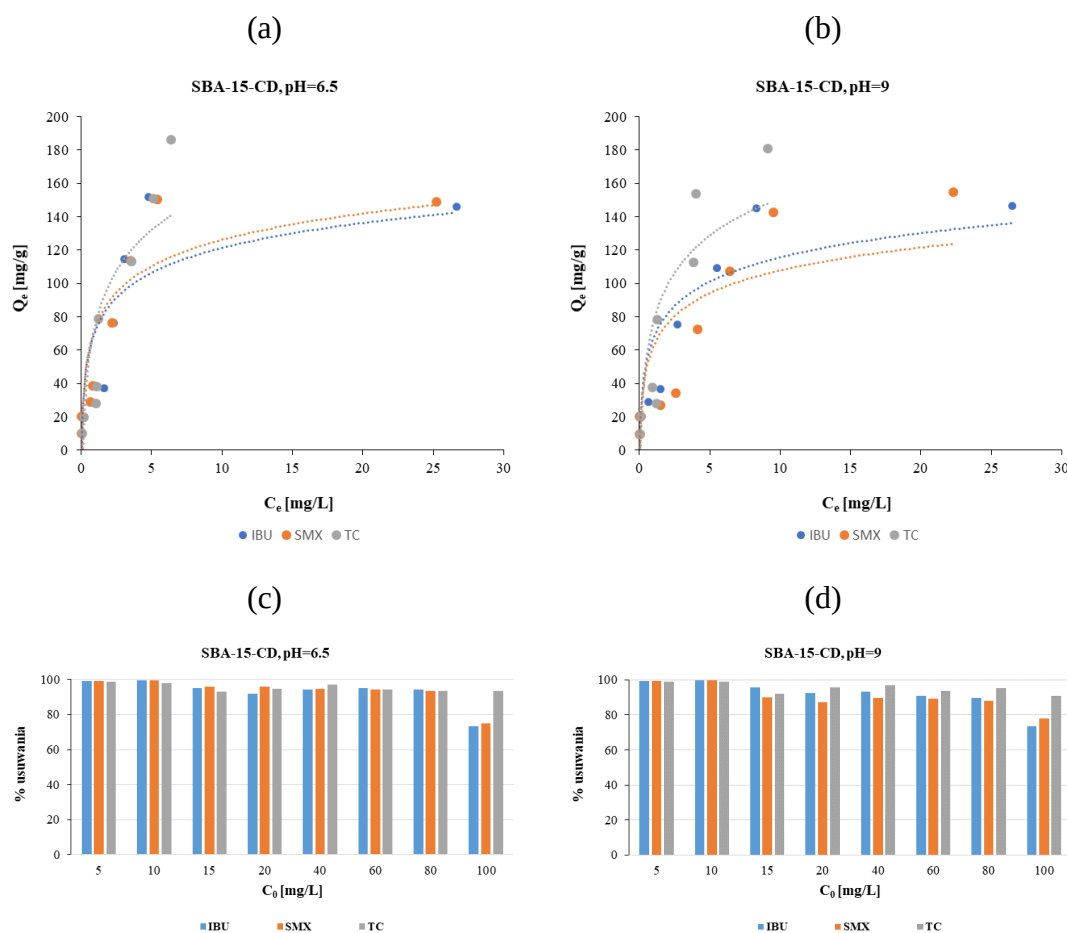
selektywności wydaje się być związany między innymi z masą molową badanych farmaceutyków (im większa tym wyższa pojemność sorpcyjna).

Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

Skuteczność usuwania wszystkich badanych farmaceutyków jest bardzo wysoka w zasadzie w całym badanym zakresie na obu materiałach – tylko w przypadku IBU i SMX przy obu wartościach pH dla stężenia początkowego 100 mg/L skuteczność usuwania oscyluje w granicach 73-78%, w pozostałych przypadkach skuteczność wynosi ~90% i więcej.



Rysunek 7.3. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale MCM-41-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)
 dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 2,5 h, V=25 ml



Rysunek 7.4. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale SBA-15-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)

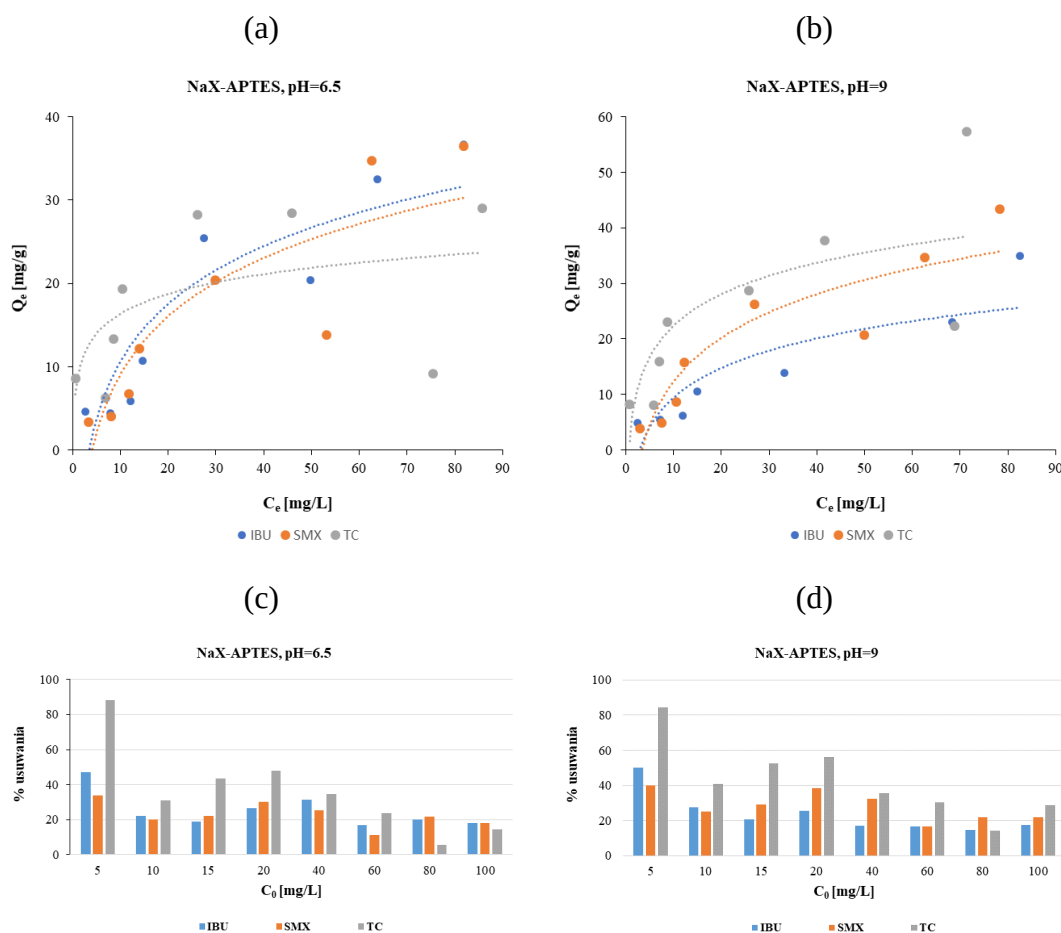
dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 2 h, V=25 ml

Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na materiałach NaX-APTES i NaA-APTES:

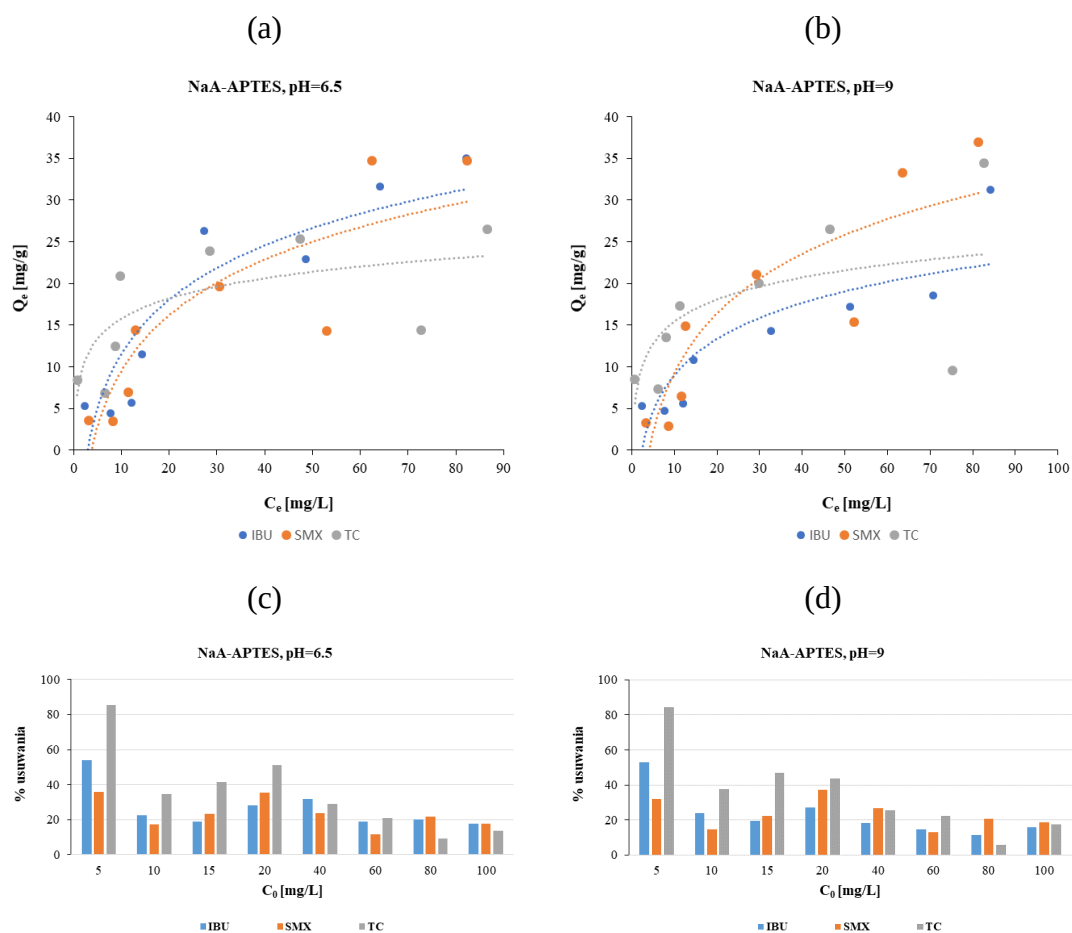
Przy niższych stężeniach początkowych adsorbatów (IBU, SMX, TC) pojemność sorpcyjna znacznie rośnie wraz ze wzrostem stężenia (patrz Rys. 60 i 61 a i b), a następnie stabilizuje się wraz ze wzrostem stężeń początkowych wskazując na stopniowe wykorzystanie dostępnych miejsc aktywnych. Proces adsorpcji na materiałach NaX-APTES i NaA-APTES ma bardzo podobny przebieg przy obu wartościach pH. Maksymalne wartości pojemności sorpcyjnych Q_{max} względem IBU, SMX, TC przy obu wartościach pH wynoszą odpowiednio ~36, ~43, ~57 mg/g dla materiału NaX-APTES i ~35, ~36, ~34 mg/g dla materiału NaA-APTES. Otrzymany szereg selektywności jest związany między innymi z masą molową analizowanych adsorbatów.

Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

Procent usuwania ma tendencję do zmniejszania się wraz ze wzrostem stężenia początkowego. Tendencja ta jest typowa, ponieważ przy wyższych stężeniach początkowych występuje więcej adsorbentu, a dostępne miejsca aktywne na adsorbencie stają się ograniczone. W przypadku materiałów NaX-APTES i NaA-APTES przy obu wartościach pH obserwuje się niskie wartości skuteczności usuwania. Tylko w przypadku tetracykliny dla stężenia początkowego 5 mg/L obserwuje się skuteczność usuwania na poziomie 85%. We wszystkich pozostałych przypadkach skuteczność usuwania wynosi 50% lub mniej. Można zauważyć, że przy niższych stężeniach początkowych, IBU sorbowany był skuteczniej niż SMX.



Rysunek 7.5. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaX-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)
dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 9 h, V=25 ml



Rysunek 7.6. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaA-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)

dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 9h, V=25 ml

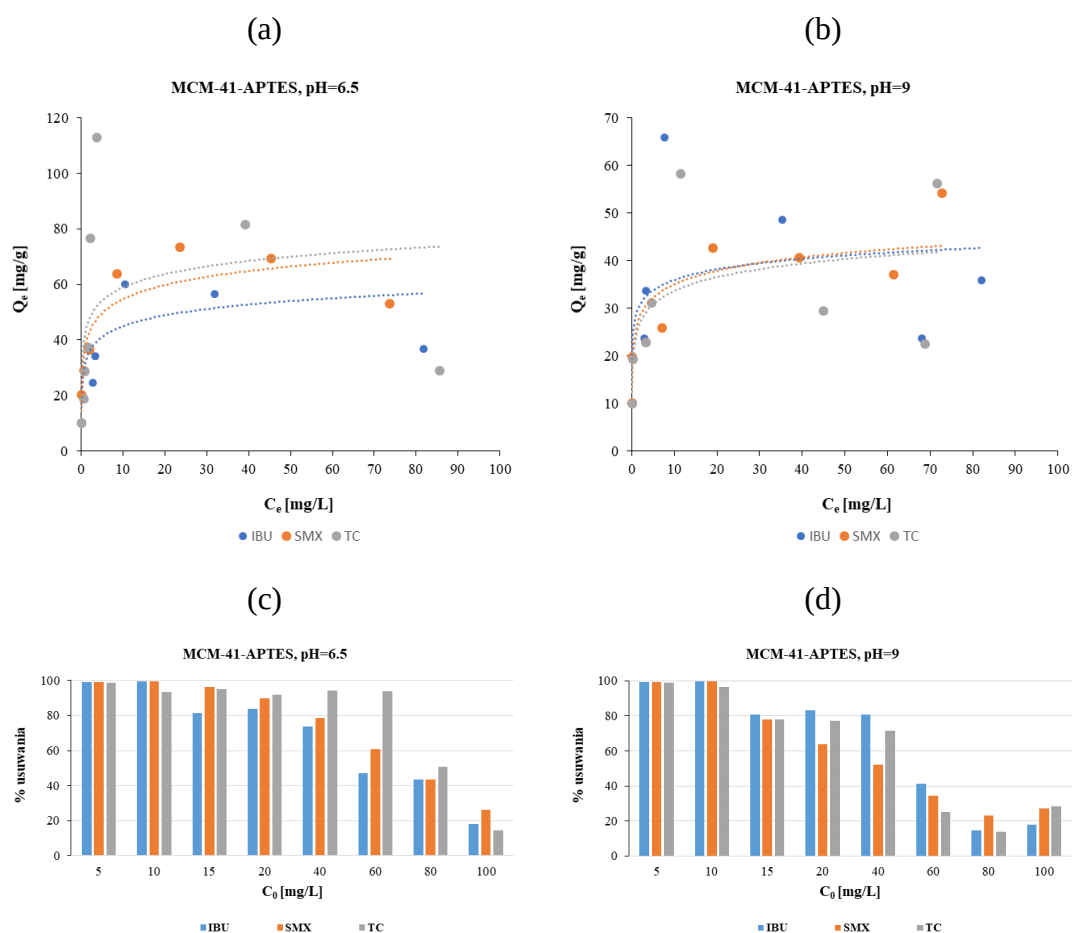
Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na materiałach MCM-41-APTES i SBA-15-APTES:

Materiały MCM-41-APTES i SBA-15-APTES charakteryzują się znaczną skutecznością w aspekcie usuwania IBU, SMX, TC z roztworów wieloskładnikowych – nieznacznie wyższe wartości pojemności sorpcyjnych uzyskano dla pH 6,5 w porównaniu do pH 9. Jak można zaobserwować, adsorpcja wszystkich farmaceutyków (IBU, SMX, TC) rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu, lecz w pH 6,5 przy wyższych stężeniach początkowych pojemności sorpcyjnie lekko maleją wskazując na osłabienie sił sorpcyjnych przy wyższych stężeniach farmaceutyków w układzie. Maksymalne wartości pojemności sorpcyjnych $Q_{\max}$ względem IBU, SMX, TC przy pH 6,5 wynoszą odpowiednio ~70, ~73, ~110 mg/g dla materiału MCM-41-APTES i ~71, ~73, ~100 mg/g dla materiału

SBA-15-APTES. W przypadku adsorpcji IBU, SMX, TC przy pH 9 $Q_{\max}$ wynosi odpowiednio ~65, ~54, ~58 mg/g dla materiału MCM-41-APTES i ~63, ~48, 60 mg/g dla SBA-15-APTES.

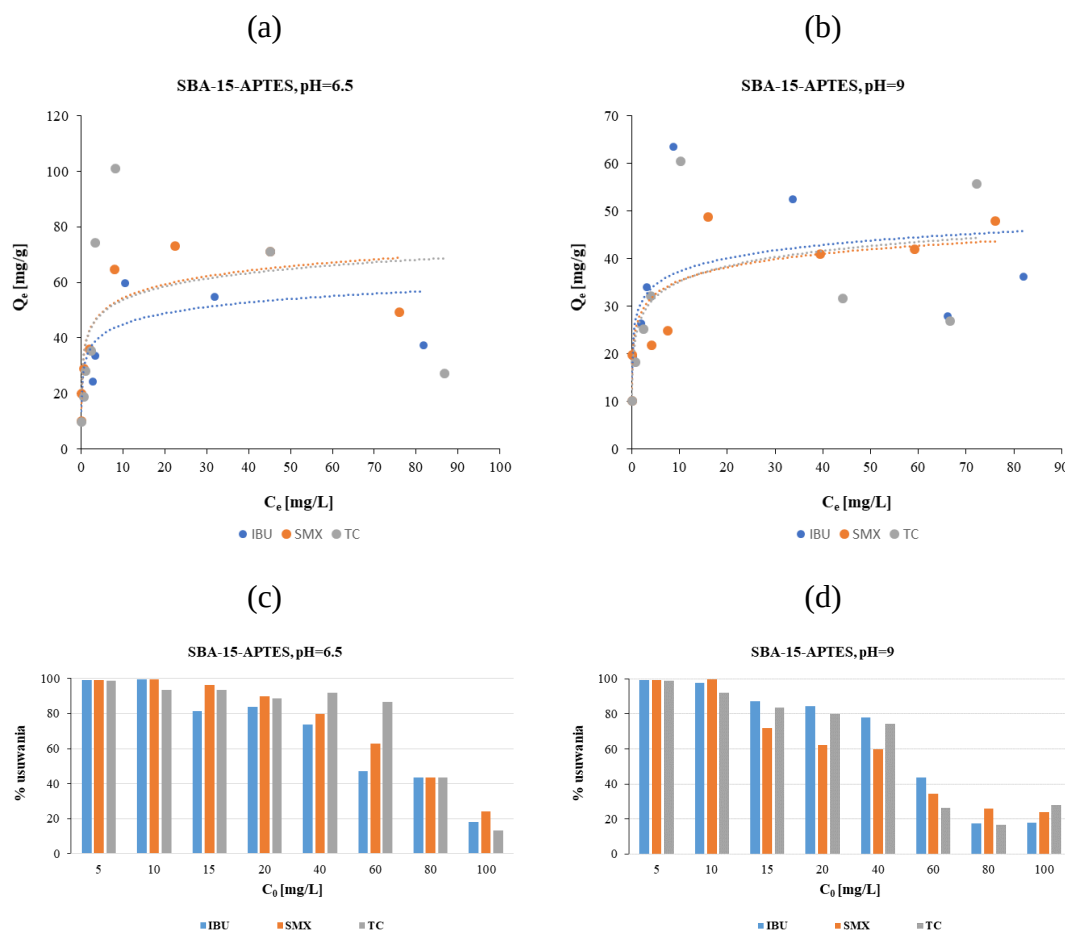
Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

Skuteczność usuwania wszystkich badanych farmaceutyków jest bardzo wysoka dla niskich stężeń początkowych ($C_e=5-10$ mg/L, skuteczność niemal 100%), wysoka w przedziale stężeń 15-40 mg/L i 60 mg/L dla pH 6,5 oraz średnia dla pozostałych stężeń. Tendencja ta jest typowa, ponieważ przy wyższych stężeniach początkowych występuje więcej adsorbentu, a dostępne miejsca aktywne na adsorbencie stają się ograniczone. Przy wyższych stężeniach początkowych sorpcja w pH 6,5 była nieco bardziej skuteczna niż w pH 9.



Rysunek 7.7. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale MCM-41-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)

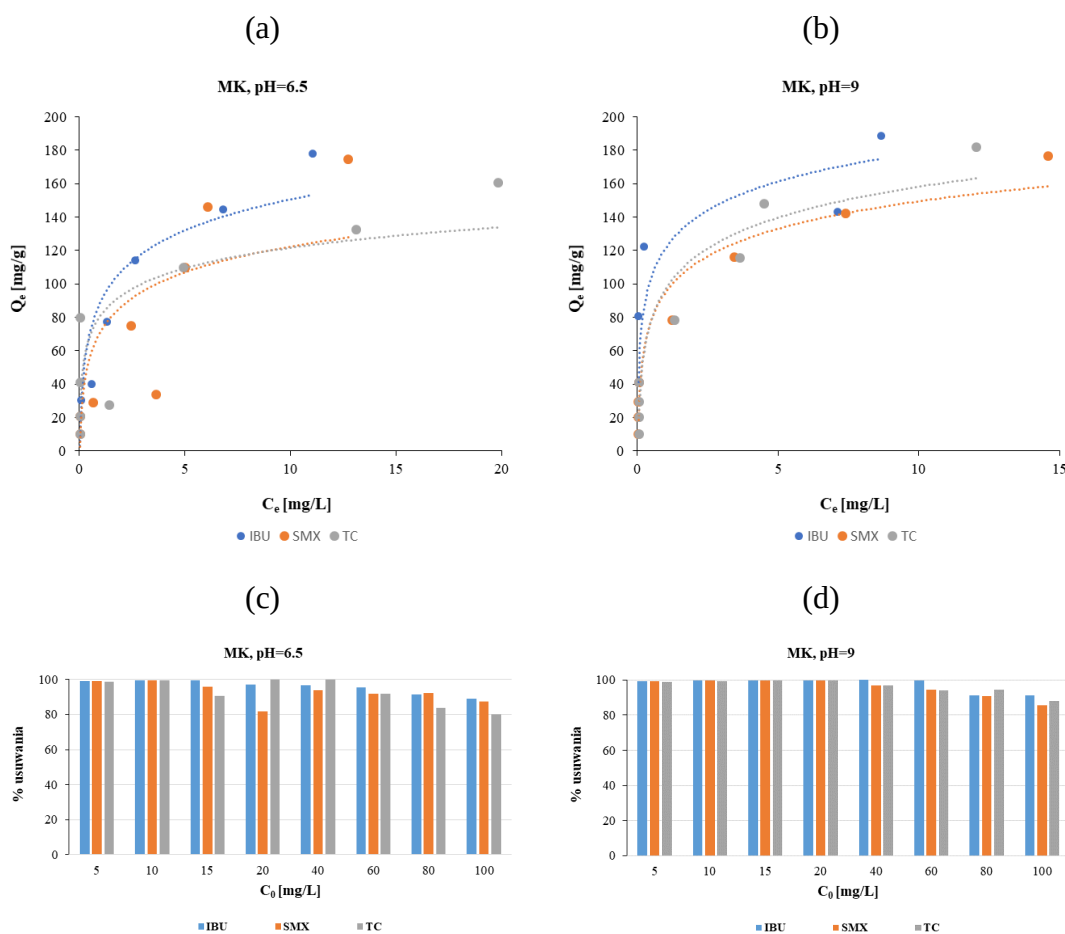
dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 1h, V=25 ml



Rysunek 7.8. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale SBA-15-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)
dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 1h, V=25 ml

Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję na MK:

W celach porównawczych przeprowadzono proces adsorpcji IBU, SMX, TC z roztworów wieloskładnikowych na materiale komercyjnym (MK). Jak można zaobserwować na Rys. 64 MK charakteryzuje się bardzo wysoką i podobną skutecznością usuwania IBU, SMX, TC z roztworów wieloskładnikowych przy obu badanych wartościach pH. Adsorpcja wszystkich farmaceutyków (IBU, SMX, TC) rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, aż do maksymalnego wysycenia adsorbentu przy wysokich stężeniach. Maksymalne wartości pojemności sorpcyjnych $Q_{\max}$ względem IBU, SMX, TC przy obu wartościach pH wynoszą odpowiednio ~188, ~176, ~181 mg/g.



Rysunek 7.9. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na MK przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)
 dawka: 0,5g/L, czas kontaktu: 9h, V=25 ml

Skuteczność usuwania (%) w zależności od stężenia początkowego:

Skuteczność usuwania wszystkich badanych farmaceutyków na MK jest bardzo wysoka w zasadzie w całym badanym zakresie – tylko w przypadku SMX i TC przy obu wartościach pH dla stężenia początkowego 100 mg/L skuteczność usuwania oscyluje w granicach 80-87%, w pozostałych przypadkach skuteczność wynosi ~90% i więcej.

8. Wyniki badań adsorpcji statycznej wybranych farmaceutyków ze ścieków szpitalnych

Przeprowadzono badania adsorpcji farmaceutyków ze ścieków szpitalnych na dwóch adsorbentach, które charakteryzowały się największą skutecznością usuwania w badaniach na roztworach wieloskładnikowych (MCM-41-CD i SBA-15-CD) oraz na materiale komercyjnym w celach porównawczych. Do badań wykorzystano ścieki z trzech ośrodków:

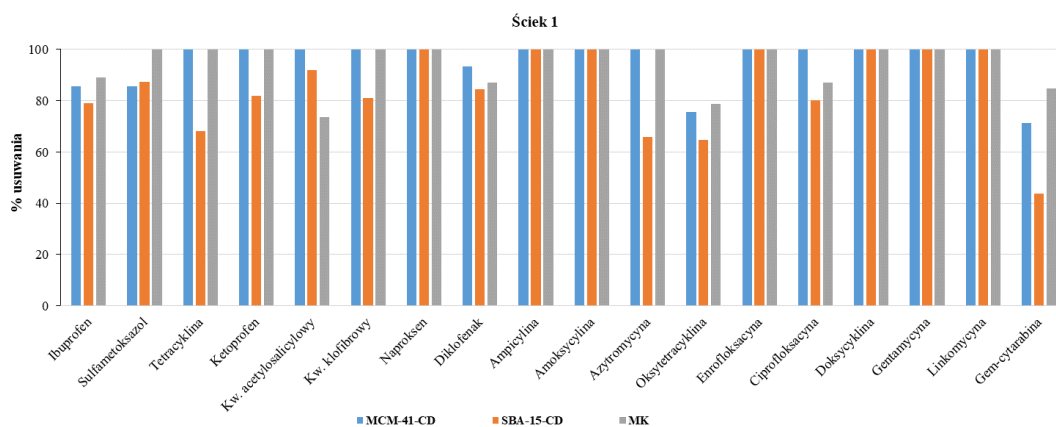
- ściek 1 – PSK4 w Lublinie
- ściek 2 – PSK1 w Lublinie
- ściek 3 – Wojewódzki Szpital Specjalistyczny przy al. Kraśnickiej w Lublinie.

Skład badanych ścieków przedstawiono w Tabeli 8.1.

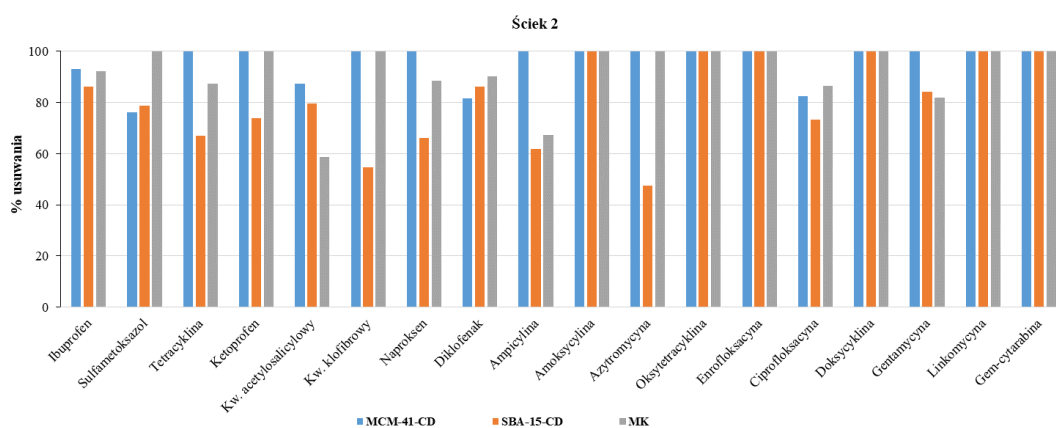
Tabela 8.1. Skład ścieków z trzech ośrodków

Związek	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]		
	Ściek 1	Ściek 2	Ściek 3
Ibuprofen	65	126	81
Ketoprofen	86	59	98
Kw. acetylosalicylowy	92	59	26
Kw. klofibrowy	19	18	14
Naproksen	12	83	16
Diklofenak	43,6	56	17,2
Ampicylina	10,9	17	ND
Amoksycylina	9,7	7,8	9,1
Azytromycyna	21,0	13,7	6,9
Tetracyklina	23,8	20,5	ND
Oksytetracyklina	39,1	6,9	3,0
Enrofloksacyna	12,2	ND	ND
Ciprofloksacyna	50,7	41,3	19,6
Doksycyklina	ND	11,3	ND
Gentamycyna	ND	17,1	ND
Linkomycyna	ND	ND	ND
Gem-cytarabina	17	ND	ND
Sulfametoksazol	39,2	23,6	16,1

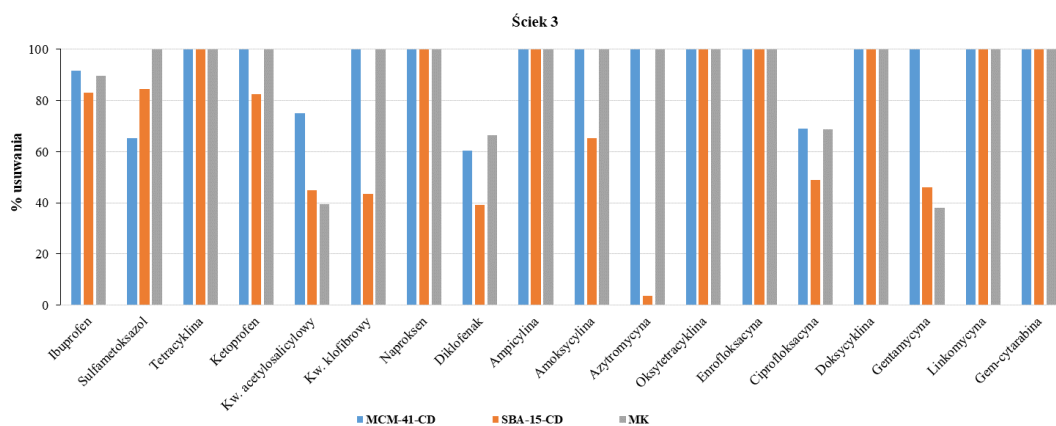
Na Rysunkach 8.1, 8.2, 8.3 przedstawiono wyniki skuteczności usuwania farmaceutyków ze ścieków szpitalnych na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK z wykorzystaniem ścieków odpowiednio z ośrodka 1, 2 i 3.



Rysunek 8.1. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 1 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK



Rysunek 8.2. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 2 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK



Rysunek 8.3. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 3 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK

Materiały MCM-41-CD i SBA-15-CD generalnie wykazują bardzo wysoką skuteczność usuwania farmaceutyków, sięgającą w większości przypadków blisko 100%. Widać jednak, że istnieją pewne różnice w wydajności usuwania poszczególnych substancji. MK generalnie wykazuje podobną skuteczność usuwania do dwóch wcześniej wspomnianych materiałów. Farmaceutyki takie jak ibuprofen, ketoprofen, kwas klofibrowy są usuwane w prawie 100% przez MCM-CD i MK..

Możliwe interakcje między adsorbentami i adsorbatami:

- **Interakcje host-guest (gospodarz-gość):** cyklodekstryny (CD) są makrocząsteczkami, które mają zdolność do tworzenia kompleksów inkluzyjnych (host-guest) z różnymi związkami organicznymi [198,199].
- **Interakcje hydrofobowe i van der Waalsa:** w przypadku wielu związków, takich jak ibuprofen, kwas klofibrowy czy ketoprofen, możliwe są interakcje hydrofobowe i oddziaływania van der Waalsa między hydrofobowym wnętrzem cyklodekstryn a cząsteczkami farmaceutyków [200]. Ponadto, w układzie wieloskładnikowym, możliwe jest występowanie takich interakcji w relacji adsorbat-adsorbat. Prowadzi to między innymi do zjawiska zwanego współadsorpcją (coadsorption).
- **Oddziaływania elektrostatyczne:** antybiotyki mogą oddziaływać elektrostatycznie z grupami funkcyjnymi cyklodekstryn, szczególnie jeśli mają polarną lub jonową naturę [201].
- **Interakcje π - π :** wiele farmaceutyków posiada struktury aromatyczne, co może prowadzić do interakcji π - π z adsorbentami zmodyfikowanymi β -cyklodekstryną [202]. Takie oddziaływania są możliwe również pomiędzy adsorbatami, co prowadzić może do zjawiska współadsorpcji i potęguje efekt usuwania farmaceutyków z układów wieloskładnikowych.

Proces adsorpcji może przebiegać zgodnie z kilkoma mechanizmami, z których najważniejsze to:

- **Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja):** Dominują tu siły van der Waalsa i hydrofobowe, a także tworzenie kompleksów inkluzyjnych z cyklodekstrynami. Tego rodzaju interakcje są odwracalne, a farmaceutyki o charakterze hydrofobowym są łatwo usuwane za pomocą MCM-41-CD i SBA-15-CD, które

mają porowatą strukturę i dużą powierzchnię właściwą, sprzyjającą adsorpcji takich związków [203].

- **Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja):** Występuje, gdy powstają silniejsze wiązania chemiczne, takie jak wiązania elektrostatyczne lub kowalencyjne [204]. W przypadku farmaceutyków, które zawierają grupy funkcyjne, takie jak karboksylowe czy aminowe, mogą zachodzić oddziaływania elektrostatyczne oraz wiązania wodorowe z udziałem grup funkcyjnych cyklodekstryn lub innych aktywnych miejsc na powierzchni adsorbentów.

9. Dyskusja wyników

W niniejszej pracy, do adsorpcji farmaceutyków wykorzystano materiały zeolitowe o dwóch typach struktur (NaX i NaA) oraz dwa mezoporowate materiały krzemionkowe (MCM-41 i SBA-15), zmodyfikowane za pomocą β -CD i APTES. Zeolity otrzymano z popiołu lotnego metodą konwersji hydrotermalnej [18], stosując zmienne warunki procesu syntezy (stężenie NaOH, temperatura, czas). Mezoporowate materiały krzemionkowe uzyskano wg procedur znanych z literatury [157,205] stosując zamiast wody roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów z popiołów lotnych [206]. Wykorzystanie odpadów w produkcji materiałów jest zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju [207] oraz idzie w parze z obecnymi trendami postępowania z odpadami w myśl zasad gospodarki o obiegu zamkniętym [208].

Badane materiały scharakteryzowano pod kątem właściwości mineralogicznych, strukturalnych, teksturalnych i fizykochemicznych. Dyfraktogramy materiałów NaX i NaA potwierdziły obecność odpowiednich faz zeolitowych oraz relatywnie niewielkie ilości amorficznego szkliwa glinokrzemianowego (pozostałość po nieprzereagowanym popiele). Obecność uporządkowanej fazy mezoporowatego materiału krzemionkowego typu MCM-41 i SBA-15 potwierdzono na podstawie charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych. Zeolity charakteryzowały się wysokim stopniem krystaliczności i jednorodności (faza monomineralna), zaś MMK wysokim stopniem uporządkowania struktury. Pod względem jakościowym i fazowym materiały otrzymane z odpadów nie odbiegają od tych komercyjnych, otrzymanych z czystych odczynników chemicznych. W przypadku materiałów po procesach modyfikacji zaobserwować można spadek intensywności pików, co może wskazywać na zmniejszenie stopnia krystaliczności badanych materiałów oraz w przypadku materiałów mezoporowatych na mniejsze uporządkowanie porów. Jest to zjawisko powszechnie występujące wśród materiałów mineralnych poddawanych modyfikacjom powierzchniowym. Podobne wyniki uzyskano dla nanocząstek pokrytych cyklodekstryną [209].

Również mikrofotografie SEM potwierdziły otrzymanie struktur zeolitowych i krzemionkowych - materiał zeolitowy NaX charakteryzował się obecnością izometrycznych kryształów ośmiokątnych, charakterystycznych dla zeolitów z grupy faujazytu; na mikrofotografiach materiału zeolitowego NaA zaobserwowano dobrze ukształtowane sześciennie kryształy o pokroju regularnym, osadzone na sferach popiołowych lub nieregularnych fragmentach popiołu; materiał MCM-41

charakteryzował się zróżnicowaną lamelarną budową, a sferyczne i nieregularne cząstki tworzyły luźne agregaty; materiał SBA-15 występował w formie ziarnistych agregatów, a jego powierzchnia była lekko chropowata, co odzwierciedlało regularność mezoporów obecnych w strukturze. Uzyskane wyniki znajdują swoje potwierdzenie w literaturze [210–213]. Po modyfikacji za pomocą β -CD struktury zeolitowe i krzemionkowe zostały pokryte warstwą amorficznej substancji organicznej, co można poznać po charakterystycznych warstwach okluzyjnych i globul na powierzchniach materiałów, zaobserwowanych również przez Lv i in. [190] dla czystej cyklodekstryny oraz Issazadeh-Baltorki i Khoddami [214], Kayaci i in. [215], Ding i in. [216] dla CDs wbudowanych w materiały tekstylne. Po modyfikacji za pomocą APTES materiały charakteryzowały się bardziej chropowatą powierzchnią, jednakże podstawowa geometria została zachowana. Sugeruje to, że modyfikacja za pomocą APTES ma charakter powierzchniowy, a nie strukturalny. Widma FTIR materiałów NaX i NaA charakteryzowały się obecnością pasm typowych dla struktur zeolitowych odpowiednio z grupy faujazytu i zeolitu A [217,218], a widma MCM-41 i SBA-15 obecnością pasm charakterystycznych dla materiałów krzemionkowych [211,219]. Analiza grup funkcyjnych materiałów po modyfikacji β -CD i APTES potwierdziła skuteczność przeprowadzonych modyfikacji, z uwagi na obecność pasm charakterystycznych zarówno dla materiału wyjściowego, jak i modyfikatora. Analiza parametrów teksturalnych pozwoliła stwierdzić, że materiały zeolitowe NaX i NaA charakteryzowały się izotermą typu I, charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych, a materiały krzemionkowe typu MCM-41 i SBA-15 izotermą typu IV, charakteryzującą materiały mezoporowate (wg IUPAC [220]). Materiały otrzymane w niniejszej pracy, pod względem właściwości teksturalnych są równie dobre, a w niektórych przypadkach nawet lepsze od materiałów otrzymywanych z odczynników chemicznych. W pracy Cerrada i in. [221] otrzymany materiał MCM-41 charakteryzował się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 873 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy MCM-41 otrzymany w niniejszej pracy miał powierzchnię wynoszącą $1027 \text{ m}^2/\text{g}$. Amin i in. [211] w swojej pracy również uzyskali materiał MCM-41 o mniejszej powierzchni ($S_{\text{BET}} = 776 \text{ m}^2/\text{g}$). Po procesach modyfikacji (zarówno β -CD jak i APTES) oba materiały zmniejszyły swoją powierzchnię właściwą w odniesieniu do materiałów wyjściowych. Inne parametry teksturalne również zmieniły się pod wpływem modyfikacji, co było spowodowane pokryciem powierzchni cząsteczkami modyfikatora, które zablokowały pory adsorbentów. Blokowanie porów minerałów przez modyfikatory organiczne jest szeroko opisywane w literaturze, m.in.

przez Muir i Bajdę [222]. Prowadzi to jednak do funkcjonalizacji powierzchni poprzez zmianę jej charakteru z hydrofilowego na hydrofobowy, zwiększając powinowactwo do związków organicznych.

Wartość pH jest czynnikiem, który w istotny sposób steruje mechanizmem adsorpcji z roztworów wodnych i wpływa na skuteczność usuwania farmaceutyków. W tej grupie związków pH determinuje również formę występowania tych związków organicznych w roztworze, zaś mnogość możliwych ich postaci przedstawiają liczne doniesienia literaturowe [197,201,223,224]. Na podstawie pKa danego związku, przewidywać można jaką jego forma występuje w przewodzie w roztworze o danym pH, mając na uwadze, że występuje ona w równowadze termodynamicznej ze swoją inną formą (np. niejonowa z anionową), zaś wartość pH determinuje udział ilościowy poszczególnych form specjacyjnych. Stąd, właściwa i dogłębna interpretacja oddziaływań adsorbat – adsorbent, a nawet określenie właściwego stężenia substancji w roztworze metodą UV-VIS może nastroczać pewnych trudności.

W niniejszej pracy przeanalizowano wpływ pH w zakresie 2 – 10 na skuteczność usuwania IBU, TC i SMX przez zeolity z popiołów lotnych i mezoporowate materiały krzemionkowe, które funkcjonalizowano cyklodekstryną oraz APTES. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują odmienne zachowanie się materiałów względem badanych substancji w zależności od pH. Różnice w skuteczności usuwania pomiędzy materiałami hybrydowymi zaobserwować można w obrębie zarówno typu matrycy mineralnej (zeolit vs. MMK) jak również typu modyfikanta organicznego (CD vs. APTES). Wskazuje więc to wyraźnie na odmienny charakter powierzchniowy materiałów, który wynika nie tylko z obecności CDs i APTES na ich powierzchni, lecz także zależy od matrycy mineralnej, do której przyłączony jest związek funkcjonalizujący. Co więcej, skuteczność sorpcji w danym pH była również związana z charakterem farmaceutyku w roztworze wodnym.

Najmniejszą zmiennością skuteczności usuwania w badanym przedziale pH charakteryzowały się materiały zmodyfikowane APTES, szczególnie w przypadku sorpcji SMX. Dosyć stabilnie zachowywały się w przypadku sorpcji TC, szczególnie NaX-APTES i MCM-41-APTES. Ponadto, w przypadku sorpcji TC na materiałach modyfikowanych APTES, można zauważyć, że zeolity wykazywały lepszą skuteczność usuwania przy $\text{pH} < 6$, a MMK odwrotnie. Jeżeli chodzi o usuwanie IBU, to materiały modyfikowane APTES okazały się nieskuteczne w jego usuwaniu z roztworów monoskładnikowych.

Ortiz Otalvaroa i in. [225] badali adsorpcję antybiotyków doksycykliny (DC) i norfloksacyny (NFX), barwnika anionowego oranżu metylowego (OM) oraz pestycydu kwasu 2,4-dichlorofenoksyacetylowego (2,4-D) na MCM-41 funkcjonalizowanym APTES. Wykazali oni, że funkcjonalizacja za pomocą APTES warunkuje tendencję do zwiększania zdolności adsorpcyjnej wobec DC w zasadowym pH. Wzrost adsorpcji przy pH 9,5 tłumaczy tworzeniem się wiązań wodorowych między DC (głównie jako DCH-) i grupami aminopropylowymi APTES, co przewyższa odpychanie elektrostatyczne między ujemnie naładowanym adsorbentem i adsorbentem. Wraz z obniżaniem pH, sorpcja DC malała ze względu na odpychanie elektrostatyczne pomiędzy naładowanym dodatnio antybiotykiem a protonowanymi grupami aminowymi na powierzchni materiału. Natomiast w przypadku NFX przy pH 4,5 sorpcja była niska w skutek oddziaływań odpychających kationowej formy NFX z dodatnio naładowaną powierzchnią adsorbentu. Przy pH 7 sorpcja była wyższa, ponieważ NFX występował w formie zwitterionowej i w mniejszym stopniu w kationowej. Natomiast przy pH 9,5 sorpcja ponownie spadła ze względu na przewagę sił odpychających adsorbent-adsorbat (ładunki ujemne). W przypadku sorpcji barwnika anionowego, sorpcja malała wraz ze wzrostem pH, co zostało uzasadnione oddziaływaniami elektrostatycznymi. Autorzy podkreślają, że wraz ze wzrostem pH grupy aminopropylowe APTES stopniowo stają się deprotonowane ulegając hydrolizie co obniża gęstość ładunku elektronowego. Wówczas, oddziaływania elektrostatyczne ulegają osłabieniu. Natomiast w przypadku adsorpcji 2,4-D, autorzy wskazują na oddziaływania elektrostatyczne i/lub tworzenie kompleksów pomiędzy protonowanymi grupami aminopropylowymi adsorbentu a karboksylowymi pestycydu. Natomiast Prado i Airoidi [226] wskazują na możliwość tworzenia się wiązań kowalencyjnych pomiędzy azotem z grupy aminowej a węglem w pozycji para w pierścieniu aromatycznym.

Mając to na uwadze, można przypuszczać, że IBU w $\text{pH} < \text{pKa}$, występujący w postaci niejonowej nie wykazywał oddziaływań z protonowaną powierzchnią materiałów funkcjonalizowanych APTES. Natomiast w wyższych pH, mimo formy anionowej wciąż nie wykazywał powinowactwa do materiałów w układzie monoskładnikowym. Należałoby mieć na uwadze fakt, iż w badaniach używano IBU w postaci soli (chlorku), tak więc nie można wykluczyć ewentualnego wpływu siły jonowej na proces sorpcji ze względu na obecność jonów sodu i chloru. Ortiz Otalvaroa

i in. [225] wykazali, że wraz ze wzrostem siły jonowej (stężenia NaCl) adsorpcja oranżu metylowego (anionowego) na MCM funkcjonalizowanym APTES malała.

Biorąc pod uwagę pK_a TC i skuteczność jej adsorpcji na materiałach zeolitowych NaX-APTES i NaA-APTES skuteczność usuwania malała nieco dla $pH > 6$. Można przypuszczać, że w tym pH występuje wyższy udział form anionowych TC w roztworze i wzrost udziału oddziaływania odpychającego między adsorbentem a adsorbatem. Nie zmienia to jednak faktu, że materiały te wciąż wykazują powinowactwo do TC, z tym że nieco niższe. TC bowiem posiada pierścień aromatyczny, który może wchodzić w interakcje warstwowe.

W przypadku sorpcji SMX, powinowactwo było w prawdzie niezależne od pH , ale relatywnie niskie (15 – 20%). W tym przypadku można przypuszczać, że oddziaływania elektrostatyczne nie odgrywają większej roli, natomiast należy wziąć pod uwagę oddziaływania van der Waalsa, oddziaływania hydrofobowe i te z uwzględnieniem pierścienia aromatycznego.

Materiały zmodyfikowane cyklodekstryną zachowywały się odmiennie, gdyż ich skuteczność usuwania była bardziej zależna od pH niż w przypadku materiałów z APTES. W przypadku usuwania IBU, skuteczność drastycznie malała wraz ze wzrostem pH zarówno dla zeolitów jak i MMK, przy czym zeolity wykazały wyższą skuteczność. Optymalne pH , w którym sorpcja była najwyższa, wynosiło około 4 – jest to zbliżona wartość pK_a IBU. Gdy $pH < pK_a$, adsorbat pozostaje w roztworze w postaci niejonizowanej lub kationowej. Sól sodowa ibuprofenu (IBU-Na) ulega hydrolizie alkalicznej w wodzie z utworzeniem cząsteczki ibuprofenu (IBU-H) w postaci niezdysocjowanej. Tak więc przy niższym pH , zgodnie z zasadą Le Chateliera, dominuje niejonizowana forma tej cząsteczki (lub ewentualnie protonowana), podczas gdy przy wyższym pH zjonizowana forma IBU^- ma większy udział [128]. Jeśli chodzi o naturę cyklodekstryny, wykazano, że ma ona wysokie powinowactwo do cząsteczek organicznych w ich niejonizowanej formie, która jest bardziej hydrofobowa [227]. Wraz ze wzrostem jonizacji powinowactwo IBU do kubków CD może się zmniejszać. Udowodniono również, że cyklodekstryny są wysoce stabilne w odniesieniu do pH , a także wykazano, że deprotonują przy pH wyższym niż 12 [228]. Dlatego przy niższym pH IBU może wykazywać wysokie powinowactwo do materiału ze względu na swoją niejonizowaną formę. Jak wykazało kilku badaczy, adsorpcja mikrozanieczyszczeń organicznych jest determinowana nie tylko przez oddziaływania elektrostatyczne między

adsorbentami i adsorbatami. Nie można pominąć innych czynników, takich jak oddziaływania π - π , wiązania wodorowe i siły van der Waalsa [229–231].

Wpływ pH na adsorpcję TC był odmienny niż dla IBU. Przy niższych pH skuteczność była niska, a przy pH powyżej 6 wzrastała i utrzymywała się mniej więcej na stałym poziomie w przypadku NaX-CD i NaA-CD. Natomiast dla MMK $\text{pH} > 8$ warunkowało skuteczniejsze usuwanie TC. Jeżeli chodzi o usuwanie SMX, wpływ pH był bardzo podobny jak w przypadku usuwania IBU. Można przypuszczać, że tetracyklina będzie usuwana najskuteczniej w przypadku gdy dominować będzie jej forma zwitterionowa – obojnacza. Można wówczas potraktować ją jak formę niejonizowaną, która wykazuje dobre powinowactwo do cyklodekstryny. Ponadto, biorąc pod uwagę strukturę chemiczną TC, jednym z możliwych wiązań między CD i TC jest wiązanie wodorowe, obejmujące grupy hydroksylowe kubków CD i grupę $-\text{NH}_2$ obecną w TC [129]. Podobną zależność wykazali Foroutan i in. [232] badając usuwanie tetracykliny na nanorurkach węglowych zmodyfikowanych cyklodekstryną i MnFe_2O_4 . Wg badaczy, TC w warunkach kwaśnych występuje w formie kationowej, a grupy aminowe lub hydroksylowe w strukturze stają się dodatnio naładowane, co powoduje powstanie odpychającej siły elektrostatycznej między TC a powierzchnią adsorbentu, a tym samym zmniejszenie wydajności adsorpcji. Przy $\text{pH} > 3,3$ kwaśna grupa trikarbonylometanowa jest deprotonowana, tetracyklina zyskuje względny ładunek ujemny, a interakcja między powierzchnią adsorbentu a antybiotykiem wzrasta. Przy $\text{pH} > 7$ wydajność procesu spadała, co mogło być spowodowane wzrostem odpychającej siły elektrostatycznej między kompozytem a formami TC (TCH^- , TC_2^-). Biorąc to pod uwagę, ciekawym wynikiem jest wzrost skuteczności usuwania TC przez MCM-41-CD w wysokim pH. Ten mechanizm wymaga dokładniejszego poznania.

W rzeczywistości, pH wód naturalnych i ścieków mieści się w zakresie 6,5 – 9. Dlatego badania układów wieloskładnikowych prowadzono w tych dwóch skrajnych wartościach pH. Uzyskane wyniki usuwania IBU, TC i SMX z ich mieszaniny na badanych materiałach zdają się być niejednoznaczne, a opis mechanizmów odpowiedzialnych za otrzymane efekty wymaga dogłębnej analizy. Procesy zachodzące w układach wieloskładnikowych są bardzo złożone i wymagają jeszcze wielu badań. Przede wszystkim, zauważyć można osiągnięcie lepszej skuteczności usuwania i wyższych pojemności sorpcyjnych w przypadku układów wieloskładnikowych. Prawdopodobnie, wynika to ze zjawiska współadsorpcji, o czym wspominają niektórzy

badacze [233–235]. Analizowane adsorbaty (IBU, TC i SMX) zawierają w swoich strukturach różne grupy funkcyjne, takie jak pierścienie aromatyczne, heteroatomy. W danych warunkach mogą one oddziaływać z uwzględnieniem owych grup, tworząc połączenia pomiędzy sobą. Wystarczy, że jeden ze związków, charakteryzujący się dobrym powinowactwem do powierzchni sorbentu, będzie okupować miejsca aktywne razem z przyłączoną do siebie substancją, która niekoniecznie posiada wysokie powinowactwo do sorbentu. Wówczas, skuteczność sorpcji będzie wysoka także dla związku, który teoretycznie posiada niewielkie powinowactwo do sorbentu. Dobrymi materiałami zdają się być te, które nie tylko posiadają wysoką pojemność sorpcyjną, ale również te, których pojemność jest w miarę stała w różnym pH.

Mechanizmy adsorpcji i możliwe oddziaływania na materiałach NaX-CD i NaA-CD:

- Tetracyklina, ze względu na obecność w jej strukturze grup aminowych i hydroksylowych, prawdopodobnie oddziałuje z NaX-CD i NaA-CD poprzez wiązania wodorowe pomiędzy drugorzędowymi grupami hydroksylowymi β -CD a grupami hydroksylowymi i aminowymi obecnymi w TC. W pH 6,5 TC występuje w formie obojnaczej, wiązaniom wodorowym mogą towarzyszyć oddziaływania π - π . Przy pH 9 TC przyjmuje formę zjonizowaną, a oddziaływania między adsorbentem a adsorbentem osłabiają się.
- Sulfametoksazol (SMX), który ma grupę sulfonamidową i pierścień aromatyczny, może oddziaływać z NaX-CD i NaA-CD głównie poprzez oddziaływania π - π i wiązania wodorowe. Przy wyższym pH jego forma anionowa sorbuje się gorzej do powierzchni adsorbentu.
- Ibuprofen (IBU), może adsorbować się głównie poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy swoimi grupami -OH a drugorzędowymi grupami -OH obecnymi w cyklodekstrynach. Cyklodekstryny charakteryzują się dobrym powinowactwem do farmaceutyków, gdy te występują w swojej niezjonizowanej formie (są bardziej hydrofobowe). W bardziej zasadowym środowisku (pH 9), IBU występuje w formie anionowej, co osłabia jego zdolność do adsorpcji
- TC, SMX i IBU konkurują ze sobą o miejsca aktywne. W pH 6,5 SMX oraz TC występują w formie niezjonizowanej stąd ich lepsze powinowactwo do cyklodekstryn na powierzchni NaX-CD. IBU w tym pH może już występować w postaci IBU^- stąd materiał wykazywał najniższą wartość sorpcji względem

ibuprofenu. W pH 9 sorpcja wszystkich badanych farmaceutyków była niższa niż w pH 6,5 ze względu na ich możliwą jonizację do postaci anionowej.

- Siła i charakter oddziaływań jest zależny od stężenia początkowego, co można poznać po tym, że pojemność sorpcyjna dla danej substancji nie przyrasta inkrementalnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego, nie osiąga także jednoznacznego plateau po osiągnięciu maksymalnego wysycenia miejsc aktywnych adsorbentu jak to ma miejsce w przypadku układów monoskładnikowych. W większości przypadków, pojemności sorpcyjne osiągały wartości maksymalne przy niższych stężeniach początkowych.

Mechanizmy adsorpcji i możliwe oddziaływania na materiałach MCM-41-CD i SBA-15-CD:

- TC: Tetracyklina wykazuje najwyższą adsorpcję przy wszystkich badanych stężeniach początkowych, co sugeruje jej wysokie powinowactwo do materiału MCM-41-CD i SBA-15-CD, dzięki wysokiej polarności i dużej masie molowej
- SMX: Adsorpcja SMX jest mniejsza niż TC, ale większa niż IBU. Może to wynikać z faktu, że SMX, jako antybiotyk o umiarkowanej polarności, konkuruje skutecznie o miejsca adsorpcyjne, choć nie jest tak silnie adsorbowany jak TC. Należy wziąć pod uwagę także różnice w masach molowych badanych farmaceutyków.
- IBU: Ibuprofen, ze względu na najniższą masę molową oraz niskie pKa (i postać zjonizowaną w badanych pH) ma najmniejszą tendencję do adsorpcji. Widać to szczególnie przy wyższych stężeniach, gdzie większe cząsteczki polarne, takie jak TC i SMX, skuteczniej niż IBU konkurują o dostępne miejsca na powierzchni adsorbentu.
- Uzyskane wyniki badań wskazują na wysoką użyteczność tych materiałów ze względu na wysoką skuteczność usuwania związków przy pH 6,5 i 9.

Mechanizmy adsorpcji i możliwe oddziaływania na materiałach NaX-APTES i NaA-APTES:

- Tetracyklina (TC) wykazuje najwyższe powinowactwo do NaX-APTES i NaA-APTES, co prowadzi do zajmowania największej liczby miejsc

adsorpcyjnych. Jej obecność w układzie wieloskładnikowym może silnie hamować adsorpcję pozostałych związków.

- Sulfametoksazol (SMX) również konkuruje o miejsca adsorpcyjne, ale jego oddziaływania są słabsze niż TC, co prowadzi do mniejszej efektywności adsorpcji w obecności TC.
- Ibuprofen (IBU) ma najniższe powinowactwo do NaX-APTES i jest najsilniej ograniczany przez konkurencję ze strony TC i SMX. Jego niższa zdolność do adsorpcji wynika z mniejszej liczby odpowiednich miejsc adsorpcyjnych, preferencji NaX-APTES i NaA-APTES dla bardziej polarnych związków oraz mniejszej masy molowej IBU w porównaniu do TC i SMX.

Z praktycznego punktu widzenia bardzo ważnym czynnikiem jest również kinetyka adsorpcji, gdyż dekontaminacja powinna zachodzić relatywnie szybko. Biorąc pod uwagę szybkość usuwania, skutecznymi materiałami są MMK, modyfikowane zarówno CD jak i APTES, gdyż to one osiągały maksymalne wysycenie w relatywnie krótkim czasie. Kinetyka adsorpcji na materiałach zeolitowych przebiegała inaczej, miejsca aktywne nasycaly się wolniej i stan równowagi osiągnano po 200, 300 a nawet 500 minutach, w zależności od typu materiału i rodzaju związku.

Analiza wyników wpływu czasu kontaktu na proces adsorpcji wskazuje, że w początkowej fazie adsorpcja badanych farmaceutyków przebiegała szybko, a następnie wolniej do czasu osiągnięcia stanu równowagi. Na początku procesu adsorpcji na powierzchni adsorbentu dostępna była duża liczba miejsc aktywnych, stąd szybkość procesu adsorpcji była znaczna. Po czasie t szybkość adsorpcji spadała z uwagi na wysycenie miejsc aktywnych adsorbentem. W tabelach 6.1, 6.3, 6.5 przedstawiono parametry kinetyczne adsorpcji badanych farmaceutyków, wyznaczone przy pomocy modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modelu Elovicha. Analizując wartości współczynników R^2 stwierdzono, że proces adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD przebiega wg mechanizmu pseudo-drugiego rzędu, a adsorpcja na materiale NaA-CD wg modelu Elovicha. Wartości stałych szybkości adsorpcji pseudo-drugiego rzędu k_2 względem ibuprofenu dla poszczególnych materiałów można uszeregować następująco: SBA-15-CD > MCM-41-CD > NaX-CD > NaA-CD. Wyższe wartości tej stałej sugerują, że proces adsorpcji wymaga krótszego czasu do osiągnięcia stanu równowagi, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami, z wyjątkiem materiału NaA-CD. Jednakże model kinetyczny

pseudo-drugiego rzędu nie był adekwatny do opisu kinetyki adsorpcji ibuprofenu na tym materiale, stąd uzyskane wartości stałej k_2 mogą być obarczone błędem. Kinetyka procesu adsorpcji tetracykliny na materiałach NaX-CD, SBA-15-CD i NaX-APTES przebiega zgodnie z modelem Elovicha, a na materiałach NaA-CD, MCM-41-CD, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu. W przypadku kinetyki adsorpcji sulfametoksazolu na wszystkich badanych materiałach dane eksperymentalne najlepiej opisywał model pseudo-drugiego rzędu.

W oparciu o założenia modelu pseudo-drugiego rzędu, etapem ograniczającym szybkość adsorpcji są oddziaływania adsorbent-adsorbat, które obejmują oddziaływania walencyjne, w tym wymianę lub współdzielenie elektronów [160]. Model Elovicha jest przydatny w opisie chemisorpcji (z tworzeniem nowych wiązań chemicznych [236]) na heterogenicznych adsorbentach.

Dobre dopasowanie danych kinetycznych do modelu PSO zostało potwierdzone na różnych materiałach, w tym organobentonitach [160], mące i montmorylonicie [237] i węgla aktywnym z dębu *Quercus Brantii* [139]. Dobrze dopasowanie do PSO uzyskano również dla adsorpcji tetracykliny na tlenku grafenu [193], hierarchicznym porowatym MIL-53(Cr) (w tym przypadku model Elovicha również zapewnił dobre dopasowanie) [194] oraz materiale kompozytowym na bazie chitozanu modyfikowanego cyrkonem i perlitem [151]. Wielu autorów twierdzi, że model PSO wskazuje na adsorpcję TC poprzez koalescencję lub wymianę elektronów. Jednakże, jak donoszą Tran i in. [238], i jak słusznie zauważyli Gogoi i wsp. [239], mechanizmy adsorpcji nie mogą być bezpośrednio określone tylko na podstawie modeli PFO i PSO, ale należy przeprowadzić szerszej zakrojone badania. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę dobre dopasowanie do modeli PSO i Elovicha, a także strukturę chemiczną TC i powierzchni adsorbentów, adsorpcja chemiczna obejmująca np. wiązanie wodorowe jest wysoce prawdopodobna.

Shin i in. [240] w swojej pracy badali adsorpcję mikrozanieczyszczeń w układach mono- i wieloskładnikowych na surowych i modyfikowanych alkalicznie biowęglach otrzymanych ze zużytych fusów kawy. Modyfikacja alkaliczna znacznie poprawiła właściwości fizykochemiczne biowęgli. Model pseudo-drugiego rzędu najlepiej opisywał kinetykę adsorpcji zarówno w układach mono- jak i wieloskładnikowych. Ninwiwek i in. [241] przeprowadzili adsorpcję sulfametoksazolu na nanokompozycie mezoporowatej krzemionki z magnetycznym tlenkiem grafenu. W tym przypadku również model pseudo-drugiego rzędu najlepiej opisywał proces adsorpcji. Premarathna i in. [242]

wykorzystali kompozyt gliny z biowęglem do adsorpcji tetracykliny w środowisku wodnym. Dane eksperymentalne najlepiej dopasowane były do modelu Elovicha.

W przypadku adsorpcji ibuprofenu z roztworów monoskładnikowych uzyskano wysokie wartości współczynnika R^2 dla izotermy Langmuira na materiałach MCM-41-CD i SBA-15-CD (w tym przypadku dobre dopasowanie uzyskano również dla izotermy Temkina). Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych adsorpcji na materiałach NaX-CD i NaA-CD natomiast wykazała izoterma Temkina.

Izoterma Langmuira sugeruje adsorpcję monowarstwową, zdeteminowaną przez liczbę dostępnych miejsc aktywnych, którymi są kubki β -CD. W przypadku modelu izotermy Temkina, stała b związana z efektem energetycznym adsorpcji miała zróżnicowane wartości dla różnych materiałów, czyli adsorpcji ibuprofenu na tych materiałach towarzyszyły różne efekty energetyczne.

W kontekście adsorpcji tetracykliny, dla materiałów NaX-CD, MCM-41-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES, uzyskane dane eksperymentalne najlepiej opisywała izoterma Langmuira (najwyższe wartości współczynników R^2). Dla materiału MCM-41-CD dobre dopasowanie wykazywała również izoterma Temkina. Bardzo dobre dopasowanie do modelu Langmuira uzyskano również w przypadku adsorpcji tetracykliny na kompozytach typu MCM-41-zeolit A [243]. Najlepsze dopasowanie do modelu izotermy Temkina wykazywała adsorpcja tetracykliny na magnetycznych nanocząstkach tlenku kobaltu powlekanych węglem [168]. Z kolei dla materiałów NaA-CD i SBA-15-CD lepsze dopasowanie uzyskano dla modelu izotermy Freundlicha co wskazuje na adsorpcję fizyczną, wielowarstwową na powierzchniach heterogennych z możliwymi oddziaływaniami adsorbat – adsorbat. W przypadku adsorpcji sulfametoksazolu na wszystkich badanych materiałach najlepsze dopasowanie uzyskano dla modelu izotermy Freundlicha. Najlepsze dopasowanie do izotermy Freundlicha uzyskano także dla sorpcji SMX na zeolitach w pracy de Souza i in. [244].

Do badań adsorpcyjnych z wykorzystaniem ścieków szpitalnych wybrano dwa materiały, charakteryzujące się najlepszymi zdolnościami adsorpcyjnymi – MCM-41-CD i SBA-15-CD oraz materiał komercyjny (MK, do analizy porównawczej). Ścieki szpitalne wykorzystane do badań pochodziły z trzech ośrodków w Lublinie, a ich skład podano w tabeli 8.1.

W ściekach obecnych było 18 substancji. Osiągnięto bardzo wysokie skuteczności usuwania zdecydowanej większości z nich. Jeśli chodzi o porównanie zdolności adsorpcyjnych dwóch materiałów badanych w niniejszej pracy, to materiał MCM-41-CD charakteryzował się taką samą lub lepszą skutecznością adsorpcji w porównaniu do materiału SBA-15-CD.

W przypadku ścieku 1, MK charakteryzował się lepszą adsorpcją IBU, SMX, oksytetracykliny i gem-cytarabiny niż materiał MCM-41-CD. Jednakże, MCM-41-CD wykazywał lepszą skuteczność usuwania kwasu acetylosalicylowego, diklofenaku i cyprofloksacyny. Dla ścieku 2 MK lepiej sorbował SMX, diklofenak i cyprofloksacynę, a materiał MCM-41-CD IBU, TC, kwas acetylosalicylowy, naproksen, ampicylinę i gentamycynę. W przypadku ścieku 3 MK skuteczniej usuwał SMX i diklofenak, a materiał MCM-41-CD IBU, kwas acetylosalicylowy, cyprofloksacynę i gentamycynę.

Różne skuteczności usuwania mogą wynikać z obecności różnych grup funkcyjnych w strukturach mieszaniny farmaceutyków, które mogą efektywniej adsorbować się na powierzchniach modyfikowanych cyklodekstrynami. Ponadto, większa skuteczność adsorpcji może być efektem stężenia farmaceutyków w badanych układach. Co więcej, jak wspomniano wcześniej, w tak skomplikowanych układach może zachodzić zjawisko współadsorpcji. W konsekwencji, na badanych materiałach mogą adsorbować się związki charakteryzujące się dużym powinowactwem do powierzchni adsorbentu, a do już przyłączonej cząsteczki farmaceutyku może przyłączyć się inna cząsteczka (nawet taka, która nie ma dobrego powinowactwa do powierzchni adsorbentu).

W Tabeli 9.1 przedstawiono zestawienie pojemności sorpcyjnych względem ibuprofenu, tetracykliny i sulfametoksazolu na adsorbentach badanych w niniejszej pracy oraz innych adsorbentów wykorzystywanych do usuwania tych związków.

Tabela 9.1. Pojemności sorpcyjne względem IBU, TC, SMX na różnych adsorbentach

Materiał	Związek	q_e [mg/g]	Uwagi	Źródło
Mikroporowaty materiał węglowy z biomasy lignocelulozowej domieszkowany fosforem	IBU	22,104	Adsorpcja z roztworu wieloskładnikowego zawierającego 6 farmaceutyków, pH: 6-7	[245]

Materiał	Związek	q _e [mg/g]	Uwagi	Źródło
Biowęgiel z żołądźi		96,15	pH=3	[139]
Montmorylonit SWy-2 (smektyt z hrabstwa Crook w stanie Wyoming, Stany Zjednoczone)		1,87	Adsorpcja z roztworu wieloskładnikowego zawierającego 11 farmaceutyków	[246]
Aerożel krzemionkowy z pumeksu szczepiony 3- aminopropylotrietoksyla nem		38,95	pH=7	[22]
Odpady z opon gumowych modyfikowane chitozanem		12,8±0,7 17,7±0,8 14,6±0,8	Adsorpcja ibuprofenu z wody stawowej (pond water), wody z kanału (canal water) i wody bieżącej (tap water) z roztworu monoskładnikowego, pH=4-9	[145]
		11,4±1,1 13,0±1,1 13,3±1,1	Adsorpcja z roztworu trójskładnikowego, pH=6	
Chemicznie modyfikowany biowęgiel pochodzący z <i>Parthenium hysterophorus</i>		90,46	pH=4	[140]
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD		137,31; 74,87; 56,15; 11,68	Adsorpcja z roztworów monoskładnikowych	Badania własne
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES		71,44; 90,28; 152,22; 151,71; 36,69; 35,25; 69,35; 71,03	Adsorpcja z roztworów trójskładnikowych	Badania własne
Podwójny wodorotlenek warstwowy Zn-Fe domieszkowany La	TC	170,53	pH=4	[247]
Sieć metaloorganiczna UiO-66-(COOH) ₂ na bazie Zr(VI)		164,91		[171]

Materiał	Związek	q_e [mg/g]	Uwagi	Źródło
Nanokompozyt Si_3N_4 z trimetalicznymi nanocząstkami tlenków Ag, Mg i Fe (AgO/MgO/FeO@ Si_3N_4)		172,41		[165]
Bentonit		156,7	pH=3	[248]
Termicznie aktywowany bentonit		388,1		
Organo-sepiolit		85,5	pH=6	[249]
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES		12,33; 29,01; 19,32; 23,62; 26,17; 37,53; 24,84; 20,09	Adsorpcja z roztworów monoskładnikowych	Badania własne
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES		105,39; 66,85; 188,67; 186,46; 57,38; 34,42; 112,96; 100,89	Adsorpcja z roztworów trójskładnikowych	Badania własne
Mikroporowaty materiał węglowy z biomasy lignocelulozowej domieszkowany fosforem	SMX	17,503	Adsorpcja z roztworu wieloskładnikowego zawierającego 6 farmaceutyków, pH: 6-7	[245]
UiO-66		25	pH=4	[195]
UiO-66-BC (kompozyt z biowęgłem)		60,4		
Nanokompozyt mezoporowatej krzemionki z magnetycznym tlenkiem grafenu (mGO-Si)		15,46 (Langmuir)	pH=7	[241]

Materiał	Związek	q_e [mg/g]	Uwagi	Źródło
Nanorurki węglowe modyfikowane cieczami jonowymi		300,70		[250]
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES		81,70; 48,87; 68,01; 63,68; 50,99; 50,07; 55,01; 49,18	Adsorpcja z roztworów monoskładnikowych	Badania własne
NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES		101,63; 94,65; 154,78; 154,85; 43,44; 36,91; 73,41; 73,15	Adsorpcja z roztworów trójskładnikowych	Badania własne

Zaobserwowano, że badany w niniejszej pracy materiał MCM-41-CD i SBA-15-CD, charakteryzuje się bardzo dobrą skutecznością adsorpcji ibuprofenu z roztworów trójskładnikowych (q_e równe odpowiednio 152,22 i 151,71 mg/g). Dla porównania, pojemność sorpcyjna uzyskana dla ibuprofenu na chemicznie modyfikowanym biowęglu pochodzącym z *Parthenium hysterophorus* wyniosła około 90 mg/g [140]. Również z roztworu trójskładnikowego sorbowano ibuprofen na odpadach z opon gumowych modyfikowanych chitozanem, i w tym przypadku q_e zawierało się w przedziale od 11,4 do 13,3 mg/g [145]. W przypadku tetracykliny również na materiale MCM-41-CD i SBA-15-CD uzyskano bardzo wysokie pojemności z roztworów trójskładnikowych (odpowiednio 188,67 i 186,46 mg/g). Niższe wartości pojemności względem tetracykliny uzyskano na podwójnym wodorotlenku warstwowym Zn-Fe domieszkowanym La [247], sieci metaloorganicznej UiO-66-(COOH)₂ na bazie Zr(VI) [171] oraz na nanokompozycie Si₃N₄ z trimetalicznymi nanocząstkami tlenków Ag, Mg i Fe (AgO/MgO/FeO@Si₃N₄) [165]. W przypadku termicznie aktywowanego bentonitu uzyskano znacznie wyższe wartości pojemności sorpcyjnych (q_e = 388,1 mg/g) [248]. W kontekście adsorpcji sulfametoksazolu z roztworów trójskładnikowych, podobnie jak było w poprzednich przypadkach, uzyskano wysokie

wartości pojemności sorpcyjnych na materiałach MCM-41-CD i SBA-15-CD (q_e odpowiednio 154,78 i 154,85 mg/g). Adsorpcja sulfametoksazolu na nanorurkach węglowych modyfikowanych cieczami jonowymi charakteryzowała się znacznie wyższą pojemnością $q_e=300,7$ mg/g [250]. Jednakże, adsorpcja SMX na mikroporowatym materiale węglowym z biomasy lignocelulozowej domieszkowanej fosforem [245] oraz na nanokompozycie mezoporowatej krzemionki z magnetycznym tlenkiem grafenu charakteryzowała się wielokrotnie niższą pojemnością sorpcyjną [241].

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy pozwoliły na stwierdzenie, że materiały zeolitowe i mezoporowate materiały krzemionkowe, zmodyfikowane β -CD i APTES, charakteryzują się różnymi właściwościami sorpcyjnymi względem farmaceutyków. Jednakże, są cechy wspólne – niezależnie od typu modyfikacji oraz rodzaju materiału wyjściowego, pH w istotny sposób warunkuje skuteczność usuwania farmaceutyków z roztworów wodnych, chociaż adsorpcja była bardziej zależna od pH w przypadku materiałów modyfikowanych β -CD. Jeśli chodzi o adsorpcję z roztworów monoskładnikowych to materiały wykazywały różne pojemności sorpcyjne względem badanych substancji – dla IBU i SMX najskuteczniejszy okazał się materiał NaX-CD, a dla TC NaA-APTES. Z kolei jeśli chodzi o adsorpcję farmaceutyków z roztworów wieloskładnikowych, to osiągnięto wyższe wartości pojemności sorpcyjnych niż w przypadku roztworów monoskładnikowych. Najwyższe q_e uzyskano dla mezoporowatych materiałów krzemionkowych zmodyfikowanych β -cyklodekstryną (MCM-41-CD i SBA-15-CD). Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania materiałów MCM-41-CD i SBA-15-CD jako adsorbentów farmaceutyków z wód i ścieków. Ten zaskakujący wynik znajduje potwierdzenie w literaturze [235]. Ma to związek ze zjawiskiem współadsorpcji i wymaga dokładniejszego poznania oraz głębszej analizy.

10. Wnioski

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy sformułowano następujące wnioski:

1. Zaproponowana metoda otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych oraz MMK z wykorzystaniem odpadowego roztworu poreakcyjnego pozwala otrzymywać wysokiej jakości materiały porowate pod względem struktury, właściwości teksturalnych oraz składu mineralnego. Jej zaletą jest możliwość wykorzystania odpadów w procesie produkcyjnym i uzyskanie relatywnie dużej ilości produktu w jednym cyklu syntezy. Dzięki temu ta technologia wpisuje się w ideę zrównoważonego rozwoju i jest możliwa do wdrożenia.
2. Otrzymane materiały zeolitowe o dwóch typach struktur NaX i NaA oraz mezoporowate materiały krzemionkowe typu MCM-41 i SBA-15, zmodyfikowane za pomocą β -CD i APTES, charakteryzują się różnymi właściwościami sorpcyjnymi względem badanych adsorbatów (IBU, TC, SMX). Wynika to z ich odmiennego charakteru powierzchniowego będącego składową fazy mineralnej i organicznej.
3. Badania adsorpcyjne wykazały, że pH ma istotny wpływ na skuteczność usuwania farmaceutyków z roztworów wodnych. Wartość pH determinuje zarówno formę występowania adsorbatów w roztworze, jak również ładunek powierzchni adsorbentów, co ma wpływ na oddziaływania adsorbat-adsorbent oraz wielkość adsorpcji.
4. Mechanizm adsorpcji IBU, TC i SMX z roztworów wodnych na badanych materiałach opiera się głównie na oddziaływaniach: elektrostatycznych, van der Waalsa, hydrofobowych, i π - π , z możliwością tworzenia się wiązań wodorowych i kompleksów inkluzyjnych.
5. Skuteczność usuwania materiałów zmodyfikowanych β -cyklodekstryną względem IBU, TC, SMX była bardziej zależna od pH niż w przypadku materiałów zmodyfikowanych APTES.
6. W kontekście adsorpcji z roztworów monoskładnikowych najwyższą pojemnością sorpcyjną względem IBU i SMX wykazał się materiał NaX-CD (q_e równe odpowiednio 137,31 oraz 81,70 mg/g), natomiast względem TC materiał NaA-APTES (q_e = 37,53 mg/g).

7. W przypadku adsorpcji IBU, TC i SMX z roztworów wieloskładnikowych osiągnięto wyższe wartości pojemności w porównaniu do roztworów monoskładnikowych (najwyższe wartości pojemności uzyskano dla materiałów krzemionkowych zmodyfikowanych CD – q_e wyniosło 152,22; 188,67; 154,85 mg/g odpowiednio dla MCM-41-CD, MCM-41-CD i SBA-15-CD). Uzyskane wyniki prawdopodobnie wynikają ze zjawiska współadsorpcji, które wymaga dogłębnej analizy i badań.
8. Uzyskane wyższe wartości pojemności sorpcyjnych dla materiałów krzemionkowych zmodyfikowanych CD, w porównaniu do materiałów zeolitowych w układach wieloskładnikowych, mogą być konsekwencją ich bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej, co może skutkować lepszą efektywnością modyfikacji, z uwagi na dostępność większej powierzchni, do której mogą się przyłączać cząsteczki modyfikatora. Należałoby to potwierdzić wykorzystując dodatkowe metody instrumentalne charakterystyki materiałów i wnikliwą analizę właściwości powierzchniowych.
9. Uzyskane wyniki usuwania IBU, TC i SMX z ich mieszaniny na badanych materiałach wydają się być niejednoznaczne, a opis mechanizmów odpowiedzialnych za otrzymane efekty wymaga dogłębnej analizy.
10. Z praktycznego punktu widzenia, materiał oprócz wysokich pojemności sorpcyjnych, powinien charakteryzować się również odpowiednią szybkością procesu adsorpcji. Uwzględniając kinetykę usuwania farmaceutyków z roztworów, najbardziej odpowiednimi materiałami badanymi w niniejszej pracy zdają się być mezoporowate materiały krzemionkowe modyfikowane β -CD i APTES, gdyż w ich przypadku proces adsorpcji przebiegał najszybciej.
11. Na podstawie wyników badań adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych wybrano dwa materiały charakteryzujące się najlepszą skutecznością adsorpcji – MCM-41-CD i SBA-15-CD. Wykorzystano je do adsorpcji 18 farmaceutyków obecnych w ściekach szpitalnych. Osiągnięto bardzo wysokie skuteczności usuwania zdecydowanej większości z nich.
12. Uzyskane wyniki badań wskazują, że MCM-41-CD i SBA-15-CD są obiecującymi materiałami w kontekście adsorpcji farmaceutyków z wód i ścieków.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B.A.J. Poursat, F. Rempe, J. Pereira, N.B. Sutton, A. ter Heijne, Unravelling the mechanisms of organic micropollutant removal in bio-electrochemical systems: Insights into sorption, electrochemical degradation, and biodegradation processes, *Sci. Total Environ.* 945 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173932>.
- [2] M. Włodarczyk-Makuła, Selected organic micropollutants in the aquatic environment, *Desalin. Water Treat.* 317 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100061>.
- [3] N. Shahid, H.H. Iqbal, S.R. Ahmad, A. Qadir, M. Krauss, S. Finckh, I. Tanui, E. Carmona, W. Brack, Mixtures of toxic organic micropollutants compromise the safety of water resources in urban agglomerations in low- and medium-income countries: The example of Lahore, Pakistan, *Environ. Pollut.* (2024) 125383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125383>.
- [4] A. Heusser, A. Dax, C.S. McArdell, K.M. Udert, Comparing the adsorption of micropollutants on activated carbon from anaerobically stored, organics-depleted, and nitrified urine, *Water Res.* 257 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121615>.
- [5] S. Ajaz, A. Aly Hassan, R.N. Michael, F.D.L. Leusch, Removal of organic micropollutants in biologically active filters: A systematic quantitative review of key influencing factors, *J. Environ. Manage.* 353 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120203>.
- [6] K. Kilpinen, S. Tisler, M.B. Jørgensen, P. Mortensen, J.H. Christensen, Temporal trends and sources of organic micropollutants in wastewater, *Sci. Total Environ.* 957 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177555>.
- [7] S.Y. Wee, N.A.H. Ismail, D.E.M. Haron, F.M. Yusoff, S.M. Praveena, A.Z. Aris, Pharmaceuticals, hormones, plasticizers, and pesticides in drinking water, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127327. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127327>.
- [8] L. Charuaud, E. Jardé, A. Jaffrézic, M. Liotaud, Q. Goyat, F. Mercier, B. Le Bot, Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 605–615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.303>.
- [9] K.E. Muambo, M.G. Kim, D.H. Kim, S. Park, J.E. Oh, Pharmaceuticals in raw and treated water from drinking water treatment plants nationwide: Insights into their sources and exposure risk assessment, *Water Res.* X. 24 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2024.100256>.
- [10] L. Charuaud, E. Jarde, A. Jaffrezic, M.F. Thomas, B. Le Bot, Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate, *J. Hazard. Mater.* 361 (2019) 169–186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.075>.

- [11] Z. Ren, H. Romar, T. Varila, X. Xu, Z. Wang, M. Sillanpää, T. Leiviskä, Ibuprofen degradation using a Co-doped carbon matrix derived from peat as a peroxymonosulphate activator, *Environ. Res.* (2020) 110564. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110564>.
- [12] N.A. Anjum, S.S. Gill, N. Tuteja, Enhancing cleanup of environmental pollutants, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55426-6>.
- [13] B. Yao, Z. Luo, S. Du, J. Yang, D. Zhi, Y. Zhou, Sustainable biochar/MgFe₂O₄ adsorbent for levofloxacin removal: Adsorption performances and mechanisms, *Bioresour. Technol.* 340 (2021) 125698. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125698>.
- [14] T.M. Berhane, J. Levy, M.P.S. Krekeler, N.D. Danielson, Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.023>.
- [15] J. Xu, Y. Zhang, B. Li, S. Fan, H. Xu, D.X. Guan, Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO₄ modified biochar derived from wheat straw, *Chemosphere.* 296 (2022) 133981. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133981>.
- [16] P. Misaelides, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous Mesoporous Mater.* 144 (2011) 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>.
- [17] L. Bandura, M. Franus, G. Józefaciuk, W. Franus, Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup, *Fuel.* 147 (2015) 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.067>.
- [18] M. Wdowin, M. Franus, R. Panek, L. Badura, W. Franus, The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technol. Environ. Policy.* 16 (2014) 1217–1223. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0719-6>.
- [19] B. Muir, J. Matusik, T. Bajda, New insights into alkylammonium-functionalized clinoptilolite and Na-P1 zeolite: Structural and textural features, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.116>.
- [20] M. Vakili, A. Mojiri, T. Kindaichi, G. Cagnetta, J. Yuan, B. Wang, A.S. Giwa, Cross-linked chitosan/zeolite as a fixed-bed column for organic micropollutants removal from aqueous solution, optimization with RSM and artificial neural network, *J. Environ. Manage.* 250 (2019) 109434. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.109434>.
- [21] K. Hemine, A. Skwierawska, A. Kernstein, K. Kozłowska-Tylingo, Cyclodextrin polymers as efficient adsorbents for removing toxic non-biodegradable pimavanserin from pharmaceutical wastewaters, *Chemosphere.* 250 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126250>.
- [22] A. Mohseni-Bandpei, A. Eslami, H. Kazemian, M. Zarrabi, T.J. Al-Musawi, A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel

- as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology, *Environ. Technol. Innov.* 18 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100642>.
- [23] N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 344–368. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005>.
- [24] I. Mallard, L.W. Städe, S. Ruellan, P.A.L. Jacobsen, K.L. Larsen, S. Fourmentin, Synthesis, characterization and sorption capacities toward organic pollutants of new β -cyclodextrin modified zeolite derivatives, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482 (2015) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.014>.
- [25] S. Gómez-Graña, J. Pérez-Juste, P. Hervés, Cyclodextrins and inorganic nanoparticles: Another tale of synergy, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2020) 102338. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102338>.
- [26] P.N.E. Diagboya, E.D. Dikio, Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment, *Microporous Mesoporous Mater.* 266 (2018) 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.008>.
- [27] S. Schlichter, K. Sapag, M. Dennehy, M. Alvarez, Metal-based mesoporous materials and their application as catalysts for the degradation of methyl orange azo dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5207–5214. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.039>.
- [28] M. Moritz, M. Gieszke-Moritz, Application of nanoporous silicas as adsorbents for chlorinated aromatic compounds. A comparative study, *Mater. Sci. Eng. C.* 41 (2014) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.032>.
- [29] M.J. Ahmed, Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review, *J. Environ. Manage.* 190 (2017) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>.
- [30] L.M. Madikizela, S. Ncube, L. Chimuka, Analysis, occurrence and removal of pharmaceuticals in African water resources: A current status, *J. Environ. Manage.* 253 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109741>.
- [31] V. Rac, V. Rakić, D. Stošić, V. Pavlović, S. Bosnar, A. Auroux, Enhanced accessibility of active sites in hierarchical ZSM-5 zeolite for removal of pharmaceutically active substances: Adsorption and microcalorimetric study, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 1945–1954. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.012>.
- [32] USTAWA z dnia 6 września 2001 r. Prawo farmaceutyczne, Dz.U.2022.2301 t.j., (n.d.).
- [33] D. Papagiannaki, M.H. Belay, N.P.F. Gonçalves, E. Robotti, A. Bianco-Prevot, R. Binetti, P. Calza, From monitoring to treatment, how to improve water quality: The pharmaceuticals case, *Chem. Eng. J. Adv.* 10 (2022).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100245>.

- [34] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, B. Van der Bruggen, Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge, *Sci. Total Environ.* 654 (2019) 324–337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.072>.
- [35] F. Ali, J.A. Khan, N.S. Shah, M. Sayed, H.M. Khan, Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations, *Process Saf. Environ. Prot.* 117 (2018) 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.004>.
- [36] M. Elmowafy, K. Shalaby, M.M. Badran, H.M. Ali, M.S. Abdel-Bakky, H.M. Ibrahim, Multifunctional carbamazepine loaded nanostructured lipid carrier (NLC) formulation, *Int. J. Pharm.* 550 (2018) 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.08.062>.
- [37] A. Lazorwitz, A. Davis, M. Swartz, M. Guiahi, The effect of carbamazepine on etonogestrel concentrations in contraceptive implant users, *Contraception*. 95 (2017) 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.contraception.2017.03.004>.
- [38] W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ. Pollut.* 187 (2014) 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>.
- [39] C.B. Cunha, Antibiotic Stewardship Program Perspective: Oral Antibiotic Therapy for Common Infectious Diseases, *Med. Clin. North Am.* 102 (2018) 947–954. <https://doi.org/10.1016/j.mcna.2018.05.006>.
- [40] S. Mofavvaz, M.R. Sohrabi, A. Heydari, Application of UV/vis spectrophotometry based on using least squares support vector machine and continuous wavelet transform methods for the simultaneous analysis of antibiotics drugs in tablet formulation: Comparison with HPLC method, *Optik (Stuttg.)*. 220 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165246>.
- [41] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges, *Sci. Total Environ.* 532 (2015) 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130>.
- [42] C. Gómez-Canela, T. Sala-Comorera, V. Pueyo, C. Barata, S. Lacorte, Analysis of 44 pharmaceuticals consumed by elderly using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 168 (2019) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.02.016>.
- [43] F. Spataro, N. Ademollo, T. Pescatore, J. Rauseo, L. Patrolecco, Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy, *Microchem. J.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.053>.
- [44] A. Grela, J. Kuc, T. Bajda, A review on the application of zeolites and mesoporous silica materials in the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics from water, *Materials (Basel)*. 14 (2021).

<https://doi.org/10.3390/ma14174994>.

- [45] A.M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, A. Morrissey, Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8 (2011) 649–666. <https://doi.org/10.1007/BF03326250>.
- [46] C.I. Kosma, M.G. Kapsi, P.S.G. Konostas, E.P. Trantopoulos, V.I. Boti, I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC-Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment, *Environ. Res.* 191 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110152>.
- [47] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H.R. Rahimi, M. Dolatabadi, Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode; optimization and modelling through response surface methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.026>.
- [48] R.N. Coimbra, V. Calisto, C.I.A. Ferreira, V.I. Esteves, M. Otero, Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge, *Arab. J. Chem.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.001>.
- [49] M.J. Luján-Facundo, M.I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca, M.I. Alcaina-Miranda, Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant, *J. Clean. Prod.* 238 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117866>.
- [50] N.J. Waleng, P.N. Nomngongo, Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives, *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 4 (2022) 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.11.002>.
- [51] K. Samal, S. Mahapatra, M. Hibzur Ali, Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, *Energy Nexus.* 6 (2022) 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>.
- [52] Y. Li, M.A. Taggart, C. McKenzie, Z. Zhang, Y. Lu, S. Pap, S.W. Gibb, A SPE-HPLC-MS/MS method for the simultaneous determination of prioritised pharmaceuticals and EDCs with high environmental risk potential in freshwater, *J. Environ. Sci. (China).* 100 (2021) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.07.013>.
- [53] A. Courtier, A. Cadiere, B. Roig, Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 15 (2019) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.001>.
- [54] L. Wöhler, G. Niebaum, M. Krol, A.Y. Hoekstra, The grey water footprint of human and veterinary pharmaceuticals, *Water Res.* X. 7 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100044>.
- [55] L.M. Madikizela, S. Ncube, L. Chimuka, Uptake of pharmaceuticals by plants

- grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: A review, *Sci. Total Environ.* 636 (2018) 477–486. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.297>.
- [56] N.Y. Mlunguza, S. Ncube, P. Nokwethemba Mahlambi, L. Chimuka, L.M. Madikizela, Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103142>.
- [57] S. Afsa, K. Hamden, P.A.L. Martin, H. Ben Mansour, Occurrence of 40 pharmaceutically active compounds in hospital and urban wastewaters and their contribution to Mahdia coastal seawater contamination, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06866-5>.
- [58] J. Kazakova, M. Villar-Navarro, M. Ramos-Payán, N. Aranda-Merino, C. Román-Hidalgo, M.Á. Bello-López, R. Fernández-Torres, Monitoring of pharmaceuticals in aquatic biota (*Procambarus clarkii*) of the Doñana National Park (Spain), *J. Environ. Manage.* 297 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113314>.
- [59] M.J.F. Calvete, G. Piccirillo, C.S. Vinagreiro, M.M. Pereira, Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics, *Coord. Chem. Rev.* 395 (2019) 63–85. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.004>.
- [60] DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2022/1307 z dnia 22 lipca 2022 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE (notyfikowana jako dokument nr C(2022) 5098), (n.d.).
- [61] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, (2013).
- [62] DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE, (n.d.).
- [63] DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2018/840 z dnia 5 czerwca 2018 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE i uchylająca decyzję wykonawczą Komisji (UE) 2015/495, (n.d.).
- [64] DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2020/1161 z dnia 4 sierpnia 2020 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE, (n.d.).
- [65] KOMUNIKAT KOMISJI DO RADY I PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO z dn. 29.06.2017 Europejski plan działania „Jedno zdrowie” na rzecz zwalczania oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe, (n.d.).

- [66] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater : Progress and challenges, *Sci. Total Environ.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130>.
- [67] L.Y. Jun, N.M. Mubarak, M.J. Yee, L.S. Yon, C.H. Bing, M. Khalid, E.C. Abdullah, An overview of functionalised carbon nanomaterial for organic pollutant removal, *J. Ind. Eng. Chem.* 67 (2018) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.028>.
- [68] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Fougère, E. Destandau, L. Monnin, C. Le Milbeau, Clay minerals for the removal of pharmaceuticals: Initial investigations of their adsorption properties in real wastewater effluents, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100266>.
- [69] I. Braschi, S. Blasioli, L. Gigli, C.E. Gessa, A. Alberti, A. Martucci, Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.066>.
- [70] M. Barczak, Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous Mesoporous Mater. Amin. Fi Ed Mesoporous Silicas.* 278 (2019) 354–365. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.012>.
- [71] D. Chen, C. Chen, W. Shen, H. Quan, S. Chen, S. Xie, X. Luo, L. Guo, MOF-derived magnetic porous carbon-based sorbent : Synthesis , characterization , and adsorption behavior of organic micropollutants, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1769–1779. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.04.018>.
- [72] B.K. Zaied, M. Rashid, M. Nasrullah, A.W. Zularisam, D. Pant, L. Singh, A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process, *Sci. Total Environ.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.
- [73] J. Deng, G. Wu, S. Yuan, X. Zhan, W. Wang, Z. Hu, Ciprofloxacin degradation in UV / chlorine advanced oxidation process : Influencing factors , mechanisms and degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.
- [74] F.C. Moreira, J. Soler, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 105 (2016) 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.036>.
- [75] O.A. Alsager, M.N. Alnajrani, H.A. Abuelizz, I.A. Aldaghmani, Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation : kinetics , byproducts , and antimicrobial activity, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 158 (2018) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.024>.
- [76] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9002–9017. <https://doi.org/10.1039/c0jm00577k>.

- [77] M.R. Azhar, H.R. Abid, V. Periasamy, H. Sun, M.O. Tade, S. Wang, Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 500 (2017) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.001>.
- [78] K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, G. Lee, M. Jang, A. Jang, N. Her, A. Son, Y. Yoon, Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 629–647. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.137>.
- [79] R. Changotra, H. Rajput, J.P. Guin, S.A. Khader, A. Dhir, Techno-economical evaluation of coupling ionizing radiation and biological treatment process for the remediation of real pharmaceutical wastewater, *J. Clean. Prod.* 242 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118544>.
- [80] P. Verlicchi, E. Zambello, M. Al Aukidy, Removal of pharmaceuticals by conventional wastewater treatment plants, in: *Compr. Anal. Chem.*, Elsevier B.V., 2013: pp. 231–286. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62657-8.00008-2>.
- [81] C. Sheng, A.G.A. Nnanna, Y. Liu, J.D. Vargo, Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system, *Sci. Total Environ.* 550 (2016) 1075–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>.
- [82] Y. Ren, J. Yang, S. Chen, The fate of a nitrobenzene-degrading bacterium in pharmaceutical wastewater treatment sludge, *Chemosphere.* 141 (2015) 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.098>.
- [83] Y.A. Ouaisa, M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.009>.
- [84] S. Zaidi, T. Chaabane, V. Sivasankar, A. Darchen, R. Maachi, T.A.M. Msagati, Electro-coagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents, *Arab. J. Chem.* 12 (2015) 2798–2809. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.009>.
- [85] W. Baran, E. Adamek, M. Jajko, A. Sobczak, Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation, *Chemosphere.* 194 (2018) 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.165>.
- [86] R. Anjali, S. Shanthakumar, Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 246 (2019) 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>.
- [87] J. Gomes, R. Costa, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water, *Sci. Total Environ.* 586 (2017) 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>.
- [88] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II, *Chemosphere.* 82

- (2011) 1422–1430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.052>.
- [89] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghighat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review, *Chemosphere*. 174 (2017) 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>.
 - [90] R. Guo, X. Xie, J. Chen, The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. (2014). <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.963696>.
 - [91] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci. Total Environ*. 407 (2009) 3473–3481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.009>.
 - [92] S. Bae, D. Kim, W. Lee, Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation, *Appl. Catal. B Environ*. 134–135 (2013) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.031>.
 - [93] A. Kujawska, U. Kielkowska, A. Atisha, E. Yanful, W. Kujawski, Comparative analysis of separation methods used for the elimination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water – A critical review, *Sep. Purif. Technol*. 290 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120797>.
 - [94] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S.W. Ji, B.H. Jeon, Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments, *Coord. Chem. Rev*. 380 (2019) 330–352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.
 - [95] M. Boshir, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, M.A.H. Johir, D. Belhaj, Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment, *Bioresour. Technol*. 238 (2017) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.042>.
 - [96] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustain. Mater. Technol*. 9 (2016) 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
 - [97] B. Fernández-Reyes, K. Ortiz-Martínez, J.A. Lasalde-Ramírez, A.J. Hernández-Maldonado, Engineered adsorbents for the removal of contaminants of emerging concern from water, in: *Contam. Emerg. Concern Water Wastewater*, Elsevier, 2020: pp. 3–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813561-7.00001-8>.
 - [98] P.N. Karungamye, Methods used for removal of pharmaceuticals from wastewater: A review, 2020.
 - [99] D.S. Tong, C.W. Wu, M.O. Adebajo, G.C. Jin, W.H. Yu, S.F. Ji, C.H. Zhou, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites, *Appl. Clay Sci*. 161 (2018) 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.017>.
 - [100] G. Jaria, C.P. Silva, J.A.B.P. Oliveira, S.M. Santos, M.V. Gil, M. Otero, V. Calisto,

- V.I. Esteves, Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design, *J. Hazard. Mater.* (2019) 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>.
- [101] T.X. Bui, H. Choi, Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.072>.
- [102] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, M. Inyang, Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.052>.
- [103] Y. Yang, Z. Wei, X. Zhang, X. Chen, D. Yue, Q. Yin, L. Xiao, L. Yang, Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently, *Bioresour. Technol.* 171 (2014) 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.015>.
- [104] Y. Xue, B. Gao, Y. Yao, M. Inyang, M. Zhang, A.R. Zimmerman, K.S. Ro, Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.116>.
- [105] N. Karakoyun, S. Kubilay, N. Aktas, O. Turhan, M. Kasimoglu, S. Yilmaz, N. Sahiner, Hydrogel-Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media, *Desalination.* 280 (2011) 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.014>.
- [106] T. Gornik, S. Shinde, L. Lamovsek, M. Koblar, E. Heath, B. Sellergren, T. Kosjek, Molecularly imprinted polymers for the removal of antidepressants from contaminated wastewater, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym13010120>.
- [107] W. Lu, Z. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.C. Zhou, Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/c4cs00003j>.
- [108] M.R. Azhar, H.R. Abid, H. Sun, V. Periasamy, M.O. Tadé, S. Wang, Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.032>.
- [109] N. Li, L. Zhou, X. Jin, G. Owens, Z. Chen, Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework, *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 563–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.047>.
- [110] S. Montalvo, C. Huiliñir, R. Borja, E. Sánchez, C. Herrmann, Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters - A review a Universidad b Instituto c Mnisterio, *Bioresour. Technol.* (2020) 122808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122808>.

- [111] M. Ali, M. Ahmed, Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum*) straws ash, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 0 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.026>.
- [112] A.E. Ameh, O.O. Fatoba, N.M. Musyoka, L.F. Petrik, Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA, *Powder Technol.* 306 (2017) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.003>.
- [113] N. Jiang, R. Shang, S.G.J. Heijman, L.C. Rietveld, High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review, *Water Res.* 144 (2018) 145–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>.
- [114] N. Czuma, P. Baran, W. Franus, P. Zabierowski, K. Zarębska, Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests, *Adsorpt. Sci. Technol.* 37 (2019) 61–76. <https://doi.org/10.1177/0263617418810607>.
- [115] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.
- [116] A. Iqbal, H. Sattar, R. Haider, S. Munir, Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash, *J. Clean. Prod.* 219 (2019) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.066>.
- [117] A.M. Cardoso, M.B. Horn, L.S. Ferret, C.M.N. Azevedo, M. Pires, Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.* 287 (2015) 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.042>.
- [118] T. Fukasawa, A. Horigome, T. Tsu, A.D. Karisma, N. Maeda, A.N. Huang, K. Fukui, Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment, *Fuel Process. Technol.* 167 (2017) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.023>.
- [119] Y. Kobayashi, F. Ogata, T. Nakamura, N. Kawasaki, Synthesis of novel zeolites produced from fly ash by hydrothermal treatment in alkaline solution and its evaluation as an adsorbent for heavy metal removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103687>.
- [120] L. Deng, Q. Xu, H. Wu, Synthesis of Zeolite-like Material by Hydrothermal and Fusion Methods Using Municipal Solid Waste Fly Ash, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.122>.
- [121] M. Park, C.L. Choi, W.T. Lim, M.C. Kim, J. Choi, N.H. Heo, Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 81–89. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00196-1).
- [122] H. Tanaka, A. Fujii, S. Fujimoto, Y. Tanaka, Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash, *Adv. Powder Technol.* 19 (2008) 83–94. <https://doi.org/10.1163/156855208X291783>.

- [123] M. Wdowin, M. Franus, R. Panek, L. Badura, W. Franus, The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technol. Environ. Policy*. 16 (2014) 1217–1223. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0719-6>.
- [124] R.S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous Mesoporous Mater.* 61 (2003) 43–56. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00354-8).
- [125] B. Muir, T. Bajda, Organically modified zeolites in petroleum compounds spill cleanup — Production, efficiency, utilization, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>.
- [126] J. Goscińska, M. Ptaszkowska-Koniarz, M. Frankowski, M. Franus, R. Panek, W. Franus, Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.003>.
- [127] P.J. Reeve, H.J. Fallowfield, Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms, *J. Environ. Manage.* 205 (2018) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>.
- [128] L. Bandura, M. Białoszewska, S. Malinowski, W. Franus, Adsorptive performance of fly ash-derived zeolite modified by β -cyclodextrin for ibuprofen, bisphenol A and caffeine removal from aqueous solutions – equilibrium and kinetic study, *Appl. Surf. Sci.* 562 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150160>.
- [129] L. Bandura, M. Białoszewska, T. Leiviskä, M. Franus, The Role of Zeolite Structure in Its β -cyclodextrin Modification and Tetracycline Adsorption from Aqueous Solution: Characteristics and Sorption Mechanism, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15186317>.
- [130] A.M. Khalil, A.I. Schäfer, Cross-linked β -cyclodextrin nanofiber composite membrane for steroid hormone micropollutant removal from water, *J. Memb. Sci.* 618 (2021) 118228. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118228>.
- [131] N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 344–368. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005>.
- [132] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Chem. Eng. Jpn.* 114 (1992) 470–475.
- [133] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009) 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>.
- [134] V. Zelenak, M. Skrinska, F.R. Siperstein, A. Patti, Phase evolution during one-pot synthesis of amine modified mesoporous silica materials: Preparation, properties, carbon dioxide adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 886–896.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.146>.

- [135] F. Raji, M. Pakizeh, Study of Hg(II) species removal from aqueous solution using hybrid ZnCl₂-MCM-41 adsorbent, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 415–424. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.145>.
- [136] Z.A. Allothman, A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials (Basel)*. 5 (2012) 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- [137] H.I. Meléndez-Ortiz, Y. Perera-Mercado, J.A. Mercado-Silva, Y. Olivares-Maldonado, G. Castruita, L.A. García-Cerda, Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9701–9707. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.051>.
- [138] T. Deschner, Y. Liang, R. Anwender, Silylation efficiency of chlorosilanes, alkoxysilanes, and monosilazanes on periodic mesoporous silica, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 22603–22609. <https://doi.org/10.1021/jp107749g>.
- [139] H. Nourmoradi, K.F. Moghadam, A. Jafari, B. Kamarehie, Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent, *J. Environ. Chem. Eng.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>.
- [140] S. Mondal, K. Aikat, G. Halder, Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified *Parthenium hysterophorus* derived biochar: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling, *Ecol. Eng.* 92 (2016) 158–172. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.022>.
- [141] P. Chakraborty, S. Show, W. Ur Rahman, G. Halder, Linearity and non-linearity analysis of isotherms and kinetics for ibuprofen removal using superheated steam and acid modified biochar, *Process Saf. Environ. Prot.* 126 (2019) 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.011>.
- [142] M. Essandoh, B. Kunwar, C.U. Pittman, D. Mohan, T. Mlsna, Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar, *Chem. Eng. J.* 265 (2015) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>.
- [143] P. Chakraborty, S. Banerjee, S. Kumar, S. Sadhukhan, G. Halder, Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of *Aegle marmelos* shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation, *Process Saf. Environ. Prot.* 118 (2018) 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.015>.
- [144] P. Chakraborty, S. Show, S. Banerjee, G. Halder, Mechanistic insight into sorptive elimination of ibuprofen employing bi-directional activated biochar from sugarcane bagasse: Performance evaluation and cost estimation, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5287–5300. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.017>.
- [145] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber, *J. Mol. Liq.* 294 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111554>.

- [146] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 476–483. <https://doi.org/10.1021/es0342087>.
- [147] Z. Li, L. Schulz, C. Ackley, N. Fenske, Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, *J. Colloid Interface Sci.* 351 (2010) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>.
- [148] H. Wang, C. Fang, Q. Wang, Y. Chu, Y. Song, Y. Chen, X. Xue, Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure, *RSC Adv.* 8 (2018) 16260–16268. <https://doi.org/10.1039/c8ra01454j>.
- [149] P. Liu, W.J. Liu, H. Jiang, J.J. Chen, W.W. Li, H.Q. Yu, Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.085>.
- [150] R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, P. Latifi, A. Ahmadi, M. Alizadeh, B. Ramavandi, Carbon nanotubes/ β -cyclodextrin/MnFe₂O₄ as a magnetic nanocomposite powder for tetracycline antibiotic decontamination from different aqueous environments, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106344. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106344>.
- [151] B. Turan, G. Sarigol, P. Demircivi, Adsorption of tetracycline antibiotics using metal and clay embedded cross-linked chitosan, *Mater. Chem. Phys.* 279 (2022) 125781. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.125781>.
- [152] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080>.
- [153] M. Barczak, M. Oszust, K. Michalak, K. Gdula, S. Pasieczna-Patkowska, E. Zięba, A. Dąbrowski, Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of mercury(II), cadmium(II) and copper(II), *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 41–48. <https://doi.org/10.1134/S1087659614010040>.
- [154] V. V. Cotea, C.E. Luchian, N. Bilba, M. Niculaua, Mesoporous silica SBA-15, a new adsorbent for bioactive polyphenols from red wine, *Anal. Chim. Acta.* 732 (2012) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.019>.
- [155] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- [156] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.
- [157] R. Panek, M. Wdowin, W. Franus, D. Czarna, L.A. Stevens, H. Deng, J. Liu, C. Sun, H. Liu, C.E. Snape, Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for

- polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture, *J. CO₂ Util.* 22 (2017) 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.09.015>.
- [158] T. Chahm, C.A. Rodrigues, Removal of ibuprofen from aqueous solutions using O-carboxymethyl-N-laurylchitosan/ γ -Fe₂O₃, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 7 (2017) 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.03.001>.
- [159] S. Mondal, K. Bobde, K. Aikat, G. Halder, Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 581–594. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>.
- [160] R. Ghemit, A. Makhloufi, N. Djebri, A. Flilissa, L. Zerroual, M. Boutahala, Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems, *Groundw. Sustain. Dev.* 8 (2019) 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.004>.
- [161] M. Ondarts, L. Reinert, S. Guittonneau, S. Baup, S. Delpeux, J.M. L  v  que, L. Duclaux, Improving the adsorption kinetics of ibuprofen on an activated carbon fabric through ultrasound irradiation: Simulation and experimental studies, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.062>.
- [162] H. Guedidi, I. Lakehal, L. Reinert, J.M. L  v  que, N. Bellakhal, L. Duclaux, Removal of ionic liquids and ibuprofen by adsorption on a microporous activated carbon: Kinetics, isotherms, and pore sites, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 258–270. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.006>.
- [163] I. Ali, Z.A. AL-Othman, A. Alwarthan, Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 858–864. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.04.031>.
- [164] T.S. Anirudhan, P.L. Divya, J. Nima, Utilization of polypyrrole coated iron-doped titania based hydrogel for the removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions: Adsorption and photocatalytic degradation studies, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 4 (2015) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.10.001>.
- [165] G. Sharma, S. Bhogal, A. Kumar, M. Naushad, S. Sharma, T. Ahamad, F.J. Stadler, AgO/MgO/FeO@Si₃N₄ nanocomposite with robust adsorption capacity for tetracycline antibiotic removal from aqueous system, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 4310–4318. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.09.006>.
- [166] W. Xiang, Y. Wan, X. Zhang, Z. Tan, T. Xia, Y. Zheng, B. Gao, Adsorption of tetracycline hydrochloride onto ball-milled biochar: Governing factors and mechanisms, *Chemosphere.* 255 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127057>.
- [167] S. Qian, S. Pu, Y. Zhang, P. Wang, Y. Bai, B. Lai, New insights on the enhanced non-hydroxyl radical contribution under copper promoted TiO₂/GO for the photodegradation of tetracycline hydrochloride, *J. Environ. Sci. (China).* 100 (2021) 99–109. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.039>.

- [168] G. Yang, Q. Gao, S. Yang, S. Yin, X. Cai, X. Yu, S. Zhang, Y. Fang, Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles, *Chemosphere*. 239 (2020) 124831. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124831>.
- [169] Z. Zhang, Y. Chen, Z. Wang, C. Hu, D. Ma, W. Chen, T. Ao, Effective and structure-controlled adsorption of tetracycline hydrochloride from aqueous solution by using Fe-based metal-organic frameworks, *Appl. Surf. Sci.* 542 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148662>.
- [170] C.H. Nguyen, C.C. Fu, D.Y. Kao, T.T. Van Tran, R.S. Juang, Adsorption removal of tetracycline from water using poly(vinylidene fluoride)/polyaniline-montmorillonite mixed matrix membranes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 112 (2020) 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.007>.
- [171] K. Wang, J. Wu, M. Zhu, Y.Z. Zheng, X. Tao, Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites, *J. Solid State Chem.* 284 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121200>.
- [172] F. Saremi, M.R. Miroliaei, M. Shahabi Nejad, H. Sheibani, Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves, *J. Mol. Liq.* 318 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114126>.
- [173] W.A. Khanday, B.H. Hameed, Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption, *Fuel*. 215 (2018) 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.068>.
- [174] S. Wang, H. Wang, Y. Liu, Y. Fu, Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe²⁺-zeolite/peracetic acid, *Sep. Purif. Technol.* 233 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115973>.
- [175] M.H. de Matos Rodrigues, P.A. Rodrigues de Sousa, K.C.M. Borges, L. de Melo Coelho, R. de Fátima Gonçalves, M.D. Teodoro, F. Vilella da Motta, R. Maribondo do Nascimento, M.G. Júnior, Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}/TiO₂ particles, *J. Alloys Compd.* 808 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151711>.
- [176] D. Hernández, L. Lazo, L. Valdés, L.C. de Ménorval, Z. Rozynek, A. Rivera, Synthetic clay mineral as nanocarrier of sulfamethoxazole and trimethoprim, *Appl. Clay Sci.* 161 (2018) 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.016>.
- [177] D. hui Liang, Y. Hu, D. Liang, J. Chenga, Y. Chena, Bioaugmentation of Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) with *Achromobacter* JL9 for enhanced sulfamethoxazole (SMX) degradation in aquaculture wastewater, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 207 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111258>.
- [178] Y. Doekhi-Bennani, N.M. Leilabady, M. Fu, L.C. Rietveld, J.P. van der Hoek, S.G.J. Heijman, Simultaneous removal of ammonium ions and sulfamethoxazole by ozone regenerated high silica zeolites, *Water Res.* 188 (2021).

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116472>.

- [179] I. Ahmed, K.K. Adhikary, K. Kim, W.S. Ahn, Aqueous adsorption of sulfamethoxazole on an N-doped zeolite beta-templated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.065>.
- [180] X. Zhang, N. Zhang, D. Wei, H. Zhang, Y. Song, Y. Ma, H. Zhang, Inducement of denitrification and the resistance to elevated sulfamethoxazole (SMX) antibiotic in an Anammox biofilm system, *Biochem. Eng. J.* 176 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108171>.
- [181] M. Jiang, W. Yang, Z. Zhang, Z. Yang, Y. Wang, Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins, *J. Environ. Sci. (China)*. 31 (2015) 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.035>.
- [182] A. Yadav, N. Bagotia, A.K. Sharma, S. Kumar, Simultaneous adsorptive removal of conventional and emerging contaminants in multi-component systems for wastewater remediation: A critical review, *Sci. Total Environ.* 799 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149500>.
- [183] P. Wang, D. Zhang, H. Zhang, H. Li, S. Ghosh, B. Pan, Impact of concentration and species of sulfamethoxazole and ofloxacin on their adsorption kinetics on sediments, *Chemosphere*. 175 (2017) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.038>.
- [184] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl. Band,. 24 (1898) 1–39.
- [185] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [186] S.Y. Elovich, O.G. Larionov, THEORY OF ADSORPTION FROM NONELECTROLYTE SOLUTIONS ON SOLID ADSORBENTS, *Russ Chem Bull* 11. (1962) 198–203. <https://doi.org/10.1007/BF00908017>.
- [187] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [188] H.M. Freundlich, Over the Adsorption in Solution, *J. Phys. Chem. A.* 57 (1906) 385–470.
- [189] M.J. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochim. URSS.* 12 (1940) 327–356.
- [190] Y. Lv, J. Ma, K. Liu, Y. Jiang, G. Yang, Y. Liu, C. Lin, X. Ye, Y. Shi, M. Liu, L. Chen, Rapid elimination of trace bisphenol pollutants with porous β -cyclodextrin modified cellulose nanofibrous membrane in water: adsorption behavior and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 123666. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123666>.
- [191] Y. Martínez Galeano, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates, *J. Memb.*

- Sci. 512 (2016) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.005>.
- [192] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 505–518. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.053>.
- [193] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S.M. Shah, X. Su, Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 368 (2012) 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.015>.
- [194] J. Yang, L. Han, W. Yang, Q. Liu, Z. Fei, X. Chen, Z. Zhang, J. Tang, M. Cui, X. Qiao, In situ synthetic hierarchical porous MIL-53(Cr) as an efficient adsorbent for mesopores-controlled adsorption of tetracycline, *Microporous Mesoporous Mater.* 332 (2022) 111667. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111667>.
- [195] J. Ouyang, J. Chen, S. Ma, X. Xing, L. Zhou, Z. Liu, C. Zhang, Adsorption removal of sulfamethoxazole from water using UiO-66 and UiO-66-BC composites, *Particuology*. 62 (2022) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.04.012>.
- [196] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI MORSKIEJ I ŻEGLUGI ŚRÓDLĄDOWEJ z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, (n.d.).
- [197] D. Avisar, O. Primor, I. Gozlan, H. Mamane, Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay, *Water. Air. Soil Pollut.* 209 (2010) 439–450. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0212-8>.
- [198] Q. Lin, Y. Wu, X. Jiang, F. Lin, X. Liu, B. Lu, Removal of bisphenol A from aqueous solution via host-guest interactions based on beta-cyclodextrin grafted cellulose bead, *Int. J. Biol. Macromol.* 140 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.116>.
- [199] N. Rahman, M. Nasir, Effective removal of acetaminophen from aqueous solution using Ca (II)-doped chitosan/ β -cyclodextrin composite, *J. Mol. Liq.* 301 (2020) 112454. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112454>.
- [200] M. Kamaraj, P. Suresh Babu, S. Shyamalagowri, M.K.S. Pavithra, J. Aravind, W. Kim, M. Govarthanan, β -cyclodextrin polymer composites for the removal of pharmaceutical substances, endocrine disruptor chemicals, and dyes from aqueous solution- A review of recent trends, *J. Environ. Manage.* 351 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119830>.
- [201] S.N. Oba, J.O. Ighalo, C.O. Aniagor, C.A. Igwegbe, Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review, *Sci. Total Environ.* 780 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146608>.
- [202] D. Chen, Y. Shen, S. Wang, X. Chen, X. Cao, Z. Wang, Y. Li, Efficient removal of various coexisting organic pollutants in water based on β -cyclodextrin polymer

- modified flower-like Fe₃O₄ particles, *J. Colloid Interface Sci.* 589 (2021) 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.109>.
- [203] M. Turk Sekulic, N. Boskovic, A. Slavkovic, J. Garunovic, S. Kolakovic, S. Pap, Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms, *Process Saf. Environ. Prot.* 125 (2019) 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.
- [204] C.E. Choong, S. Ibrahim, W.J. Basirun, Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen, *J. Colloid Interface Sci.* 541 (2019) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.071>.
- [205] M. Barczak, Amine-modified mesoporous silicas: Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 354–365. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.012>.
- [206] R. Panek, J. Madej, L. Bandura, G. Słowik, Recycling of waste solution after hydrothermal conversion of fly ash on a semi-technical scale for Zeolite synthesis, *Materials (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14061413>.
- [207] D.A. Hijazi, A. BiBi, M.A. Al-Ghouti, Sustainable waste utilization: Geopolymeric fly ash waste as an effective phenol adsorbent for environmental remediation, *Resour. Environ. Sustain.* 15 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2023.100142>.
- [208] A. Mlonka-Mędrala, K. Jagodzińska, T. Bujok, W. Kalawa, T. Han, K. Sztekler, W. Nowak, Ł. Mika, Waste-Derived carbon porous materials for enhanced performance in adsorption chillers: A Step toward a circular economy, *Appl. Therm. Eng.* 260 (2025) 124968. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2024.124968>.
- [209] P.F. Andrade, A.F. de Faria, D.S. da Silva, J.A. Bonacin, M. do C. Gonçalves, Structural and morphological investigations of β -cyclodextrin-coated silver nanoparticles., *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 118 (2014) 289–97. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.03.032>.
- [210] S. Krachumram, K.C. Chanapaththarapol, N. Kamonsutthipaijit, Synthesis and characterization of NaX-type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO₂ adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 310 (2021) 110632. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110632>.
- [211] M.K. Amin, J.S. Boateng, Surface Modification of Mobile Composition of Matter (MCM)-41 Type Silica Nanoparticles for Potential Oral Mucosa Vaccine Delivery, *J. Pharm. Sci.* 109 (2020) 2271–2283. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2020.03.021>.
- [212] A. Malik, U.P. Singh, Functionalized MCM-41 based recyclable catalyst (MCM-41@CP@PAL@Cu) for the epoxidation of alkenes using tert-BuOOH, *J. Porous Mater.* 30 (2023) 2011–2021. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01475-7>.
- [213] P. Gholamzadeh, G. Mohammadi Ziarani, A. Badiei, Immobilization of lipases onto the SBA-15 mesoporous silica, *Biocatal. Biotransformation*. 35 (2017) 131–

150. <https://doi.org/10.1080/10242422.2017.1308495>.
- [214] H. Issazadeh-Baltorki, A. Khoddami, Cyclodextrin-coated denim fabrics as novel carriers for ingredient deliveries to the skin., *Carbohydr. Polym.* 110 (2014) 513–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.008>.
- [215] F. Kayaci, Z. Aytac, T. Uyar, Surface modification of electrospun polyester nanofibers with cyclodextrin polymer for the removal of phenanthrene from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.041>.
- [216] C. Ding, W. Cheng, Z. Jin, Y. Sun, Plasma synthesis of β -cyclodextrin/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ composites as adsorbents for removal of UO_2^{2+} from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.* 207 (2015) 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.044>.
- [217] M.K. Król, P. Jeleń, The effect of heat treatment on the structure of zeolite a, *Materials (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14164642>.
- [218] Y. Yurekli, Determination of adsorption characteristics of synthetic NaX nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 378 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120743>.
- [219] D. Li, K. Chai, X. Yao, L. Zhou, K. Wu, Z. Huang, J. Yan, X. Qin, W. Wei, H. Ji, β -Cyclodextrin functionalized SBA-15 via amide linkage as a super adsorbent for rapid removal of methyl blue, *J. Colloid Interface Sci.* 583 (2021) 100–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.006>.
- [220] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [221] M.L. Cerrada, A. Bento, E. Pérez, V. Lorenzo, J.P. Lourenço, M.R. Ribeiro, Hybrid materials based on polyethylene and MCM-41 microparticles functionalized with silanes: Catalytic aspects of in situ polymerization, crystalline features and mechanical properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 232 (2016) 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.011>.
- [222] B. Muir, T. Bajda, Organically modified zeolites in petroleum compounds spill cleanup - Production, efficiency, utilization, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>.
- [223] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M.T. Silva, M. Ksibi, Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO_2/UV -LED system, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>.
- [224] A.D. Dwivedi, K. Gopal, R. Jain, Strengthening adsorption characteristics of non-steroidal anti-inflammatory drug onto microwave-assisted mesoporous material: Process design, mechanism and characterization, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1279–1288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.041>.

- [225] J.O. Otalvaro, M. Avena, M. Brigante, Adsorption of organic pollutants by amine functionalized mesoporous silica in aqueous solution. Effects of pH, ionic strength and some consequences of APTES stability, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103325>.
- [226] A.G.S. Prado, C. Airoidi, Adsorption and preconcentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a chemically modified silica gel surface, *Anal. Bioanal. Chem.* 371 (2001) 1028–1030. <https://doi.org/10.1007/S00216-001-1097-6>.
- [227] L. Samuelsen, R. Holm, C. Schönbeck, Cyclodextrin binding constants as a function of pH for compounds with multiple pKa values, *Int. J. Pharm.* 585 (2020) 119493. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119493>.
- [228] E. Gaidamauskas, E. Norkus, E. Butkus, D.C. Crans, G. Grinciene, Deprotonation of β -cyclodextrin in alkaline solutions, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.10.025>.
- [229] H. Jiang, S. Zhang, H. Sun, H. Chen, R. Wang, J. Guo, S. Jin, R. Bai, ^1H and ^{13}C NMR investigations of inclusion complexes between β -cyclodextrin and naphthalenediamines/phenol derivatives, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 59 (2007) 65–70. <https://doi.org/10.1007/s10847-007-9297-0>.
- [230] L.B. Carvalho, P.M.B. Chagas, T.R. Marques, A. Razafitianamaharavo, M. Pelletier, P. Nolis, C. Jaime, S.S. Thomasi, L.D.M.A. Pinto, Removal of the synthetic hormone methyltestosterone from aqueous solution using a β -cyclodextrin/silica composite, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103492. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103492>.
- [231] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A.G. Orfanos, I.D. Manariotis, T. Tatarchuk, L. Sellaoui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Mittal, A. Núñez-Delgado, Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review, *J. Environ. Manage.* 261 (2020) 110236. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110236>.
- [232] R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, P. Latifi, A. Ahmadi, M. Alizadeh, B. Ramavandi, Carbon nanotubes/ β -cyclodextrin/ MnFe_2O_4 as a magnetic nanocomposite powder for tetracycline antibiotic decontamination from different aqueous environments, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106344>.
- [233] J. Wang, B. Chen, Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102>.
- [234] B.B. Damaskin, O.A. Baturina, E. V Stenina, L.N. Sviridova, Coadsorption of ions and organic molecules, 2001. www.elsevier.com/locate/electacta.
- [235] N.N. Nyangiwe, C.N.M. Ouma, Adsorption and coadsorption of single and multiple natural organic matter on Ag (1 1 1) surface: A DFT-D study, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144609>.

- [236] R. Zhang, T. Leiviskä, Surface modification of pine bark with quaternary ammonium groups and its use for vanadium removal, *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123967. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123967>.
- [237] J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media, *Appl. Clay Sci.* 171 (2019) 29–37. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.02.002>.
- [238] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.* 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [239] H. Gogoi, R. Zhang, J. Matusik, T. Leiviskä, J. Rämö, J. Tanskanen, Vanadium removal by cationized sawdust produced through iodomethane quaternization of triethanolamine grafted raw material, *Chemosphere.* 278 (2021) 130445. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130445>.
- [240] J. Shin, Y.G. Lee, S.H. Lee, S. Kim, D. Ochir, Y. Park, J. Kim, K. Chon, Single and competitive adsorptions of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee grounds, *J. Hazard. Mater.* 400 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123102>.
- [241] N. Ninwiwek, P. Hongsawat, P. Punyapalakul, P. Prarat, Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 580 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123716>.
- [242] K.S.D. Premarathna, A.U. Rajapaksha, N. Adassoriya, B. Sarkar, N.M.S. Sirimuthu, A. Cooray, Y.S. Ok, M. Vithanage, Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media, *J. Environ. Manage.* 238 (2019) 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.069>.
- [243] Y. Guo, W. Huang, B. Chen, Y. Zhao, D. Liu, Y. Sun, B. Gong, Removal of tetracycline from aqueous solution by MCM-41-zeolite A loaded nano zero valent iron: Synthesis, characteristic, adsorption performance and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 339 (2017) 22–32. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.06.006>.
- [244] D. Nara, R. De Sousa, S. Insa, A.A. Mozeto, M. Petrovic, T.F. Chaves, P.S. Fadini, Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites, *ECSN.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.085>.
- [245] M. Turk Sekulic, N. Boskovic, A. Slavkovic, J. Garunovic, S. Kolakovic, S. Pap, Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms, *Process Saf. Environ. Prot.* 125 (2019) 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.
- [246] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Le Forestier, C. Le Milbeau, L. Monnin, R. Guégan, Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral, *RSC*

Adv. 6 (2016) 65257–65265. <https://doi.org/10.1039/c6ra10655b>.

- [247] A. Zaher, M. Taha, R.K. Mahmoud, Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide, *J. Mol. Liq.* 322 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114546>.
- [248] A. Maged, J. Iqbal, S. Kharbish, I.S. Ismael, A. Bhatnagar, Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121320>.
- [249] A. Gómez-Avilés, L. Sellaoui, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, J. Bedia, C. Belver, Simultaneous adsorption of acetaminophen, diclofenac and tetracycline by organo-sepiolite: Experiments and statistical physics modelling, *Chem. Eng. J.* 404 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126601>.
- [250] I.A. Lawal, M.M. Lawal, S.O. Akpotu, M.A. Azeez, P. Ndungu, B. Moodley, Theoretical and experimental adsorption studies of sulfamethoxazole and ketoprofen on synthesized ionic liquids modified CNTs, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 161 (2018) 542–552. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.019>.

SPIS TABEL

Tabela 1.1. Główne rodzaje antybiotyków	17
Tabela 1.2. Lista obserwacyjna substancji do celów monitorowania w całej Unii, stanowiąca załącznik do decyzji wykonawczej Komisji (UE) 2022/1307 [60]	22
Tabela 2.1. Pojemności sorpcyjne [mg/g] lub % usuwania [%] różnych adsorbentów względem wybranych farmaceutyków	48
Tabela 4.1. Warunki syntezy zeolitów NaX i NaA	54
Tabela 4.2. Podstawowe informacje o wybranych farmaceutykach.....	60
Tabela 5.1. Skład chemiczny (tlenkowy) materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES, NaA, NaA-CD, NaA-APTES.....	74
Tabela 5.2. Parametry teksturalne dla materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES, NaA, NaA-CD, NaA-APTES.....	78
Tabela 5.3. Skład pierwiastkowy materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES.....	84
Tabela 5.4. Parametry teksturalne dla materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES, SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES	88
Tabela 6.1. Parametry kinetyczne adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych.....	95
Tabela 6.2. Parametry procesu adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli izoterm.....	97
Tabela 6.3. Parametry kinetyczne adsorpcji tetracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych	108
Tabela 6.4. Parametry procesu adsorpcji teracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES,	111
Tabela 6.5. Parametry kinetyczne adsorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz wyniki dopasowania danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych	122

Tabela 6.6. Parametry procesu adsorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD, NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES, SBA-15-APTES oraz współczynniki dopasowania (R^2) otrzymane na podstawie modeli izoterm	125
Tabela 8.1. Skład ścieków z trzech ośrodków	139
Tabela 9.1. Pojemności sorpcyjne względem IBU, TC, SMX na różnych adsorbentach	154

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.1. Cykl życia produktów farmaceutycznych wraz z podmiotami.....	20
Rysunek 1.2. Ścieżki przedostawania się do środowiska farmaceutyków stosowanych w medycynie ludzkiej i weterynarii.....	21
Rysunek 2.1. Struktury ligandów powszechnie używanych do syntezy MOF-ów; BDC – kwas 1,4-benzenodikarboksylowy; BTC – kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy; BPy – 4,4'-bipirydyna; H3Imdc – kwas 4,5-imidazolodikarboksylowy; BPDC – kwas bifenyloodikarboksylowy; BPB – 1,4-bis(4'-pirazolyl)benzen [94]	38
Rysunek 2.2. Struktury zeolitów z grupy faujazytu (a) i Linde A (b) (https://www.iza-structure.org/databases/)	40
Rysunek 2.3. Struktury α , β i γ -cyklodekstryny (a) i 3-aminopropylotrietoksylanu (b)	42
Rysunek 2.4. Struktury uporządkowanych materiałów krzemionkowych [136].....	45
Rysunek 2.5. Schemat syntezy mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 [135].....	45
Rysunek 4.1. Plan badań.....	53
Rysunek 4.2. Schemat modyfikacji β -cyklodekstryną na przykładzie zeolitu NaX [128]	56
Rysunek 4.3. Schemat modyfikacji 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES) na przykładzie zeolitu NaA	56
Rysunek 4.4. Wzory strukturalne ibuprofenu, tetracykliny i sulfametoksazolu.....	60
Rysunek 5.1. Dyfraktogramy materiałów NaX, NaX-CD i NaX-APTES.....	70
Rysunek 5.2. Dyfraktogramy materiałów NaA, NaA-CD i NaA-APTES.....	70
Rysunek 5.3. Mikrofotografie SEM materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES w powiększeniach: 8000x i 16000x.....	72
Rysunek 5.4. Mikrofotografie SEM materiałów NaA, NaA-CD, NaA-APTES w powiększeniach: 8000x i 16000x.....	73
Rysunek 5.5. Widma FTIR materiałów NaX, NaX-CD i NaX-APTES.....	75
Rysunek 5.6. Widma FTIR materiałów NaA, NaA-CD i NaA-APTES.....	76
Rysunek 5.7. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów NaX, NaX-CD, NaX-APTES (a) i NaA, NaA-CD i NaA-APTES (b).....	77
Rysunek 5.8. Dyfraktogramy materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES80	
Rysunek 5.9. Dyfraktogramy materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES.....	80

Rysunek 5.10. Mikrofotografie SEM materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES w powiększeniach: 16000x i 30000x.....	82
Rysunek 5.11. Mikrofotografie SEM materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES w powiększeniach: 16000x i 30000x.....	83
Rysunek 5.12. Widma FTIR materiałów MCM-41, MCM-41-CD i MCM-41-APTES	85
Rysunek 5.13. Widma FTIR materiałów SBA-15, SBA-15-CD i SBA-15-APTES	86
Rysunek 5.14. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla materiałów MCM-41, MCM-41-CD, MCM-41-APTES (a) i SBA-15, SBA-15-CD, SBA-15-APTES (b)	87
Rysunek 6.1. Skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	90
Rysunek 6.2. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	92
Rysunek 6.3. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję ibuprofenu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	93
Rysunek 6.4. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych adsorpcji ibuprofenu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD	94
Rysunek 6.5. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji;	96
Rysunek 6.6. Skuteczność adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD po kolejnych cyklach regeneracji.....	98
Rysunek 6.7. Skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	99
Rysunek 6.8. Skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d).....	101
Rysunek 6.9. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	102

Rysunek 6.10. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania tetracykliny z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)	103
Rysunek 6.11. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję tetracykliny z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d).....	104
Rysunek 6.12. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję tetracykliny z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d).....	105
Rysunek 6.13. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych adsorpcji tetracykliny na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD	106
Rysunek 6.14. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji tetracykliny na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES	107
Rysunek 6.15. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji.....	109
Rysunek 6.16. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji ibuprofenu na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji	110
Rysunek 6.17. Skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-CD, SBA-CD po kolejnych cyklach regeneracji	112
Rysunek 6.18. Skuteczność adsorpcji tetracykliny na materiale NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES po kolejnych cyklach regeneracji.....	112
Rysunek 6.19. Skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d)	113
Rysunek 6.20. Skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od pH dla materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d).....	115
Rysunek 6.21. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d).....	116

Rysunek 6.22. Pojemność sorpcyjna oraz skuteczność usuwania sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego w zależności od dawki materiału NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d)	117
Rysunek 6.23. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d).....	118
Rysunek 6.24. Wpływ czasu kontaktu na adsorpcję sulfametoksazolu z roztworu monoskładnikowego na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d).....	119
Rysunek 6.25. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-CD, NaA-CD, MCM-41-CD, SBA-15-CD	120
Rysunek 6.26. Liniowe zależności pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (a), pseudo-drugiego rzędu (PSO) (b) i Elovicha (c) dla danych kinetycznych sorpcji sulfametoksazolu na materiałach NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES	121
Rysunek 6.27. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-CD (a), NaA-CD (b), MCM-41-CD (c), SBA-15-CD (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji.....	123
Rysunek 6.28. Porównanie danych eksperymentalnych adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-APTES (a), NaA-APTES (b), MCM-41-APTES (c), SBA-15-APTES (d) z teoretycznymi izotermami adsorpcji	124
Rysunek 6.29. Skuteczność adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-CD, NaA-CD, MCM-CD, SBA-CD po kolejnych cyklach regeneracji	126
Rysunek 6.30. Skuteczność adsorpcji sulfametoksazolu na materiale NaX-APTES, NaA-APTES, MCM-41-APTES i SBA-15-APTES po kolejnych cyklach regeneracji.....	126
Rysunek 7.1. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaX-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	129
Rysunek 7.2. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaA-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	131
Rysunek 7.3. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale MCM-41-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	132

Rysunek 7.4. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale SBA-15-CD przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	133
Rysunek 7.5. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaX-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	134
Rysunek 7.6. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale NaA-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	135
Rysunek 7.7. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale MCM-41-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	136
Rysunek 7.8. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na materiale SBA-15-APTES przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	137
Rysunek 7.9. Wpływ stężenia początkowego na adsorpcję IBU, SMX i TC na MK przy pH 6,5 (a) i 9 (b) oraz porównanie % usuwania w zależności od stężenia początkowego przy pH 6,5 (c) i 9 (d)	138
Rysunek 8.1. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 1 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK	140
Rysunek 8.2. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 2 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK	140
Rysunek 8.3. Skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieku z ośrodka nr 3 na materiałach MCM-41-CD, SBA-15-CD, MK	140