



MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

vol. 147

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR W INŻYNIERII ŚRODOWISKA



**ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

Sylwia Pasieczna-Patkowska

ISBN 978-83-63714-46-8

Lublin 2019

POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA

MONOGRAFIE
Vol. 147

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Sylwia Pasieczna-Patkowska

LUBLIN 2019

Recenzenci wydawniczy:

prof. dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
prof. dr hab. Lucjan Pawłowski, Politechnika Lubelska

Komitet redakcyjny:

prof. Lucjan Pawłowski – Redaktor Naczelny

prof. Anna Anielak

prof. Kazimierz Banasik

prof. January Bień

prof. Ryszard Błażejowski

prof. Michał Bodzek

dr hab. inż. Marcin Chodak

prof. Wojciech Dąbrowski

prof. Marzenna Dudzińska

prof. Marek Gromiec

dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz

prof. Janusz Jeżowiecki

prof. Katarzyna Juda-Rezler

prof. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz,

dr hab. inż. Piotr Koszelnik

prof. Mirosław Krzemieniewski

prof. Izabela Majchrzak-Kucęba

prof. Marian Kwietniewski

prof. Tadeusz Kuczyński

prof. Marian Mazur

prof. Korneliusz Miłsch

dr hab. inż. Maciej Mrowiec

prof. Hanna Obarska-Pempkowiak

prof. Artur Pawłowski

dr hab. inż. Bernard Quant

prof. Czesława Rosik-Dulewska

prof. Jadwiga Rotnicka

prof. Marek Sozański

prof. Joanna Surmacz-Górska

prof. Krzysztof Szamałek

dr inż. Krystian Szczepański

mgr Andrzej Szweda-Lewandowski

prof. Kazimierz Szymański

prof. Maria Wacławek

prof. Józefa Wiater

prof. Tomasz Winnicki

prof. Krzysztof Wojdyga

mgr Krzysztof Zaręba

prof. Mirosław Żukowski

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN

ISBN: 978-83-63714-46-8

druk:

Perfekta info Paweł Markisz, tel. 81 46 10 229

20-280 Lublin, ul. Doświadczalna 48

www.perfekta.info.pl

Spis treści

WYKAZ WYBRANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	5
1. Wprowadzenie	7
2. Cel i zakres pracy	11
3. Spektroskopia w podczerwieni	13
4. Techniki spektroskopii w podczerwieni.....	16
4.1. Spektroskopia transmisyjna (TS).....	17
4.2. Spektroskopia osłabianego całkowitego odbicia (ATR).....	17
4.3. Spektroskopia rozproszonego odbicia (DRS).....	19
4.4. Spektroskopia fotoakustyczna PAS	19
5. Metodyka badań	22
6. Wpływ kawitacji na rozkład materii organicznej - badania FT-IR/PAS	25
6.1. Kawitacja starych odcieków ze składowiska odpadów	28
6.2. Kawitacja młota browarnianego rozcieńczonego ściekami komunalnymi	31
6.3. Kawitacja młota browarnianego rozcieńczonego odciekami z ustabilizowanego składowiska odpadów	39
7. Wpływ współfermentacji na rozkład materii organicznej i jakość odpadów pofermentacyjnych - badania FT-IR/PAS.....	43
7.1. Współfermentacja osadów ściekowych i kawitowanych odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych	44
7.2. Współfermentacja kawitowanej mieszaniny młota browarnianego i odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów z osadami ściekowymi	51
8. Spektroskopia IR w monitorowaniu procesu otrzymywania biowęgla.....	55
8.1. Dobór właściwej techniki IR do analizy biowęgla - porównanie technik PAS, ATR, DRS, TS.	60
8.2. Wpływ właściwości osadów ściekowych na charakterystykę otrzymanych z nich biowęgla – badania FT-IR/PAS.....	70
8.3. Zastosowanie spektroskopii FT-IR/PAS do badania nanocząstek biowęgla uzyskanych z różnych surowców.....	80
9. Wpływ modyfikacji katalizatorów tlenkowych na ich aktywność w reakcjach usuwania trwałych zanieczyszczeń z wód – badania FT-IR/PAS.....	87
9.1. Fotokatalizatory TiO_2/Al_2O_3 domieszkowane kobaltem i wanadem	91
9.2. Fotokatalizatory $TiO_2/SBA-15$	97
10. Rozkład komercyjnych opakowań polietylenowych w różnych rodzajach gleb – badania FT-IR/PAS.....	103
11. Wnioski	112
Bibliografia.....	114

WYKAZ WYBRANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AAS	(<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>) – absorpcyjna spektrometria atomowa
AOPs	(<i>Advanced Oxidation Processes, AOPs</i>) – procesy zaawansowanego utleniania
ATR	(<i>attenuated total reflection</i>) – całkowite wewnętrzne odbicie
BI	(<i>biodegradability index</i>) indeks biodegradowalności, stosunek BZT ₅ /ChZT
BZT ₅	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen w ciągu 5 dni
BSG	(<i>brewers spent grains</i>) – młóto browarniane
CB	(<i>conduction band</i>) – pasmo przewodnictwa
CEC	(<i>cation exchange capacity</i>) – pojemność wymiany kationów
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CL	(<i>cavitated leachate</i>) – odciek kawitowany
C/N	proporcja węgla organicznego (C) do azotu ogólnego (N)
DIM	(<i>double impregnation method</i>) – metoda podwójnej impregnacji
DRIFTS	(<i>diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy</i>) – spektroskopia rozproszonego odbicia w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera
DRS	(<i>diffuse reflection spectroscopy</i>) – spektroskopia rozproszonego odbicia
DTG	(<i>derivative thermogravimetric</i>) – termogravimetryczna krzywa różniczkowa
DTGS	(<i>Deuterated TriGlycine Sulphate</i>) – deuterowany siarczan trójglicyny (detektor)
EC	(<i>electrical conductivity</i>) – przewodnictwo elektryczne
EDTA	sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego
FT-IR	(<i>Fourier transform infrared</i>) – spektroskopia w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera
FT-IR/PAS	(<i>Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy</i>) – spektroskopia fotoakustyczna w zakresie podczerwieni z transformatą Fouriera
FIR	(<i>far infrared</i>) – daleka podczerwień
HRT	(<i>hydraulic retention time</i>) – hydrauliczny czas zatrzymania
ICP	(<i>Inductively Coupled Plasma</i>) – plazma wzbudzana indukcyjnie
IR	(<i>infrared</i>) – podczerwień
LDPE	(<i>Low Density PolyEthylene</i>) - polietylen o małej gęstości
MCM	(<i>Mobil Composition of Matter</i> lub <i>Mesoporous Crystalline Material</i>) – grupa materiałów mezoporowatych o uporządkowanej strukturze
MCT	(<i>mercury-cadmium-telluride</i>) – detektor Hg-Cd-Te
MIR	(<i>mid infrared</i>) – środkowa podczerwień
MS	(<i>mass spectrometry</i>) – spektrometria mas
m/z	stosunek masy do ładunku elektrycznego danego jonu (spektrometria mas)
NIR	(<i>near infrared</i>) – bliska podczerwień

PA, PAS	(<i>photoacoustic spectroscopy</i>) – spektroskopia fotoakustyczna
PE	polietylen
PZC	(<i>point of zero charge</i>) – punkt ładunku zerowego
SEM	(<i>scanning electron microscopy</i>) skaningowa mikroskopia elektronowa
SBA	(<i>Santa Barbara Amorphous</i>) grupa materiałów mezoporowatych o uporządkowanej strukturze
S _{BET}	powierzchnia właściwa wyznaczona z izotermy adsorpcji BET
s/n	(<i>signal to noise ratio</i>) – stosunek sygnał/szum
SS	(<i>sewage sludge</i>) – osad ściekowy
TGA, TG	(<i>thermogravimetric analysis</i>) – analiza termogravimetryczna
TG-MS/FT-IR	– technika sprzężona (termogravimetria ze spektrometrią mas i spektroskopią fourierowską w zakresie podczerwieni)
TTIP	(<i>Titanium TetraIsoPropoxide</i>) – tetraizopropanolanu tytanu
TOC	(<i>total organic carbon</i>) – całkowity węgiel organiczny
TS	(<i>transmission spectroscopy</i>) – spektroskopia transmisyjna
UV-Vis	(<i>ultraviolet-visible</i>) – zakres ultrafiolet/światło widzialne
VB	(<i>valence band</i>) – pasmo walencyjne
XRD	(<i>X-ray diffraction</i>) – dyfraktometria rentgenowska
XRF	(<i>X-ray fluorescence</i>) – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz większy nacisk kładzie się na działania zmierzające do zmniejszenia ryzyka wystąpienia szkód w środowisku. Jest to związane zarówno z zapobieganiem ich powstawaniu, jak też z naprawą szkód już powstałych, a związanych z rozwojem wielu gałęzi gospodarki, budownictwa, przemysłu i rolnictwa. Inżynieria środowiska jest jedną z dyscyplin nauk technicznych, która obejmuje swym zakresem przedsięwzięcia dążące do zachowania środowiska przyrodniczego w stanie równowagi oraz zachowania jego możliwości do samoregeneracji i samooczyszczania, a w przypadku dewastacji środowiska – zmierzające do przywrócenia tej równowagi. Zastosowanie działań naprawczych, czyli *de facto* odpowiednich metod inżynierskich, wymaga wykorzystania dostępnych technik analitycznych do diagnozowania trudności i rozwiązywania problemów technologicznych. Co więcej, wnikliwa ocena poszczególnych etapów procesu technologicznego nie jest możliwa bez zastosowania technik analitycznych, pozwalających wyjaśnić mechanizmy przemian.

Szczególną zaletą stosowania technik analitycznych w inżynierii środowiska jest możliwość wykorzystania ich do badania układów heterogenicznych, złożonych, w których występują oddziaływania synergistyczne lub antagonistyczne. Zróżnicowanie efektów procesu w zależności od rodzaju substratów, ich ilości lub warunków operacyjnych stwarza bowiem duże problemy analityczne. Ta trudność może być jednak walorem, gdyż istnieje możliwość przeniesienia metod analitycznych, które są stosowane w układach typowo homogenicznych, łatwiejszych do oceny, na dużo trudniejszy grunt układów heterogenicznych, czyli rzeczywistych. Poznanie mechanizmów przemian jest kluczem do prawidłowej ochrony, racjonalnego gospodarowania i kształtowania zewnętrznego środowiska przyrodniczego, oraz tworzenia środowiska wewnętrznego dla potrzeb ludzi i technologii.

Spektroskopia w podczerwieni jest niezwykle ważną techniką wykorzystywaną w inżynierii środowiska. Pierwsze zastosowania podczerwieni dotyczyły analizy atmosfery. Podstawowa zasada i metody spektroskopii FT-IR w atmosferze zostały przedstawione przez Bacsika i in. (2004, 2007a, 2007b). Ta sama grupa badaczy opublikowała artykuł przeglądowy dotyczący najbardziej znaczących i najczęstszych zastosowań spektroskopii FT-IR w badaniach atmosfery (Bacsik i in., 2005). Autorzy przedstawili podstawową literaturę z zakresu specjalnych zastosowań środowiskowych spektroskopii FT-IR, takich jak: analiza gazów pochodzących z elektrowni, zakładów petrochemicznych i gazowych, gazów wytwarzanych w różnego rodzaju płomieniach, dymu papierosowego, a także: utylizacji odpadów, agroinżynierii i przemysłu oraz spalania biomasy (Bacsic i in., 2007b).

Spektroskopia IR jest doskonałym narzędziem do monitorowania zanieczyszczeń w środowisku, gdyż pozwala na ich pomiar w czasie rzeczywistym (Esler i in., 2000). Można ją wykorzystać m.in. do wykrywania emisji węglowodorów i innych gazów z silników turbinowych (Arrigone i Hilton, 2005; Jalbert i Markham, 2004), do analizy biogazu ze składowisk odpadów (Becidan i in., 2006) oraz gazów powstających podczas pirolizy biomasy (Becidan i in., 2007). Coraz częściej znajduje również zastosowanie w analizie cieczy, np. analizie ciekłych składników zawartych w odpadach organicznych (Iocoli i in., 2019) lub w biomasie (Werle i in., 2017), jednak nie wszystkie techniki IR okazują się odpowiednie do tego celu – uwodnienie prób przeszkadza zarówno przy samym pomiarze, jak i stwarza problemy przy późniejszej interpretacji widm.

Najwięcej zastosowań spektroskopii IR znajduje w analizie substancji stałych. Jest bowiem bezpośrednim, szybkim i nieinwazyjnym spektroskopowym analitycznym narzędziem do badania struktury molekularnej różnych rodzajów próbek stałych. Pozwala powiązać efektywność rozkładu związków chemicznych bądź ich mieszanin, z zastosowanymi warunkami degradacji. Pomaga poznać mechanizmy przemian w zależności od czasu prowadzenia procesu, temperatury, stężenia substratów oraz innych parametrów lub warunków procesowych, co jest kluczowe w inżynierii środowiska. Ważne jest bowiem stosowanie rozwiązań technologicznych zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju, przy akceptowalnym poziomie kosztów i ograniczeniu negatywnego oddziaływania na środowisko.

Spektroskopia w podczerwieni znalazła zastosowanie w badaniach nad usuwaniem metali ciężkich i związków organicznych ze ścieków przy użyciu różnych materiałów naturalnych i syntetycznych (Cheng i in., 2012; Chen i Wang, 2012; Xu i in., 2012, Ma i in., 2012; Hasan i in. 2019; Zhang i in., 2019). Ważna rola spektroskopii FT-IR w takich badaniach jest związana bądź z charakterystyką sorbentów i sorbentów modyfikowanych chemicznie, bądź z ustalaniem mechanizmów procesu sorpcji. Spektroskopia IR jest również ważnym narzędziem do badania biologicznej degradacji zanieczyszczeń, bowiem różne drogi biodegradacji prowadzą do różnych produktów. Huang i in. (2006) zastosowali tą metodę analityczną w celu szybkiej analizy produktów biotransformacji. Spektroskopia może być również użyta przy badaniu procesów kompostowania. Jest w tym przypadku szybką i dostarczającą wielu informacji metodą, stosowaną do rutynowej kontroli procesów i zastępującą inne czasochłonne oraz kosztochłonne metody (Grube i in. 2006; Arumugam i in., 2018; Tan i in., 2018). Może również zostać wykorzystana do oceny stanu zanieczyszczenia gleb, np. węglowodorami (Gajec i in., 2016).

Głównym kierunkiem wykorzystania spektroskopii IR w gospodarce odpadami jest gromadzenie informacji na temat przemian materii organicznej na różnych

etapach składowania, czyli monitorowanie rekultywacji składowisk odpadów (Smidt i in., 2002; Smidt i Meissl, 2007).

Ostatnio coraz większą uwagę przywiązuje się do obecności w środowisku tzw. mikroplastików (Silva i in., 2018). Są to cząstki plastiku o średnicy nie większej niż 5 mm. Pochodzą one np. ze środków czystości, kosmetyków, tkanin czy nawet leków i są tam umieszczane celowo (np. w peelingach do ciała) i wtedy określa się je mianem mikroplastików pierwotnych (ang. *primary microplastics*). Jednak mogą one pochodzić z rozkładu opakowań, do których producenci, zapewne w dobrej wierze, dodawali przez lata prodegradanty w celu ułatwienia ich późniejszej biodegradacji (mikroplastiki wtórne, ang. *secondary microplastics*). Torby wytworzone z plastików z dodatkiem przyspieszającym degradację ulegają wprawdzie chemicznym przemianom, ale stwarzają inne niebezpieczeństwa dla środowiska: nie nadają się do recyklingu materiałowego (ze względu na dodatki) i nie rozkładają się często w taki sposób i w takim czasie, jaki deklarują producenci. Dodatek degradujący może mieć znaczenie przy wyrzuceniu toreb handlowych bezpośrednio do środowiska, gdyż materiał torby ulegnie szybciej rozkładowi niż podobna torba z tworzywa sztucznego bez dodatków. Jednak w ten sposób zachęca się konsumentów do wyrzucania toreb gdziekolwiek. Zaprzecza to zasadom prawidłowej edukacji ekologicznej w zakresie postępowania z odpadami. W ciągu kilkunastu miesięcy, torba staje się krucha i ulega rozpadowi na drobnutkie kawałki. Opakowanie rozpada się, gdyż fragmentacji ulega polimer, który pozostaje w środowisku w formie mikroplastiku. Powstały w ten sposób pył osadza się np. na powierzchni wody i uniemożliwia rydom oraz roślinom oddychanie, bądź jest spożywany przez organizmy morskie. Mikroplastiki są wykrywane w wodach na całym świecie, a spektroskopia IR jest stosowana w celu identyfikacji ich składu (Tagg i in., 2015; Käßpler i in., 2016; Wessel i in., 2016; Avio i in., 2017; Teng i in., 2019; Morgana i in., 2018, Murell i in., 2018).

Spektroskopia w podczerwieni znalazła również zastosowanie w badaniach:

- biowęgeli (Kończak i in., 2019; Lu i in., 2013; Méndez i in., 2013; Duku i in., 2011; Kambo i Dutta, 2015; Ahmad i in., 2012; Ahmad i in., 2014; Demirbas, 2004; Gascó i in., 2005; Novak i in., 2009; Oleszczuk i in., 2014),
- procesów fermentacji i współfermentacji osadów ściekowych z różnymi kosubstratami (Montusiewicz i in., 2017; Montusiewicz i in., 2018),
- procesów zaawansowanego utleniania, m.in. kawitacji, hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odpadów (Bis i in., 2015, Montusiewicz i in., 2017),
- w katalizie (Pasiczna-Patkowska i in., 2010; Czech in., 2015; Olejnik i in., 2016).

Prezentowana praca dotyczy zastosowania spektroskopii w podczerwieni jako techniki umożliwiającej:

- wyjaśnienie mechanizmów transformacji materii organicznej podczas wstępnej obróbki odpadów metodą kawitacji hydrodynamicznej,
- ocenę zmian jakości odpadów pofermentacyjnych powstających jako produkt fermentacji mono- i wielosubstratowej,
- ocenę zmian składu biowęgla uzyskiwanych z różnych surowców,
- ocenę wpływu modyfikacji katalizatorów tlenkowych na ich aktywność w procesach fotokatalitycznego rozkładu związków trudnorozkładalnych,
- wyjaśnienie mechanizmów rozkładu tworzyw sztucznych w glebach o różnym użytkowaniu.

Przegląd literatury przedmiotu wykazał, że badania własne autorki w tym zakresie mają charakter nowatorski z uwagi na wielokierunkowe zastosowania spektroskopii w podczerwieni do analizy przemian materii organicznej w inżynierii środowiska.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest poszerzenie stanu wiedzy dotyczącej możliwości zastosowania spektroskopii IR do oceny mechanizmów przemian oraz zmian składu produktów uzyskiwanych w różnych procesach technologicznych przy zmiennych parametrach i warunkach operacyjnych. Niniejsza monografia stanowi podsumowanie kilkunastoletnich badań autorki nad zastosowaniem technik spektroskopii IR w inżynierii środowiska.

Prezentowane wyniki dotyczą mianowicie oceny:

- wpływu kawitacji hydrodynamicznej jako metody wstępnej obróbki odcieków na rozkład materii organicznej w odciekach z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych (o długim wieku);
- wpływu dodatku kawitowanych odcieków (ze składowisk odpadów komunalnych o długim wieku) na efektywność fermentacji osadów ściekowych i jakość odpadów pofermentacyjnych;
- wpływu kawitacji hydrodynamicznej na rozkład materii organicznej zawartej w mieszaninie młóta browarnianego i ścieków komunalnych;
- wpływu kawitacji hydrodynamicznej na rozkład materii organicznej zawartej w mieszaninie młóta browarnianego i odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych;
- efektywności współfermentacji osadów ściekowych i kawitowanej mieszaniny młóta browarnianego z odciekami z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych, w tym oceny jakości odpadów pofermentacyjnych.

Walorem badań zamieszczonych w niniejszej pracy jest próba oceny mechanizmów degradacji materii organicznej w heterogenicznych układach rzeczywistych, jedno-, dwu- i wieloskładnikowych. Analiza tych ostatnich jest trudna i wciąż brak jest doniesień literaturowych na temat rozkładu materii organicznej w układach rzeczywistych, większych niż dwuskładnikowe. Nowością tej części pracy jest zastosowanie spektroskopii IR w tym obszarze badań, szczególnie do oceny kawitacji hydrodynamicznej jako techniki wspomagającej rozkład związków trudnodegradowalnych.

Ponadto, w pracy przedstawiono wyniki prac dotyczących biowęgla, fotokatalizy oraz tworzyw sztucznych, mianowicie:

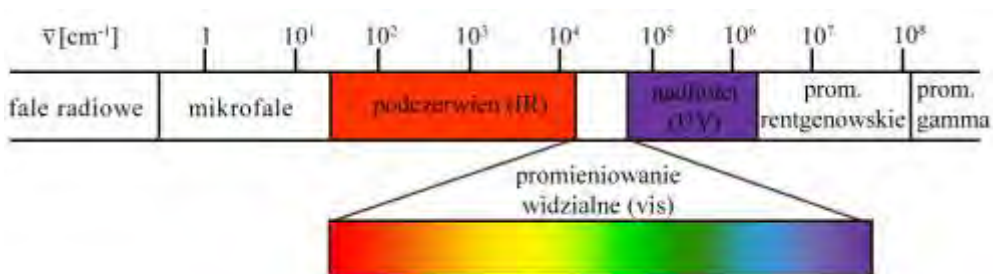
- doboru najlepszej techniki IR do badania biowęgla;
- wpływu właściwości osadów ściekowych na charakterystykę otrzymanego z nich biowęgla;

- scharakteryzowania i porównania grup funkcyjnych obecnych w biowęglach, otrzymanych z różnych surowców, w skali makro oraz ich nano-odpowiednikach;
- wpływu modyfikacji katalizatorów tlenkowych na ich aktywność w reakcjach usuwania trwałych zanieczyszczeń z wód;
- oceny procesu degradacji tworzyw sztucznych w glebie jako przykładu badań wpływu czynników środowiskowych na rozkład tworzyw sztucznych w odniesieniu do problemu obecności mikroplastików w środowisku.

3. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia jest to nauka o oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią (Kęcki, 1998). Promieniowanie elektromagnetyczne (rys. 1) można podzielić na różne obszary energetyczne, które odpowiadają różnym technikom spektroskopowym. Spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared*, IR) zajmuje się analizą widma w obszarze o liczbie falowej od 12500 do 10 cm⁻¹, który obejmuje trzy zakresy o granicach umownych:

- bliska podczerwień (ang. *near infrared*, NIR) 12500-4000 cm⁻¹,
- środkowa podczerwień (ang. *mid infrared*, MIR) 4000-400 cm⁻¹,
- daleka podczerwień (ang. *far infrared* FIR) 400-10 cm⁻¹.



Rys. 1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego

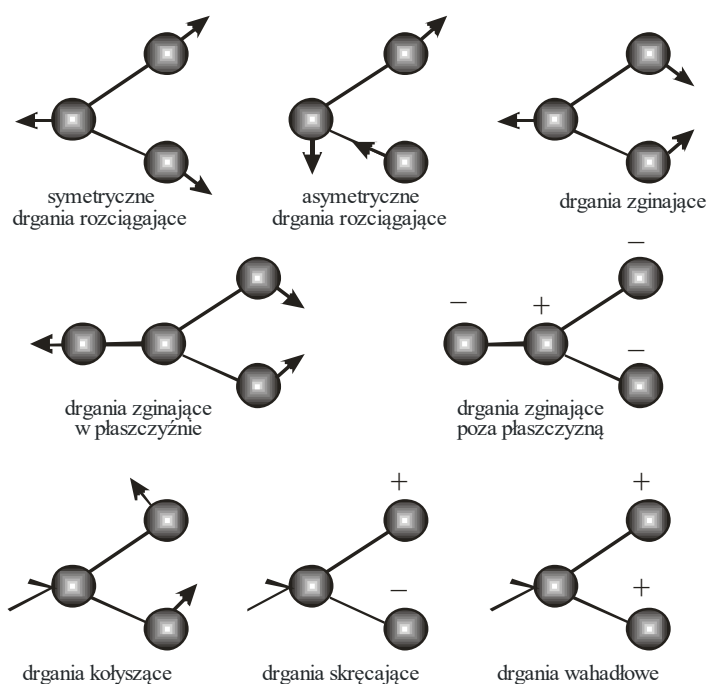
Obszarem widma najczęściej wykorzystywanym do celów analitycznych jest zakres środkowej podczerwieni. Przy pomocy spektroskopii IR można zidentyfikować, jakie grupy funkcyjne obecne są w analizowanym preparacie. Spektroskopia w podczerwieni pozwala na analizę zarówno struktury cząsteczek, jak i ich oddziaływania z otoczeniem.

Cząsteczki połączone wiązaniami chemicznymi znajdują się w ruchu drgającym wzdłuż tych wiązań, natomiast molekula jako całość obraca się. Gdy promieniowanie podczerwone (powszechnie nazywane ciepłym) o odpowiedniej częstotliwości pada na molekułę i jest przez nią absorbowane, zmianie ulegnie oscylacja i/lub rotacja atomów oraz cząsteczek. Drgania te obserwowane są w temperaturze wyższej od temperatury zera bezwzględnego. Warunkiem występowania zjawiska absorpcji jest zatem obecność wiązań chemicznych w cząsteczkach heteroatomowych. Absorpcja promieniowania przez molekuly jest selektywna, tzn. tylko promieniowanie o pewnych długościach fali jest absorbowane przez daną cząsteczkę. Zdolność do absorbowania promieniowania IR wykazują tylko te cząsteczki, które posiadają trwały moment dipolowy.

Elementy cząsteczek decydujące o głównych chemicznych właściwościach związków, zwane *grupami funkcyjnymi*, absorbują promieniowanie IR w tym samym zakresie liczb falowych, pomimo że wchodzi w skład różnych związków (Smith,

1996). Oznacza to, że istnieje wyraźny związek pomiędzy liczbą falową, przy której cząsteczka absorbuje promieniowanie podczerwone, a strukturą badanego materiału. Pozwala to na identyfikację badanej substancji na podstawie rozpoznania w widmie IR pasm odpowiadających grupom funkcyjnym wchodzącym w jej skład. To sprawia, że spektroskopia w podczerwieni jest użytecznym narzędziem w analizie chemicznej. Jest również jedną z najczęściej używanych analitycznych technik instrumentalnych w badaniu zarówno materiałów nieorganicznych, jak i związków organicznych.

Widmo IR składa się zasadniczo z dwóch typów drgań: symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających oraz drgań deformacyjnych działających prostopadłe do wiązania. Wymienione rodzaje drgań dla cząsteczek nieliniowych przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Rodzaje drgań w cząsteczkach (+ i – oznaczają odpowiednio drgania ponad i pod płaszczyzną)

Szczególnie szybki rozwój spektroskopii IR nastąpił w momencie zastosowania spektrometrów jednowiązkowych (zamiast dotychczas używanych dwuwiązkowych) z interferometrem Michelsona (Stuart i in., 1996). Idea interferometru Michelsona została opracowana pod koniec XIX wieku, jednakże dopiero na początku lat 60-tych XX wieku zastosowanie m.in. szybkiej transformaty Fouriera, wynalazek i miniaturyzacja lasera oraz rozwój mikrokomputerów, umożliwiły jego praktyczne wykorzystanie. Obecnie większość spektrometrów IR pracuje w opcji FT-IR

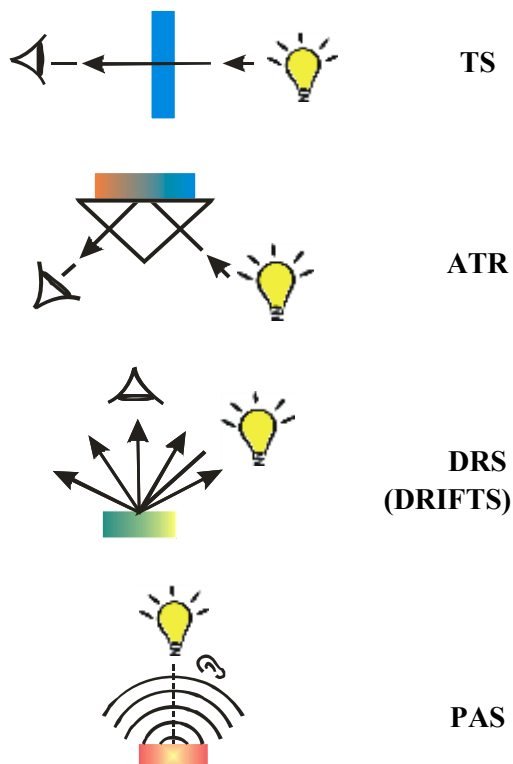
(ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Spektrometry FT-IR pozwalają otrzymać widmo w czasie około 3600 razy krótszym niż przy użyciu tradycyjnych spektrometrów dwuwiązkowych (Peri, 1984).

Metody spektroskopii optycznej, a szczególnie spektroskopii w zakresie podczerwieni, należą do ważniejszych i najczęściej stosowanych metod eksperymentalnych. Pozwalają one na badanie właściwości fizycznych materii oraz interpretację wyników w powiązaniu z jej strukturą oraz budową chemiczną. Obserwowane zmiany związane są ze zdolnością materii do pochłaniania (*absorpcji*), przepuszczania (*transmisji*), emisji lub odbijania promieniowania IR.

W ostatnich dziesięcioleciach spektroskopia IR nabrała ogromnego znaczenia i jest powszechnie stosowana do analizy materiałów. Ponieważ dostarcza informacji zarówno jakościowej jak i ilościowej, umożliwia obliczenie szeregu stałych fizycznych i pozwala na ustalenie struktury związków chemicznych, przez co jest cenna w wielu dziedzinach. Ze względu na możliwość wykorzystania jej do obserwowania przemian materii organicznej, spektroskopia IR jest niezwykle pożądanym narzędziem oceny mechanizmów przemian w inżynierii środowiska.

4. Techniki spektroskopii w podczerwieni

Wśród stosowanych technik spektroskopii IR do najczęściej używanych należą: technika transmisyjna (ang. *transmission spectroscopy*, TS), spektroskopia osłabianego całkowitego odbicia (ang. *attenuated total reflection*, ATR), spektroskopia rozproszonego odbicia (ang. *diffuse reflection spectroscopy*, DRS lub *diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) oraz spektroskopia fotoakustyczna (ang. *photoacoustic spectroscopy*, PAS) (rys. 3).



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie sposobów pomiaru za pomocą różnych technik spektroskopowych

Każda z technik spektroskopowych przeznaczona jest do badania różnych typów materiałów i ma swoje zalety oraz wady, zaś jakość widma zależy m.in. od odpowiedniego doboru techniki, źródła światła, detektora itp. Niezwykle ważne jest zatem określenie przydatności i dostosowanie metody analizy do konkretnego przypadku.

4.1. Spektroskopia transmisyjna (TS)

Spektroskopia transmisyjna to jedna z najstarszych i najbardziej podstawowych metod IR. Ze względu na swoją prostotę i zalety, należy także do technik najczęściej stosowanych. Otrzymywane widmo jest wykresem intensywności absorpcji A lub procentu transmisji $\%T$ w funkcji długości fali λ lub, częściej, liczby falowej $\bar{\nu}$ (Kęcki, 1998). Podstawą pomiarów ilościowych jest prawo Lamberta–Beera, które jest słuszne, gdy wiązka padającego światła jest monochromatyczna (Mirabella, 1998).

Technika transmisyjna jest jedną z najczęściej stosowanych technik spektroskopii IR. Jednak jedną z jej głównych wad jest konieczność sporządzania pastylek z mieszaniny badanego materiału i związków przezroczystych dla promieniowania IR w stosowanym zakresie widmowym, pełniących zarazem rolę matrycy. Są to głównie halogenki metali pierwszej grupy układu okresowego. Najczęściej stosowanym związkiem jest bromek potasu, który jest przezroczysty dla promieniowania IR do około 400 cm^{-1} . Analiza materiałów nieprzezroczystych, materiałów pochodzenia roślinnego o specyficznej strukturze czy materiałów węglowych za pomocą spektroskopii transmisyjnej IR jest niezwykle trudna ze względu na to, że takie materiały, będąc optycznie nieprzezroczyste, zazwyczaj w dużym stopniu absorbują padające promieniowanie IR. Przygotowanie próbek do analizy poprzez mielenie i rozcieńczanie bromkiem potasu może spowodować zniszczenie ich struktury. Ponadto, bromek potasu jest związkiem higroskopijnym, w związku z tym przygotowana pastylka z badanym materiałem może zawierać pewne ilości wody, a próba usunięcia wody z już przygotowanych pastylek może wprowadzić zmiany chemiczne w przygotowanej próbce. Zaadsorbowana woda jest widoczna w widmie IR przy ~ 3500 i $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, a pasma te są na tyle intensywne, że mogą pokrywać się z pasmami pochodzącymi od próbki. Jest to szczególnie istotne w przypadku próbek, których przedmiotem badań są grupy hydroksylowe. Z tego powodu analizę takich materiałów przeprowadza się głównie za pomocą technik ATR, DRS i PAS.

4.2. Spektroskopia osłabianego całkowitego odbicia (ATR)

Technika ATR umożliwia badanie próbek stałych o gładkiej, płaskiej powierzchni oraz cieczy o dużej gęstości i lepkości. Jest to uniwersalna, nieniszcząca technika pozwalająca na badanie próbek silnie absorbujących promieniowanie IR, których analiza przy użyciu zwykłej techniki transmisyjnej nie byłaby możliwa.

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania na granicy faz. Następuje to w momencie, gdy promieniowanie pada na granicę faz od strony substancji o większej gęstości optycznej pod kątem większym od tzw. kąta granicznego Θ_c (Harrick, 1979). Gdy promieniowanie przechodzące przez kryształ o dużym współczynniku załamania pada na płaską granicę ośrodków,

gdzie drugi ośrodek ma znacznie niższy współczynnik załamania i gdy kąt padania jest większy od kąta krytycznego, wówczas promieniowanie zostaje odbite od granicy ośrodków bez strat energii (rys. 3). Nawet gdy ma miejsce całkowite odbicie, promieniowanie przebędzie bardzo krótką drogę poza kryształem. Badany preparat umieszcza się na pryzmacie o współczynniku załamania światła większym niż współczynnik załamania światła dla próbki. Pryzmatami są zwykle KRS-5 (bromojodek talu), selenek cynku (ZnSe), siarczek cynku (ZnS), krzem (Si), german (Ge) lub diament. Właściwości tych pryzmatów zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Właściwości kryształów stosowanych jako pryzmaty w technice ATR

(https://www.piketech.com/files/user-manuals/HATR_Manual.pdf)

Kryształ	Obszar widmowy (cm ⁻¹)	Współczynnik załamania światła	Głębokość penetracji przy kącie padania 45°, 1000 cm ⁻¹ (μm)	Twardość (wg. Knoop)
KRS-5	17900-400	2.61	1.73	40
ZnSe	20000-500	2.43	1.66	130
ZnS	22000-750	2.25	1.54	355
Ge	5000-600	4.01	0.65	550
Si	10000-100	3.42	0.81	11150
diament	45000-10	2.40	1.66	9000

Głębokość penetracji promieni IR w badanym materiale zależy od współczynnika załamania światła na granicy próbka/kryształ, a więc od materiału z którego wykonany jest kryształ, kąta padania oraz długości fali promieniowania podczerwonego. W widmach ATR widoczne są względne przesunięcia w intensywności pasm (pasma przy niskich liczbach falowych są intensywniejsze niż przy wysokich liczbach falowych), jednak można to względnie łatwo skorygować matematycznie (tzw. korekcja ATR). Trudniejszym problemem jest przesunięcie w częstościach drgań, co skutkuje przesunięciem maksimum piku. Może to prowadzić do niejednoznacznej interpretacji widma wykonanego techniką ATR. Dodatkowo, ze względu na sposób wykonania pomiaru, istnieją trudności w zapewnieniu dobrego kontaktu między próbką a kryształem refrakcyjnym, co może prowadzić do nieścisłości w otrzymanych wynikach (Chia i in., 2012). Kolejną trudnością są tzw. ujemne piki w widmach ATR (Cao i Harris, 2010), zwłaszcza w zakresie 3800-2400 cm⁻¹, co w konsekwencji przeszkadza w interpretacji widm ATR. Pojawianie się pików ujemnych jest najczęściej spowodowane zanieczyszczeniem kryształu ATR, obecnością wilgoci, ditlenku węgla lub pozostałością rozpuszczalnika (gdy widmo jest rejestrowane natychmiast po oczyszczeniu kryształu ATR np. acetonem, eterem naftowym, alkoholami). Warunkiem stosowalności techniki jest również zapewnienie możliwie dobrego kontaktu pomiędzy powierzchnią odbijającą a próbką.

4.3. Spektroskopia rozproszonego odbicia (DRS)

Metoda DRS (lub DRIFTS) wykorzystywana jest do rejestracji widm substancji w postaci proszku oraz powierzchni chropowatych. Polega ona na wykorzystaniu zjawiska rozpraszania promieniowania (rys. 3). Tą metodą można otrzymać widma substancji o wysokich współczynnikach absorpcji i silnych własnościach rozpraszających promieniowanie. Rozproszenie zachodzi na skutek odbicia wiązki światła w różnych kierunkach od nieregularnej powierzchni. Światło rozproszone jest pozbawione części energii na skutek absorpcji przez elementy powierzchni podczas odbicia.

Widmo techniką DRS otrzymuje się w wyniku zebrania przez układ optyczny promieniowania rozproszonego na próbce. Jednak nie całe promieniowanie, które pada na próbkę ulega rozproszonemu odbiciu. W tej technice wykorzystuje się tylko 4-10% promieniowania padającego (Zięba-Palus, 1998). Reszta powodująca zaburzenia intensywności pasm ulega absorpcji oraz zewnętrznemu i wewnętrznemu odbiciu na próbce. Zniekształcenia takie można zredukować poprzez zastosowanie mniejszej ilości materiału analitycznego. Na parametry otrzymanych widm wpływ mają: rozmiar ziaren preparatu, kąt padania, a także wielkość sfery obejmującej promieniowanie rozproszone (Handke, 1998). Dlatego też ta metoda jest użyteczna w przypadku, gdy nieistotne są szczegóły mikrostruktury badanego materiału. Rozdrobnienie próbki niszczy jej morfologię i orientację.

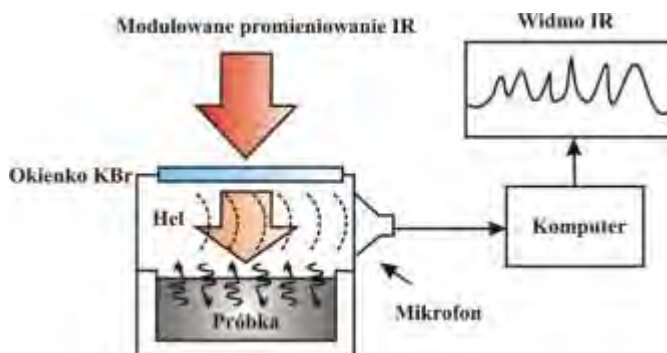
W widmach otrzymanych techniką DRS nie ma liniowej zależności między natężeniem światła odbitego (intensywność pasma), a stężeniem próbki, w przeciwieństwie do TS, w którym natężenie pasma jest wprost proporcjonalne do stężenia. W DRS wielkość cząstek, jednorodność próbki i gęstość upakowania sproszkowanych próbek mają znaczny wpływ na jakość widma IR. Współczynnik dyfuzji i intensywność odbicia promieniowania IR są silnie zależne od sposobu przygotowania próbki. W związku z tym widma tej samej próbki mogą wyglądać inaczej w różnych eksperymentach. Technika ta może być (i) nieniszcząca, gdy próbka jest badana bezpośrednio, bez wcześniejszego mielenia, jednak uzyskane w ten sposób widma mają niski stosunek sygnał/szum (s/n , ang. *signal-to-noise ratio*) lub (ii) niszcząca, gdy próbka jest utarta i wymieszana z KBr (kompresowanie w formie pastylki nie jest tu konieczne).

4.4. Spektroskopia fotoakustyczna PAS

Spektroskopia fotoakustyczna oparta jest na tak zwanym efekcie fotoakustycznym, polegającym na wytworzeniu fali akustycznej na powierzchni badanego materiału w wyniku zaabsorbowania przez niego modulowanego promieniowania elektromagnetycznego. Efekt fotoakustyczny zaobserwował po raz pierwszy Aleksander Graham Bell w 1880 roku, ale dopiero w latach 70-tych XX wieku powstała bardziej ogólna teoria sformułowana przez Rosencwaig'a i Gersho,

a teoretyczne i praktyczne aspekty tego zjawiska opisał Rosencwaig (Rosencwaig, 1980). Choć technika fotoakustyczna znana była od dawna, dopiero rozwój spektroskopii fourierowskiej pozwolił na jej rozkwit i zastosowanie między innymi w zakresie podczerwieni.

Wiązka modulowanego promieniowania elektromagnetycznego absorbowana jest przez próbkę umieszczoną w szczelnej komorze wypełnionej gazem (np. azot lub hel) i na skutek przemiany promieniowania elektromagnetycznego w ciepłe, powoduje jej ogrzewanie (Rosencwaig, 1980). Fala cieplna, dyfundując do otaczającego próbkę gazu, wytwarza fluktuacje, których częstotliwość jest zgodna z częstotliwością modulacyjną promieniowania i powoduje zmiany ciśnienia gazu, a tym samym powstawanie fali akustycznej, która jest rejestrowana przez czuły mikrofon. Wyniki mają postać widma, które przedstawia zależność intensywności sygnału akustycznego od długości fali (lub liczby falowej $\bar{\nu}$) wzbudzającej dany sygnał (rys. 4). Położenie pasm absorpcyjnych w widmie FT-IR/PAS jest identyczne jak w klasycznym widmie transmisyjnym. W przypadku spektroskopii fotoakustycznej czuły mikrofon umieszczony w komorze fotoakustycznej jest jednocześnie detektorem, który zastępuje detektor w spektrometrze.



Rys. 4. Schemat powstawania widma fotoakustycznego w zakresie podczerwieni (Ryczkowski i Pasieczna, 2003)

Główną zaletą spektroskopii fotoakustycznej jest fakt, że technika ta nie wymaga żadnego skomplikowanego przygotowania próbki. Jest to technika nieniszcząca, może być wykorzystana do analizy materiałów trudnych do homogenizacji lub tych, w których mogłyby nastąpić zmiany struktury lub składu chemicznego podczas ucierania z KBr (Michaelian, 2010). Badaniu można poddać nawet próbki o chropowatych powierzchniach i silnie rozpraszającym promieniowanie IR, ponieważ sygnał fotoakustyczny jest proporcjonalny do pochłoniętej energii, a nie jest odbijany, jak w przypadku technik odbiciowych (DRS). Metoda PAS ma jednak niski stosunek sygnał/szum (s/n), więc wymaga dłuższego gromadzenia danych niż przy użyciu innych trzech technik IR.

DRS, PAS i do pewnego stopnia ATR, są wolne od zakłóceń spowodowanych obecnością wody. PAS i ATR to tak zwane techniki powierzchniowe pozwalające odróżnić skład objętości próbki od składu jej powierzchni (Yang i Simms, 1995; Gomez-Serrano i in., 1999). W technikach PAS, ATR i DRS sygnał generowany jest z co najwyżej kilku mikrometrów od powierzchni próbki i dostarcza informacji o strukturze chemicznej powierzchni badanej próbki. Czułość powierzchniowa to $\sim 1 \mu\text{m}$ dla PAS, $\sim 10 \text{ \AA}$ dla DRS oraz monowarstwa dla ATR (Yarwood, 1993).

5. Metodyka badań

Metodyka badań została omówiona w skrócie, ponieważ większość metod opisano w cytowanych publikacjach. Dotyczy ona głównie pomiarów wykonanych za pomocą spektroskopii IR.

Przygotowanie próbek osadów ściekowych, odcieków i młóta browarnianego

Próbki materiału organicznego zawierającego wodę zostały przed badaniami FT-IR/PAS poddane sublimacji (zliofilizowane). Badanie próbek zawierających wodę za pomocą spektroskopii IR nie było możliwe ze względu na użytą technikę. Próbki zamrożono wstępnie (50 cm^3) w temperaturze -25°C , w zamrażarce laboratoryjnej, a następnie wysuszono w temperaturze -56°C w liofilizatorze Alfa 1-4.

Analiza TG-MS/FT-IR

Termiczną analizę zliofilizowanych próbek przeprowadzono w analizatorze STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Niemcy) w następujących warunkach operacyjnych: szybkość ogrzewania $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera helu ($50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$), zakres temperatur $30\text{--}950^\circ\text{C}$, masa próbki ok. 15 mg, czujnik termoelektryczny typu S (TG-DSC). Jako odniesienie użyto pustego tygiel Al_2O_3 . Gazowe produkty powstające podczas rozkładu materiałów analizowano za pomocą spektrometru FT-IR (Brucker, Niemcy) i spektrometru masowego QMS 403C Aëolos (Niemcy), sprzężonego on-line z aparatem STA. Dane QMS zostały zebrane w zakresie od 10 do 200 amu. Widma FT-IR rejestrowano w zakresie widmowym $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ i przy rozdzielczości 4 cm^{-1} . Interferogramy składały się z 16 skanów

Badania spektroskopowe

Osady ściekowe, odcieki i młóto browarniane

Widma FT-IR/PAS zliofilizowanych próbek rejestrowano z użyciem detektora fotoakustycznego MTEC Model 300. Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i prędkości zwierciadła 2,5 kHz. Interferogramy składały się z 1024 skanów. We wszystkich przypadkach zastosowanie większej liczby skanów nie spowodowało znaczącej poprawy jakości widm. Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma tła (widmo sadzy *MTEC carbon black standard*). Próbkę umieszczano w stalowym naczynku pomiarowym o średnicy 10 mm. Komorę pomiarową przepłukiwano helem przez ok. 5 minut (przepływ $10\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Objętość próbki wynosiła ok. $0,2\text{ cm}^3$. Wszystkie widma wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach.

Biowęgle

Widma transmisyjne (TS) i fotoakustyczne (PAS) badanych biowęgli rejestrowano z użyciem spektrometru Excalibur FT-IR 3000 MX firmy Bio-Rad. Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i prędkości zwierciadła $2,5\text{ kHz}$, z użyciem detektora DTGS.

Widma transmisyjne uzyskano dla preparatów przygotowanych techniką pastylkowania z matrycą KBr. Próbkę ($\sim 1\text{ mg}$) wymieszano i utarto w moździerz agatowym z 300 mg spektroskopowo czystego, suchego bromku potasu (suszenie w temp. 105°C , 48 h) na drobny proszek, a następnie sprasowano w celu uzyskania pastylki o grubości mniejszej niż 1 mm . Dane spektroskopowe rejestrowano w temperaturze pokojowej w powietrzu. Interferogramy składały się z 64 skanów. Widma PAS rejestrowano stosując detektor fotoakustyczny MTEC Model 300. Interferogramy składały się z 1024 skanów, co zapewniało dobry stosunek sygnał/szum (s/n). Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma tła (widmo sadzy *MTEC carbon black standard*). Próbkę umieszczano w stalowym naczynku pomiarowym o średnicy 10 mm . Komorę pomiarową przepłukiwano helem przez ok. 5 minut (przepływ $10\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Objętość próbki wynosiła ok. $0,2\text{ cm}^3$.

Widma DRS i ATR rejestrowano z użyciem spektrometru Nicolet 6700, w zakresie $3800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości 4 cm^{-1} , w temperaturze pokojowej. Widma DRS uzyskano za pomocą przystawki Praying Mantis (Harrick) i detektora MCT. Próbkę biowęgla umieszczano w metalowym pojemniku bez jej uprzedniego rozdrobnienia. Interferogramy składały się z 256 skanów. Widma ATR rejestrowano przy użyciu przystawki Meridian Diamond ATR (Harrick). Próbki biowęgla umieszczano bezpośrednio na kryształach diamentu, a dobry kontakt z powierzchnią kryształu (diament) zapewniono dzięki odpowiedniemu dociskowi. Zarówno w przypadku pomiarów techniką ATR, jak i DRS, jako materiał referencyjny (tło) stosowano suchy bromek potasu (suszenie w temp. 105°C , 48 h). Wszystkie widma DRS i ATR zostały skorygowane o parę wodną i ditlenek węgla oraz zastosowano korektę ATR. Otrzymane widma nie były poddawane wygładzaniu. We wszystkich przypadkach zastosowanie większej liczby skanów nie spowodowało znaczącej poprawy jakości widm. Wszystkie widma wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach.

Katalizatory tlenkowe

Widma FT-IR/PAS katalizatorów rejestrowano z użyciem detektora fotoakustycznego MTEC Model 300. Widma rejestrowano w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i prędkości zwierciadła $2,5\text{ kHz}$. Interferogramy składały się z 1024 skanów. We wszystkich przypadkach zastosowanie większej liczby skanów nie spowodowało znaczącej poprawy jakości widm. Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma tła (widmo sadzy *MTEC carbon black standard*). Próbkę katalizatora, bądź jego prekursora, umieszczano

w stalowym naczynku pomiarowym o średnicy 10 mm. Komorę pomiarową przepłukiwano helem przez ok. 5 minut (przepływ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Objętość próbki wynosiła ok. $0,2 \text{ cm}^3$. Wszystkie widma wykonano w co najmniej trzech powtórzeniach.

Tworzywa sztuczne

Wszystkie próbki polietylenu przed pomiarami spektroskopowymi zostały dokładnie oczyszczone, aby obecność gleby czy pozostałości roślinnych nie wpłynęły na obraz widmowy.

Widma FT-IR/PAS próbek folii tworzyw sztucznych rejestrowano z użyciem detektora fotoakustycznego MTEC Model 300 w zakresie $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i prędkości zwierciadła $2,5 \text{ kHz}$. Interferogramy składały się z 512 skanów. We wszystkich przypadkach zastosowanie większej liczby skanów nie spowodowało znaczącej poprawy jakości widm. Widma normalizowano porównując otrzymane widmo do widma tła (widmo sadzy *MTEC carbon black standard*). Odpowiednio dociętą próbkę folii umieszczano w stalowym naczynku pomiarowym o średnicy 10 mm. Komorę pomiarową przepłukiwano helem przez ok. 5 minut (przepływ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Objętość próbki wynosiła ok. $0,2 \text{ cm}^3$.

6. Wpływ kawitacji na rozkład materii organicznej - badania FT-IR/PAS

Konsumpcyjny styl życia, rozwój przemysłu oraz wzrost gospodarczy skutkuje szybkim wzrostem odpadów, zarówno przemysłowych, jak i komunalnych. Składowanie jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych sposobów postępowania z odpadami komunalnymi. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w 2017 roku w Polsce wytworzono 11 969 tys. ton takich odpadów i odnotowano wzrost wytworzenia o 2,7% w stosunku do roku ubiegłego. Oznacza to zwiększenie ilości odpadów komunalnych na jednego mieszkańca Polski z 303 kg w 2016 r. do 311 kg w 2017 r. Jest to jeden z najniższych wskaźników wśród krajów europejskich (stat.gov.pl, Ochrona środowiska 2018). Badania porównujące różne sposoby przetworzenia i unieszkodliwienia odpadów komunalnych (m.in. składowanie, spalanie, kompostowanie) wskazują, że w dalszym ciągu deponowanie na składowiskach komunalnych jest najbardziej ekonomicznym sposobem ich zagospodarowania (Renou i in., 2008). Dodatkowo, składowanie minimalizuje negatywne oddziaływania na środowisko, ponieważ rozkład odpadów odbywa się zwykle w kontrolowanych warunkach aż do momentu, gdy przekształcą się one w relatywnie obojętny materiał. Jednakże składowanie odpadów, nawet w prawidłowo zaprojektowanych i eksploatowanych składowiskach, może stanowić zagrożenie dla środowiska, poprzez powstawanie odcieków składowiskowych. Zgodnie z definicją podaną w Dyrektywie Rady 1999/31/WE o składowiskach odpadów odcieki to „każdy płyn sączący się przez składowane odpady i wydzielany z lub zawarty w składowisku” (Długosz, 2012). Odcieki to zatem silnie zanieczyszczone płyny, powstające na skutek wymywania produktów rozkładu odpadów przez wody powierzchniowe i podziemne (gdy składowiska są nieprawidłowo zaprojektowane), które dopływają do złoża odpadów oraz wodę deszczową, przenikającą przez poszczególne warstwy składowanych odpadów.

Szkodliwe, trudne do rozkładu substancje zawarte w odciekach (szczególnie ze składowisk o długim wieku) to najistotniejszy problem związany z eksploatacją tego typu obiektów. Gdy składowisko jest nieprawidłowo zaprojektowane lub wykonane, mogą one zanieczyszczać glebę oraz przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych (Kurniawan i in., 2006). Ilość i skład odcieków są zmienne i zależą między innymi od warunków hydrogeologicznych (topografia terenu, wielkość i zmienność opadów atmosferycznych, wilgotność powietrza), technologii projektowania składowiska (metody uszczelnienia) i sposobu jego użytkowania, morfologii odpadów (rodzaju odpadów i stopnia ich rozdrobnienia, wilgotności odpadów), pory roku oraz wieku składowiska i etapu rozkładu odpadów (Renou i in., 2008; Abbas i in., 2009). Według ostatniego kryterium odcieki składowiskowe można

podzielić na: młode, ze składowisk, które znajdują się w fazie dojrzewania, średnie, ze składowisk w fazie stabilizacji oraz stare, w ze składowisk ustabilizowanych.

Efektywność oczyszczania odcieków zależy między innymi od wieku składowiska oraz od proporcji BZT₅/ChZT, czyli tzw. indeksu biodegradowalności (ang. *biodegradability index*, BI) (Koc-Jurczyk i Jurczyk, 2015; Padoley i in., 2012). Odcieki z młodych składowisk odpadów zawierają głównie małocząsteczkowe substancje organiczne i dlatego mogą być oczyszczane metodami biologicznymi. W czasie fazy metanogennej w odciekach zaczynają dominować wielkocząsteczkowe, substancje organiczne, takie jak kwasy humusowe i fulwowe, co w konsekwencji obniża ich biodegradowalność. Indeks biodegradowalności odcieków w takim przypadku jest zwykle niższy niż 0,1 (Kurniawan i in., 2006). Kwasy humusowe i fulwowe to mieszanina wielkocząsteczkowych związków organicznych o zmiennym składzie (w zależności od składu materii organicznej, z której powstają) i charakterze kwasowym, zbudowane z pierścieni aromatycznych zawierających liczne grupy funkcyjne (głównie kwasowe grupy fenolowe i karboksylowe). Ze względu na swój skład, kwasy te mogą wpływać na specjację i toksyczność metali ciężkich w środowisku (Kang i in., 2002). Ponieważ degradacja tych związków metodami biologicznymi nie jest możliwa, istnieje konieczność wspomaganie ich rozkładu metodami fizykochemicznymi. Do oczyszczania odcieków ze starych składowisk stosowane są zatem takie procesy, jak: koagulacja i flokulacja (Aziz i in., 2007), adsorpcja na węglu aktywnym (Foo i Hameed, 2009), filtracja membranowa (Tabet i in., 2002) czy metody zaawansowanego utleniania (ang. *Advanced oxidation processes*, AOPs) (Singh i Tang, 2013; Li i in., 2010).

Jedną z technik zaawansowanego utleniania jest kawitacja, zjawisko fizyczne polegające na gwałtownej przemianie fazy ciekłej w gazową pod wpływem spadku ciśnienia poniżej ciśnienia parowania cieczy w danej temperaturze. Kawitację definiuje się jako tworzenie się, wzrost, a następnie zapadanie się (implozję) mikropęcherzyków lub kawern w bardzo małych odstępach czasowych, w zakresie od mikrosekund do milisekund, co uwalnia duże ilości energii w mikroprzestrzeniach w wielu miejscach reaktora (Padoley i in., 2012) (rys. 5). Zależnie od warunków powstawania i rozwoju wyróżnia się kawitację hydrodynamiczną, parową, gazową i wibracyjną. Kawitacja hydrodynamiczna (przepływowa, strumieniowa), powstaje na skutek spadku ciśnienia statycznego w cieczy poniżej ciśnienia krytycznego, spowodowanego miejscowym wzrostem prędkości przepływu lub odpowiednią zmianą warunków zewnętrznych. Często pojawia się w przewężeniach kanałów przepływowych oraz w miejscach zakrzywienia linii prądu oraz tam, gdzie strumień cieczy odrywa się od opływającego ciała.



Rys. 5. Schemat powstawania mikropęcherzyków podczas procesu kawitacji
(<http://www.cavimax.co.uk/what-does-cavimax%C2%AE-do>)

Istnieją dwa mechanizmy degradacji związków organicznych w wyniku działania kawitacji hydrodynamicznej: chemiczny (utlenianie wolnorodnikowe) oraz fizyczny (rozkład termolityczny) (Gogate i Pandit, 2004). Reakcje chemiczne mogą zachodzić w trzech miejscach: (i) w fazie gazowej, tj. wewnątrz pęcherzyków, gdzie zachodzi termolityczny rozkład lotnych związków i powstawanie rodników hydroksylowych, (ii) na granicy faz gaz-ciecz, gdzie może występować degradacja związków lotnych i hydrofobowych i (iii) w fazie ciekłej, gdzie zachodzi degradacja związków nielotnych i hydrofilowych (Arrojo i Benito, 2008). Termolityczny rozkład związków zachodzi pod wpływem bardzo wysokich temperatur zarówno w środku pęcherzyków (do 5000 K), jak i na granicy faz gaz-ciecz (2000 K). O fakcie, który mechanizm jest dominujący, decydują właściwości związku i intensywność procesu kawitacji, a w szczególności charakterystyka zapadania się pęcherzyków (Arrojo i Benito, 2008). Na intensywność procesu kawitacji wpływa z kolei geometria zwężenia kanałów przepływowych i parametry robocze procesu (ciśnienie wlotowe i czas przebywania w strefie kawitacji) (Saharan i in., 2011; Saharan i in., 2013).

Wpływ kawitacji, jako jednego z etapów procesów pogłębionego utleniania, na destrukcję złożonych związków organicznych badano w wielu pracach. Kawitacja to sposób na dezynfekcję (Arrojo i in., 2008; Sawant i in., 2008), niszczenie komórek (Balasundaram i Harrison, 2011) oraz degradację pozostałości farmaceutyków, związków fenolowych, pestycydów i insektycydów oraz barwników (Zupanc i in., 2013; Zupanc i in., 2014; Chakinala i in., 2008; Joshi i Gogate, 2012; Raut-Jadhav i in., 2013; Saharan i in., 2011; Gore i in., 2014). Większość badań dotyczy jednak procesów kawitacji jako sposobu na zwiększenie biodegradowalności modelowych, syntetycznych ścieków, zawierających konkretne zanieczyszczenia, natomiast nieliczni naukowcy podejmowali badania nad zastosowaniem kawitacji jako obróbki wstępnej do dalszych procesów degradacji. Padoley i inni (Padoley i in., 2012) oraz Sangave i Pandit (2004) wykorzystali kawitację jako obróbkę wstępną ścieków z destylarni.

6.1. Kawitacja starych odcieków ze składowiska odpadów

Badania własne autorki dotyczyły zastosowania techniki FT-IR/PAS do oceny wpływu procesu kawitacji hydrodynamicznej na rozkład materii organicznej w odciekach ze składowiska odpadów w Rokitnie (Bis i in., 2015). Wiek składowiska wynosił ponad 15 lat.

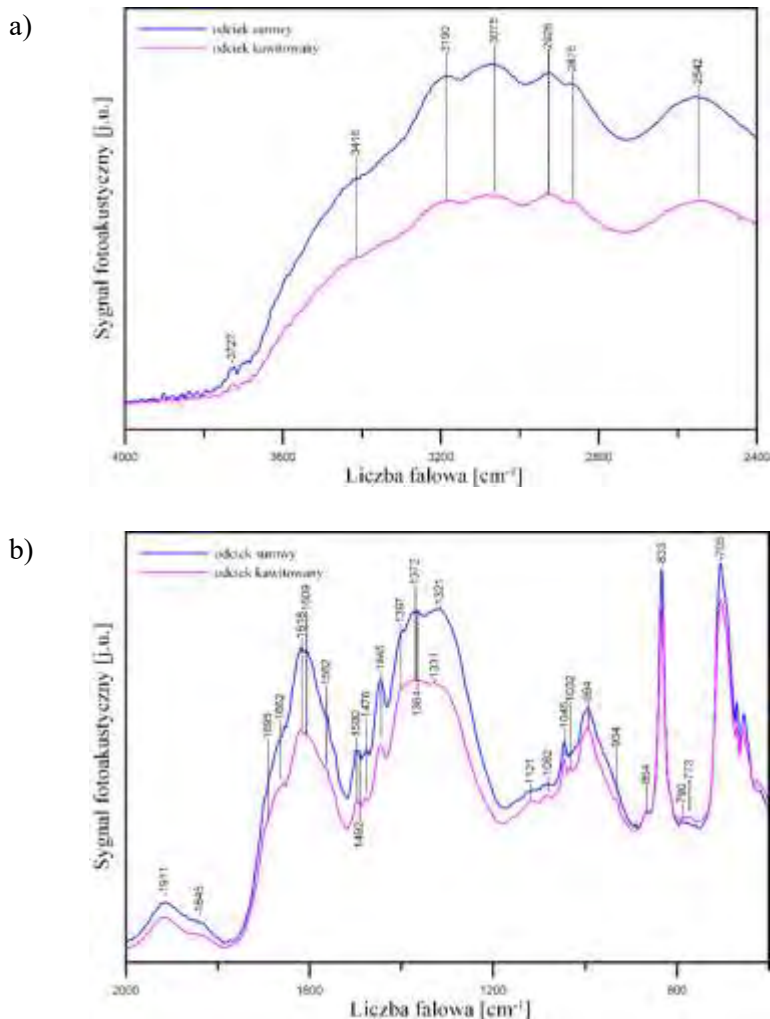
Widma FT-IR/PAS badanych próbek przedstawiono na rys. 6. Aby dane były czytelne, obszar widmowy podzielono na dwa zakresy: 4000-2400 cm^{-1} (rys. 6a) i 2000-600 cm^{-1} (rys. 6b). Pominięty obszar 2400-2000 cm^{-1} nie wnosi żadnych istotnych informacji o związkach występujących w próbkach. W widmach w zakresie 4000-2400 cm^{-1} widoczne są maksima przy $\sim 3416 \text{ cm}^{-1}$ (drżania rozciągające grup O-H połączonych wiązaniami wodorowymi oraz asymetryczne drżania grup N-H w wiązaniach peptydowych), 3190 cm^{-1} (drżania rozciągające O-H w grupach karboksylowych $-\text{COOH}$, połączonych wiązaniami wodorowymi i symetryczne drżania grup N-H w wiązaniach peptydowych), SH i/lub (O=)PO-H w fosfonianach (2550 cm^{-1}) (Socrates, 2001) oraz 3075 cm^{-1} ($=\text{C-H}$ w strukturach aromatycznych). Widoczne są również pasma absorpcyjne w zakresie 2950-2850 cm^{-1} (drżania C-H w łańcuchach alifatycznych) (Socrates, 2001). W przypadku próbek odcieku po kawitacji wszystkie wymienione pasma mają niższą intensywność w porównaniu z próbkami odcieku przed kawitacją. Aby ułatwić lekturę, zakresy drgań oraz pasma przypisane poszczególnym grupom funkcyjnym zebrano w tabeli 2.

W zakresie 2000-600 cm^{-1} (rys. 6b) widoczne są pasma wskazujące na obecność grup karboksylowych i aminokwasów: 1920, 1845, 1695 cm^{-1} (drżania rozciągające grup C=O), 1662 cm^{-1} (drżania rozciągające C=O w grupach amidowych), pasma w zakresie 1620-1580 cm^{-1} (grupy amidowe i drżania aromatycznych grup C=C sprzężone z drżaniami C=O w grupach COO^-), 1331-1321 cm^{-1} (COO^-), 934 cm^{-1} (drżania poza płaszczyznę grup C=O w COOH , połączonych wiązaniami wodorowymi).

W widmach na rys. 6a widoczne są również pasma wskazujące na obecność związków aromatycznych: 1562, 1500 cm^{-1} (C=C w pierścieniach aromatycznych, N-H), 1476 cm^{-1} (C=C, C-H i N-H), 870-700 cm^{-1} (drżania poza płaszczyznę grup $=\text{C-H}$ w ugrupowaniach aromatycznych) (Bu i in., 2010; Xiaoli i in., 2013; Tesar i in., 2007). Pasma przy $\sim 1911 \text{ cm}^{-1}$ jest nadtonem i pasmem kombinacyjnym drgań grup C-H pierścieni aromatycznych (Socrates, 2001). Obecność wszystkich wspomnianych pasm wskazuje na obecność kwasów humusowych i fulwowych w badanych odciekach. Pasma te mają niższą intensywność w przypadku widm próbki odcieku po kawitacji w porównaniu z próbką odcieku nie poddanego procesowi kawitacji. Rozkład grup kwasowych ($-\text{COOH}$) potwierdza również zmiana pH odcieku – pH roztworu przed kawitacją wynosiło 8.08, podczas gdy po kawitacji wartość ta wzrosła do 8.44 (Bis i in., 2015).

Tabela 2. Zakresy liczb falowych, bądź pasma drgań grup funkcyjnych w badanej materii organicznej

liczba falowa (cm^{-1})	Przypisanie pasm
3640-3200	-OH, N-H
3400	-OH - woda
3250	-OH w COOH
3085, 3050	=CH w strukturach aromatycznych, N-H
2950, 2920, 2855	-CH, -CH ₂
2733	związki aminowe
2137	-C≡N, -N=C
1735	C=O, C-O, hemicelulozy, ligniny
1653	C=O, chinony, amidy I-rzędowe
1627	amidy, C=C _{ar} sprzężone z C=O
1600-1500	C=C _{ar}
1570, 1340, 1382, 1317	amidy III-rzędowe
1575	C=C _{ar}
1522	-OH (fenole)
1460-1400	-CH ₂ , -CH ₃ , C=C _{ar}
1440	C=C _{ar} , C-O, -OH
1422	-COO ⁻ , węglany
1300-900	C-O (etry, estry, alkohole), C-OH (alkohole), amidy II i III-rzędowe
1280, 1205	amidy
1245, 1234	C-O, C-O-C (etry), -COO ⁻ , -CH, -CH ₂ , -OH, C-N (amidy III-rzędowe), -OH (fenole)
1160, 1154	C=O, III-rzędowe amidy, C-(CH ₃) ₂ , C-O-C, hemicelulozy, ligniny,
1050, 900	C-OH (alkohole, estry), C-O-R, -CH
1030-620	hemicelulozy, związki nieorganiczne
870-700	=C-H _{ar} , zginające C-H
670	CO ₂



Rys. 6. Widma FT-IR/PAS odcieku przed kawitacją i po kawitacji w zakresie: a) 4000-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Bis i in., 2015)

Pasma w zakresie 1120-990 cm^{-1} i 870-700 cm^{-1} mogą również wskazywać na obecność związków nieorganicznych, głównie krzemionki, węglanów, fosforanów oraz azotanów (1121, 1082, 1045, 1032, 994, 833, 705 cm^{-1}) (Tesar i in., 2007; Chukanov, 2014). Intensywność tych pasm pozostaje praktycznie niezmienną dla próbek odcieku przed i po kawitacji pomimo faktu, że intensywność innych pasm, wskazujących na obecność związków organicznych zmniejsza się. Spadek intensywności pasm grup tlenowych, peptydowych i aromatycznych w widmie odcieku po kawitacji jest dowodem na redukcję ilości związków posiadających wymienione grupy funkcyjne, a zatem na pozytywny wpływ procesu kawitacji na rozkład materii organicznej w odcieku.

Indeks biodegradowalności odcieku wzrósł z 0,046 (przed kawitacją) do 0,056 (po kawitacji) (Bis i in., 2015). Wartości te wskazują, że zwiększona biodegradowalność odcieku po kawitacji jest najprawdopodobniej rezultatem bardziej obecności mechanizmów fizycznych, niż chemicznych. Zastosowana geometria zwężenia kanałów przepływowych i parametry robocze procesu sprzyjały wzrostowi pęcherzyków i większej intensywności kawitacji. Mniejsze znaczenie natomiast miały reakcje rodników $\cdot\text{OH}$ z zanieczyszczeniem (Arrojo i in., 2008). Może być to spowodowane wysoką alkalicznością odcieków. Węglany i wodorowęglany obecne w odcieku mają tendencję do hamowania tworzenia się rodników $\cdot\text{OH}$ (Bis i in., 2015). Ich obecność potwierdziła analiza widm FT-IR/PAS.

Podsumowując można stwierdzić, że wyniki analizy FT-IR/PAS wskazują na pozytywny wpływ kawitacji na przekształcenie złożonych związków wielkocząsteczkowych (kwasy humusowe i fulwowe) w związki bardziej podatne na biodegradację.

6.2. Kawitacja młóta browarnianego rozcieńczonego ściekami komunalnymi

Branża piwowarska generuje stosunkowo duże ilości produktów ubocznych i odpadów. Są to najczęściej odpady zbożowe, chmiel oraz drożdże (Mussato i in., 2006). Większość z nich to odpady, które mogą być łatwo poddane recyklingowi i ponownie wykorzystane.

Głównym produktem ubocznym przemysłu browarniczego jest młóto browarniane (BSG), które składa się z nierozpuszczalnych resztek zbóż, oddzielanych od zacieru przed procesem fermentacji. Szacuje się, że roczna światowa produkcja młóta wynosi około 30 milionów ton (Niemi i in., 2013). W skład młóta browarnianego wchodzi głównie nierozpuszczalne warstwy pokrywające ziarna słodu jęczmiennego, tj. łuski, łodygi i owocnie, różne frakcje ścian bielma oraz białko magazynujące. Skład ten zależy od surowców procesu warzenia: odmiany jęczmienia, roku zbioru, słodowania i warunków zacierania, a także rodzaju i jakości innych zbóż dodanych do procesu warzenia.

Młóto browarniane jest zazwyczaj odzyskiwane jako mokry materiał zawierający mniej niż 30% wag. suchej masy. Głównymi składnikami suchej masy są związki lignocelulozowe: celuloza (około 17-25%), hemicelulozy (28-35%), a w szczególności arabinoksyłany oraz lignina (7-28%). Zawiera również białka (15-24%), monosacharydy (ksylozę, glukozę i arabinozy), tłuszcze, witaminy (cholinę, niacynę, kwas pantotenowy, ryboflawinę i inne), minerały (duże ilości wapnia, magnezu, krzemu i fosforu) i aminokwasy (Aliyu i Bala, 2011). Młóto jest także bogate w związki fenolowe, szczególnie kwas ferulowy i p-kumarowy (Bartolomé i in., 2002). Ze względu na wysoką zawartość wilgoci (zazwyczaj ponad 75%), zawartość cukrów ulegających fermentacji i obecność rezydującej mikroflory,

młóto jest bardzo niestabilne i podatne na wzrost drobnoustrojów. W celu przedłużenia czasu przechowywania młóta zaproponowano następujące metody:

- mieszanie z wodą i kwasem mrówkowym lub benzoesowym,
- suszenie w piecu w temperaturach poniżej 60°C,
- stosowanie przegrzanej pary lub membranowej prasy filtracyjnej z suszeniem próżniowym (Mussatto i in., 2006).

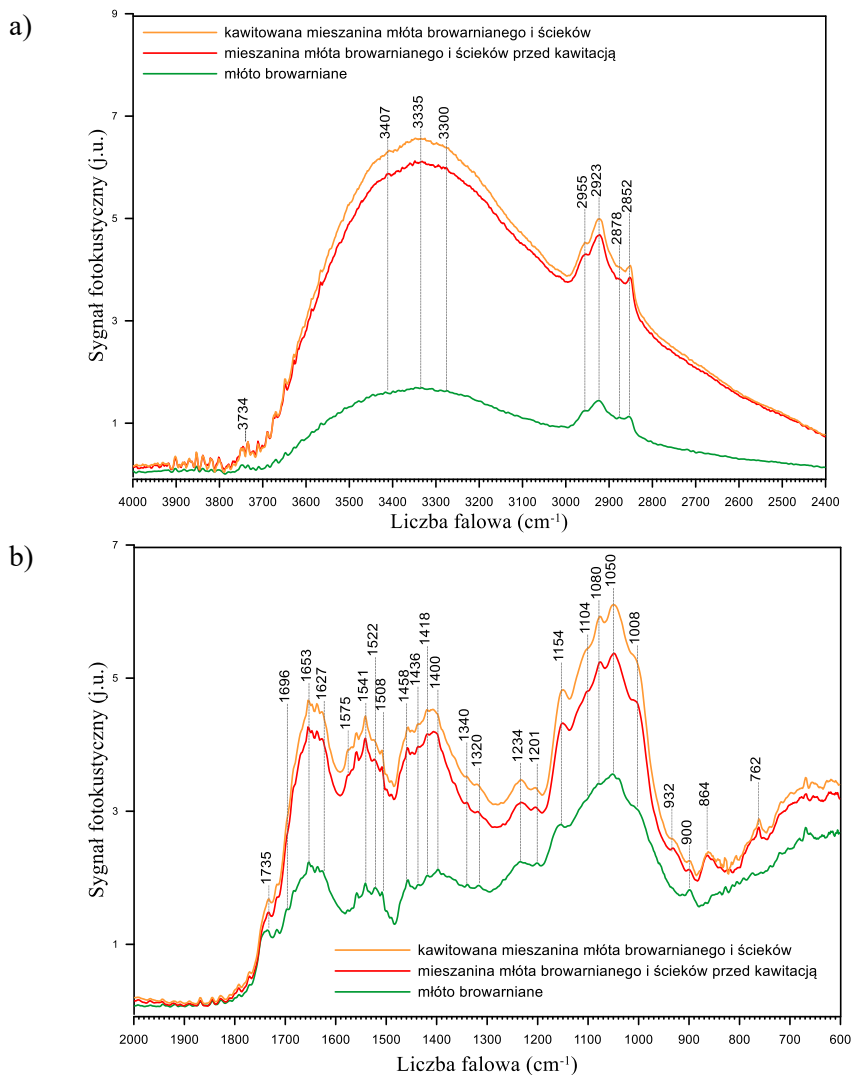
Najbardziej powszechne jest suszenie w piecu, które zmniejsza objętość młóta, nie zmieniając jego właściwości. Jednak we wszystkich przypadkach należy oczekiwać wysokich kosztów inwestycyjnych i operacyjnych.

Młóto browarniane można uznać za cenny surowiec do różnych zastosowań. Obejmują one żywienie zwierząt i ludzi, produkcję energii i biopaliw, adsorpcję metali, produkcję cegieł, węgla drzewnego i papieru, hodowlę mikroorganizmów, produkcję enzymów, unieruchomienie drożdży i wytwarzanie produktów o wartości dodanej, takich jak kwas mlekowy, ferulowy i p-kumarynowy, ksylitol i pullulan (Mussatto i in., 2006; Mussatto i in., 2007; Stojceska i Ainsworth, 2008; Aliyu i Bala, 2011; Fărcaș i in., 2015; Čater i in., 2015; Wang i in., 2015; Chen i Xiong, 2016). Pomimo tej różnorodności zastosowań karmienie zwierząt nadal pozostaje główną strategią wykorzystania młóta.

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania FT-IR/PAS, których celem było określenie wpływu kawitacji hydrodynamicznej na degradację materii organicznej młóta browarnianego rozcieńczonego ściekami komunalnymi oraz wzrost indeksu biodegradowalności tej mieszaniny (Montusiewicz i in., 2017), jako potencjalnego kosubstratu w procesie współfermentacji. Jak już wcześniej wspomniano, kawitacja hydrodynamiczna wymaga cieczy jako medium, a stosowanie czystej wody jako nośnika substancji stałych jest nieuzasadnione ekonomicznie i stoi w sprzeczności z ochroną zasobów środowiska. W tym przypadku młóto rozcieńczono ściekami komunalnymi, by zapewnić poziom suchej masy w mieszaninie odpowiedni dla urządzenia kawitacyjnego i pompy.

Widma FT-IR/PAS młóta oraz mieszaniny młóta i ścieków komunalnych przed i po procesie kawitacji przedstawiono na rys. 7. Analiza widma czystego młóta ujawnia obecność celulozy, hemiceluloz oraz lignin, czyli związków chemicznych charakteryzujących naturalne włókna (Yang i in., 2007). Młóto zawiera również węglowodany, białka, tłuszcze, wyższe kwasy karboksylowe, polifenole oraz popiół (del Río Andrade i in., 2013; Fărcaș i in., 2015). Szerokie pasmo pomiędzy liczbami falowymi 3600-3200 cm^{-1} wskazuje na obecność nakładających się pasm rozciągających drgań grup -OH i N-H (Li, Chai i in., 2010). Pasma w zakresie 2960-2850 cm^{-1} odpowiadają drganiom grup C-H w alifatycznych grupach metylenowych. Piki przy 1735 cm^{-1} i 1154 cm^{-1} (rys. 7b) są charakterystyczne dla drgań grup karbonylowych (drgania rozciągające C=O i C-O w grupach karboksylowych hemiceluloz i lignin (dos Santos i in., 2015; Li i in., 2012)). To ostatnie pasmo

przypisuje się również drganiom szkieletowym ugrupowań C-(CH₃)₂ (Gerasimowicz i in., 1986), drganiom kołyszącym grup -CH₂, podobnie jak pasma w zakresie 1460-1400 cm⁻¹, odpowiedzialne za drgania łańcuchów alifatycznych (-CH₂- i -CH₃), tworzących podstawową strukturę młóta.



Rys. 7. Widma FT-IR/PAS próbek młóta, mieszaniny młóta i ścieków przed kawitacją, oraz mieszaniny młóta i ścieków po kawitacji z zakresach: a) 4000-2400 cm⁻¹, b) 2000-600 cm⁻¹ (Montusiewicz i in., 2018)

Pasma przy 1653 cm⁻¹ to pasmo drgań pierwszorzędowych grup amidowych (Popescu i in., 2010), bądź grup chinonowych (Socrates, 2001), które mogą pojawiać się jako efekt działania enzymów, oksydaz fenolowych, przekształcających grupy

fenolowe w młócie w związku chinonowe. Pasma o słabej intensywności przy ok. 1627 cm^{-1} wskazuje na obecność grup amidowych oraz aromatycznych wiązań $\text{C}=\text{C}$ sprzężonych z drganiami grup $\text{C}=\text{O}$ w grupach karboksylanowych COO^- (Tesar i in., 2007). Na obecność pierścieni aromatycznych wskazują również pasma w zakresie $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Pasma przy 1541 cm^{-1} można również przypisać drganiom drugorzędowych grup amidowych (Popescu i in., 2010), natomiast pasmo przy ok. 1522 cm^{-1} przypisuje się fenolom z podstawnikami (np. tyrozyna), w łańcuchach białkowych (Gerasimowicz i in., 1986).

Zakres $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ jest bardzo trudny do interpretacji, ponieważ większość grup tlenowych, np. C-O w eterach, estrach, alkoholach, oraz C-OH w alkoholach i amidach trzeciorzędowych absorbuje promieniowanie IR w tych samych zakresach liczb falowych. Te drgania są sprzężone z innymi drganiami i nie wykazują dobrze zdefiniowanych częstości grupowych (Bellamy, 1980). Przypisanie pasm można jednak określić z pewnym prawdopodobieństwem. Mianowicie, pasmo przy 1234 cm^{-1} można przypisać obecności grup C-O-C (estry alkilowe i aromatyczne) i drganiom zginającym C-H , O-H lub CH_2 w celulozie (Alemdar i Sain, 2008). Gerasimowicz i in. (1986) oraz Popescu i in. (2010) przypisują to pasmo drganiom rozciągającym C-N w amidach trzeciorzędowych. Pasma z maksimum przy 1050 i 900 cm^{-1} wskazują na obecność drgań rozciągających C-OH , C-O-R (R - podstawnik organiczny) w alkoholach i estrach oraz drgań kołyszących C-H w szkielecie celulozowym (McKendry, 2002; Alemdar i Sain, 2008). Pozostałe pasma widoczne w zakresie $1030\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ to drgania grup hemicelulozowych oraz drgania wskazujące na obecność związków mineralnych (m.in. krzemionka) (García i in., 2009).

Analizując widma IR przedstawione na rys. 7 można zauważyć, że położenie większości pasm absorpcyjnych jest podobne w przypadku zarówno młóta browarnianego, mieszaniny młóta i ścieków przed procesem kawitacji oraz kawitowanej mieszaniny młóta i ścieków. Oznacza to, że jakościowy skład młóta oraz ścieków jest podobny. Widma jednakże różnią się między sobą, jeśli weźmie się pod uwagę intensywność pasm oraz obecność dodatkowych pasm charakterystycznych tylko dla mieszaniny młóta i ścieków. Są to pasma przy 1575 i 864 cm^{-1} wskazujące na obecność organicznych związków azotowych, oraz pasma przy 932 i 762 cm^{-1} – pasma związków nieorganicznych.

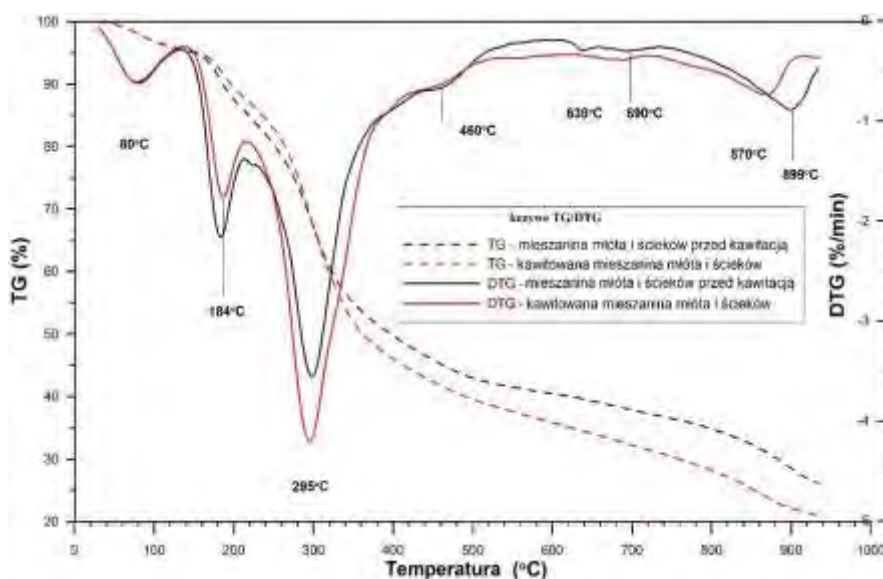
Analiza widm FT-IR/PAS mieszaniny młóta i ścieków, zarówno surowej jak i kawitowanej ukazuje brak różnic w położeniu pików w obu widmach (rys. 7). Nieznaczny wzrost intensywności pasm jest najprawdopodobniej spowodowany zmianami gęstości kawitowanej próbki, ponieważ substancje o mniejszej wielkości cząstek (fragmentacja spowodowana kawitacją) generują silniejszy sygnał fotoakustyczny (Rosencwaig, 1980; Waller i Brown, 1996).

Młóto jest źródłem związków fenolowych, które posiadają właściwości antyoksydacyjne i wyłapują wolne rodniki. Warunki procesu kawitacji i konfiguracja

urządzenia kawitacyjnego, zastosowanego w opisanych badaniach sprzyjały procesom utleniania lotnych substancji o charakterze hydrofobowym, lecz hamowały dyfuzję rodników hydroksylowych (Montusiewicz i in., 2017). To z kolei spowodowało zahamowanie reakcji wolnorodnikowych przebiegających ze związkami wchodzącymi w skład młóta. Dodatkowo, fenole pod wpływem enzymów (oksydazy fenolowe) przekształcane są w chinony (silne pasmo przy ok. 1653 cm^{-1} , rys. 7b), czyli związki o charakterze zasadowym. Jak już wspomniano, wysoka alkaliczność mieszaniny powoduje blokowanie mechanizmu rodnikowego (Bis i in., 2015). Wzrost BZT₅ i jednoczesny spadek ChZT (Montusiewicz i in., 2017), czyli wzrost indeksu biodegradowalności BI, potwierdził, że nastąpiło zahamowanie utleniania łatwodegradowalnych związków, powstających podczas rozkładu materii organicznej w młócie. Było to spowodowane zarówno obecnością przeciwutleniaczy oraz grup zasadowych, obecnych w młócie (fenole, chinony). Biorąc pod uwagę powyższe fakty można stwierdzić, że podczas kawitacji dominowały procesy termolizy, natomiast procesy chemiczne były hamowane.

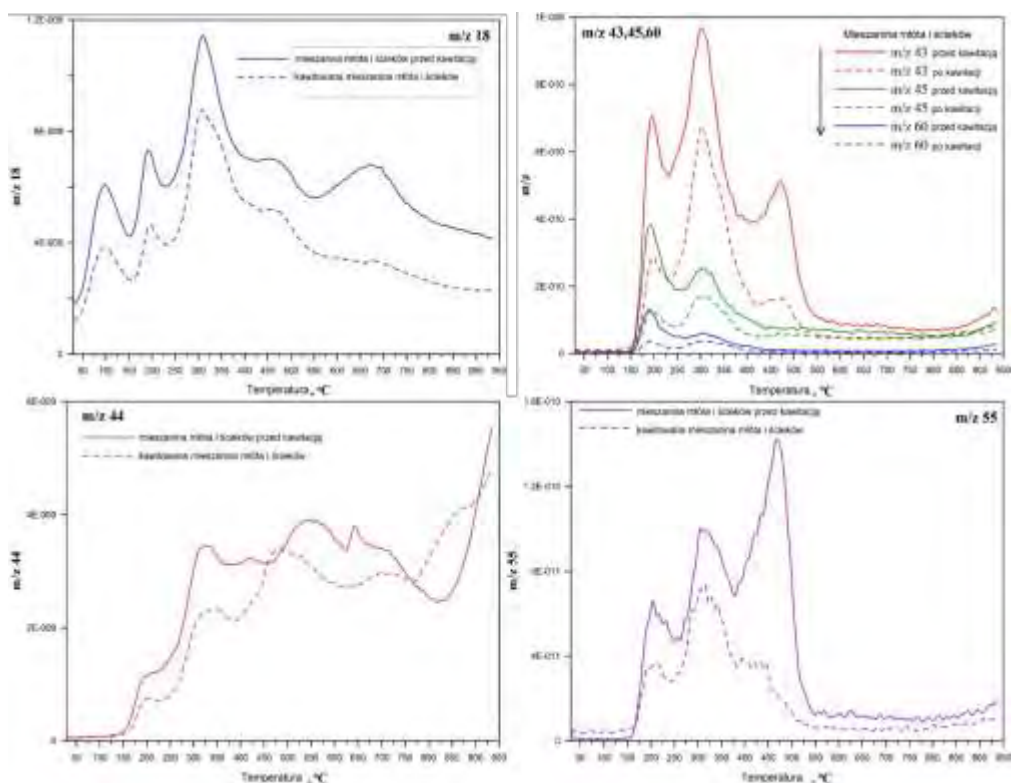
Ze względu na złożony skład mieszaniny oraz w celu potwierdzenia wyników uzyskanych za pomocą FT-IR/PAS przeprowadzono również analizę FT-IR oraz analizę za pomocą spektrometru masowego (MS) lotnych produktów powstałych podczas pomiarów termogravimetrycznych (TG-MS/FT-IR) badanych próbek.

W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy metody termogravimetryczne wykorzystano do zbadania przemian chemicznych zachodzących w trakcie termicznego rozkładu surowej i kawitowanej mieszaniny młóta browarnianego i ścieków komunalnych. Krzywe TG/DTG przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Krzywe TG/DTG mieszaniny młóta i ścieków przed i po procesie kawitacji

Rozkład termiczny związków organicznych jest procesem złożonym, podczas którego wytwarzana jest duża ilość nowych związków o małej masie cząsteczkowej. Analiza MS i FT-IR lotnych produktów powstających podczas pomiarów termogravimetrycznych (TG-MS/FT-IR) dostarcza szczegółowych informacji na temat zachowania termicznego analizowanych próbek. Jednak interpretacja zarówno danych MS, jak i FT-IR jest dużym wyzwaniem z powodu nakładania się wielu sygnałów (Brebu i in., 2013). Analiza termiczna definiowana jest jako zespół metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem działania temperatury. Metody analizy termicznej umożliwiają określanie zmian stanu badanej substancji wraz ze zmianą temperatury w różnych warunkach pomiarowych. Na krzywej TG zaobserwować można stopnie związane z ubytkiem masy próbek podczas jej ogrzewania. Aby uniknąć nakładania się na siebie efektów termicznych reakcji na krzywych TG, które to reakcje mogą następować bezpośrednio po sobie w wąskim zakresie temperatur, do analizy otrzymanych wyników, oprócz krzywej TG wykorzystano również termogravimetryczną krzywą różniczkową DTG (ang. *derivative thermogravimetric*), dzięki której możliwe jest dokładniejsze ustalenie początku i końca każdej przemiany wiążącej się ze zmianą masy, co z kolei ułatwia odczytanie z krzywej TG wartości zmiany masy. Analiza krzywych TG/DTG daje możliwość uzyskania informacji ilościowych dotyczących masy wydzielonych produktów gazowych oraz oceny stabilności termicznej próbki.



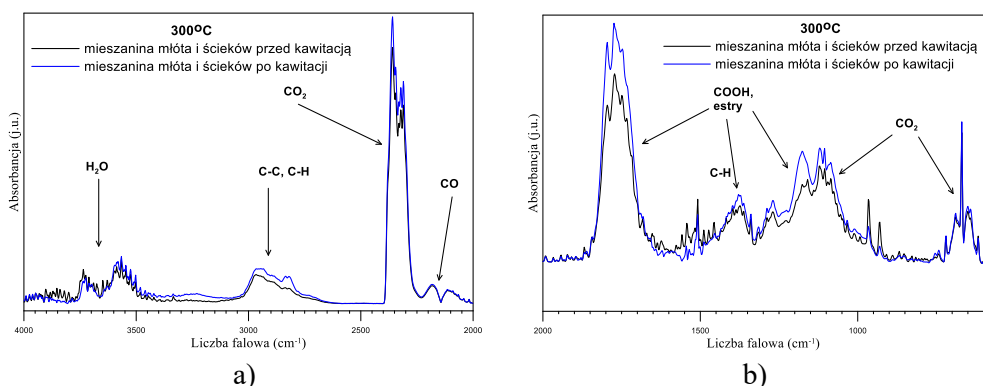
Rys. 9. Powstawanie H_2O (m/z 18), CO_2 (m/z 44), kwasu octowego (m/z 43, 45, 60) i węglowodorów (m/z 55) dla mieszanki młota i ścieków przed i po kawitacji (na podstawie widm MS)

Badane próbki poddane analizie termogravimetrycznej ulegały rozkładowi w szerokim zakresie temperatur, zaczynając od około 140°C , po wcześniejszym uwolnieniu substancji łatwo lotnych (rys. 9). Maksymalna szybkość degradacji dla obu próbek wystąpiła przy temperaturach około $180\text{-}190^\circ\text{C}$ i $295\text{-}300^\circ\text{C}$. Utrata masy utrzymywała się powyżej 500°C , ukazując typowe dla kondensacji aromatycznej spłaszczone przebiegi krzywych TG/DTG. Krzywe TG i DTG obydwu próbek, zarówno surowej, jak i kawitowanej mieszanki młota i ścieków miały podobny przebieg, z dwoma głównymi pikami DTG występującymi przy $150\text{-}220^\circ\text{C}$ i $230\text{-}360^\circ\text{C}$. Jak już wspomniano, pik poniżej 100°C wskazuje na odparowanie wody. Maksymalna szybkość degradacji wystąpiła przy około 295°C , natomiast całkowita utrata masy poniżej 500°C wynosiła około 54% dla obu próbek.

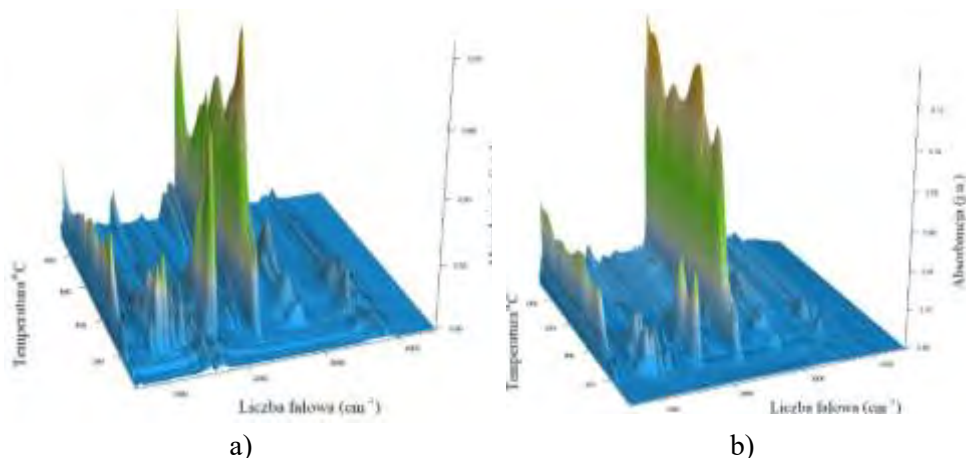
Dla obydwu próbek na krzywych TG/DTG zaobserwowano pięć etapów. Pierwszy etap, przy temperaturze około 100°C , wiąże się z utratą wilgoci. Kolejne etapy występują przy ok. 200, 325, 480 oraz 700°C . Analizując jednocześnie dane uzyskane za pomocą spektrometrii masowej (rys. 9) można stwierdzić, że tworzenie wody jest procesem skomplikowanym, a woda pochodzi z wielu typów grup

funkcyjnych zawierających tlen. Kształt krzywych MS dla sygnału $m/z=18$ jest prawie identyczny w przypadku próbek surowych i kawitowanych. Sygnał $m/z=44$ (wydzielanie CO_2) dla surowej mieszaniny młota i ścieków ma pięć głównych pików (rys. 9). Dwa z tych pików, w temperaturze 200°C i ok. 320°C , odpowiadają dekarboksylacji próbek. W wyższych temperaturach krzywe MS mają nieco inny kształt w przypadku mieszaniny surowej niż kawitowanej. Sygnał $m/z=44$ dla próbki surowej w zakresie $400\text{-}650^\circ\text{C}$ posiada trzy piki przy 420 , 550 i 650°C , podczas gdy w przypadku próbki kawitowanej występuje jeden główny pik przy 480°C . Innymi sygnałami m/z znalezionymi w widmach MS obu próbek były sygnały pochodzące od węglowodorów ($m/z=55,56,57$) i kwasu octowego ($m/z=43,45,60$) (rys. 9). Mają one podobne przebiegi, jednak w przypadku próbki surowej mieszaniny młota i ścieków piki przy temperaturach $450\text{-}550^\circ\text{C}$ mają wyższą intensywność. Może to być spowodowane obecnością bardziej złożonych struktur w przypadku mieszaniny surowej niż kawitowanej. W widmach MS obydwu próbek nie znaleziono sygnałów pochodzących od wyższych wartości m/z .

Analiza FT-IR lotnych produktów powstałych w trakcie pomiaru termogravimetrycznego (rys. 10 i 11) również potwierdziła obecność wody (pasmo grup hydroksylowych w zakresie $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$), tlenku węgla ($2250\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$), ditlenku węgla ($2400\text{-}2250$, $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), węglowodorów ($3000\text{-}2700$, $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), kwasów karboksylowych oraz estrów ($1750\text{-}1650$, $1300\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$), zarówno dla mieszaniny surowej, jak i kawitowanej. Podobnie jak w przypadku analizy FT-IR/PAS, analiza widm FT-IR związków gazowych pozwala stwierdzić, że wyniku procesu kawitacji nie wystąpiły istotne zmiany chemiczne materii organicznej. Dokładna ewolucja wszystkich wspomnianych pasm, a zarazem szczegółowy obraz widmowy (FT-IR) badanych próbek przedstawiono na rys. 11 (obraz 3D).



Rys. 10. Widma FT-IR lotnych związków powstających w trakcie termicznego rozkładu (TG/DTG) surowej i kawitowanej mieszaniny młota i ścieków zarejestrowane w temperaturze 300°C w zakresie a) $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$



Rys. 11. Widma FT-IR 3D lotnych substancji powstających podczas pomiaru TG/DTG: a) surowej mieszaniny młóta i ścieków, b) kawitowanej mieszaniny młóta i ścieków

Wyniki analiz TG/DTG wykonane zarówno dla próbek surowej i kawitowanej mieszaniny młóta browarnianego i ścieków komunalnych wykazały, że nie ma różnicy w ich właściwościach termicznych. Nie było również znaczącej różnicy w tendencji odwadniania/dekarboksylacji. W obu przypadkach procesowi dekarboksylacji towarzyszyło tworzenie się cząsteczek wody. Głównymi produktami rozkładu termicznego obydwu próbek oprócz wody były: ditlenek węgla, kwas octowy i węglowodory, co zostało również potwierdzone w trakcie analizy lotnych produktów wykonanej za pomocą spektrometrii masowej MS (rys. 9) oraz badań uzyskanych za pomocą spektrometrii IR (rys. 10 i 11).

Przedstawione w niniejszym rozdziale badania (analiza FT-IR/PAS oraz TG-MS z analizą lotnych związków za pomocą FT-IR) potwierdziły, że z wyjątkiem fragmentacji związków zawartych w mieszaninie młóta browarnianego i ścieków komunalnych, w mieszaninie nie wystąpiły istotne zmiany chemiczne materii organicznej wynikające z kawitacji, które mogłyby wpłynąć negatywnie na dalszy proces współfermentacji. Analiza FT-IR/PAS potwierdziła, że kawitacja hydrodynamiczna nie doprowadziła do powstania nowych związków, które mogłyby zakłócać dalsze procesy współfermentacji z użyciem jako kosubstratu młóta rozcieńczonego ściekami.

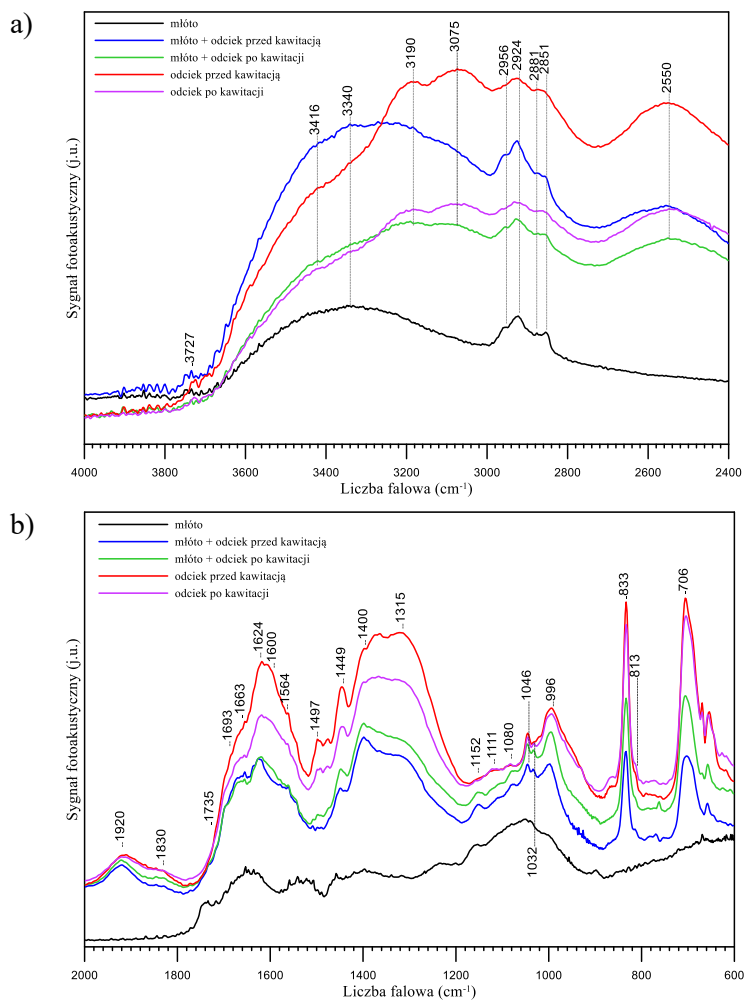
6.3. Kawitacja młóta browarnianego rozcieńczonego odciekami z ustabilizowanego składowiska odpadów

W poprzednim rozdziale opisano wpływ kawitacji hydrodynamicznej na rozkład materii organicznej w mieszaninie młóta i ścieków komunalnych. W tym rozdziale przedstawione zostaną wyniki analiz FT-IR/PAS, które pomogą określić wpływ

kawitacji młóta rozcieńczonego odciekami ze składowiska odpadów komunalnych o długim wieku na efektywność rozkładu materii organicznej w tej mieszaninie. W celu lepszego wglądu w transformację materii organicznej w opisywanej mieszaninie, porównano widma FT-IR/PAS samego odcieku przed i po kawitacji (zaprezentowane już wcześniej w rozdziale 6.1, rys. 6) z widmami odcieku z dodatkiem młóta przed i po kawitacji (rys. 7) (Lebiocka i in., 2018). Szczegółową analizę pasm w widmach badanych materiałów i ich przypisanie do konkretnych grup funkcyjnych przedstawiono w poprzednich rozdziałach. W niniejszym rozdziale przedyskutowane zostaną zmiany wynikające z zastosowania procesu kawitacji oraz wpływu poszczególnych kosubstratów na zmiany materii organicznej.

Pomimo pewnych podobieństw, widma FT-IR/PAS odcieku z dodatkiem i bez dodatku młóta przed i po procesie kawitacji (rys. 12) ujawniają pewne różnice w położeniu i intensywności pasm. Obecność młóta, chociaż nie jest wyraźnie widoczna w widmach, zmienia charakterystykę spektralną odcieku. Widma odcieku z dodatkiem młóta różnią się od widm bez jego dodatku. Występuje wyraźna zmiana intensywności grup -OH, zarówno w zakresie $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ (rys. 12a), jak i w zakresie daktyloskopowym (rys. 12b). W tym drugim zakresie widoczna jest również zmiana intensywności pasm -OH (1372 i 1315 cm^{-1}), choć czasami pasmo przy 1315 cm^{-1} jest również przypisywane obecności grup COO^- . Ilość grup hydroksylowych jest mniejsza w przypadku próbek z dodatkiem młóta. Ustalono (Machado da Silva i in., 2012), że dostępność grup hydroksylowych jest kluczowa dla immobilizacji enzymów na młócie poprzez wiązanie kowalencyjne. W konsekwencji mniejsza liczba grup -OH może powodować mniejszą dostępność młóta dla enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy. Analiza widm FT-IR/PAS pozwala stwierdzić, że proces kawitacji nie powoduje znaczącego wzrostu liczby grup -OH w mieszaninie młóta i odcieków, w porównaniu z próbkami bez dodatku młóta.

W widmie mieszaniny odcieków i młóta po procesie kawitacji pojawiają się pasma, które nie są widoczne w widmie tej samej próbki przed kawitacją. Są to pasma przy 1600 cm^{-1} i ok. 1500 cm^{-1} , wskazujące na obecność związków aromatycznych. Najprawdopodobniej kawitacja wytwarza lub uwalnia związki aromatyczne, których ilość jest większa niż w materiale wyjściowym.



Rys. 12. Widma FT-IR/PAS badanych próbek w zakresie a) 3800-2400 cm⁻¹, b) 2000-600 cm⁻¹ (Lebiocka i in., 2018)

W przypadku próbek odcieków bez dodatku młóta spadek intensywności pasm wskazujący na obecność grup tlenowych, peptydowych i ugrupowań aromatycznych w widmie IR odcieku po kawitacji, może być uznany za dowód zmniejszenia liczby związków zawierających te grupy funkcyjne (Bis i in., 2015). W przypadku widm mieszaniny z dodatkiem młóta intensywność pasm w 2000-600 cm⁻¹ (rys. 12b) pozostaje prawie niezmienną. Nieznaczny wzrost intensywności pasm jest najprawdopodobniej spowodowany zmianami gęstości próbki, ponieważ, jak już wspomniano, substancje o mniejszej wielkości cząstek (fragmentacja spowodowana kawitacją) generują silniejszy sygnał fotoakustyczny (Rosencwaig, 1980; Waller i Brown, 1996).

Przeprowadzone badania (Lebiocka i in., 2018) wykazały, że kawitacja hydrodynamiczna mieszaniny młóta i odcieku z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych spowodowała znaczny wzrost zarówno wartości BZT₅, jak i proporcji BZT₅/ChZT (odpowiednio o 45 i 42%). Świadczy to o wzroście stężenia substancji organicznych podatnych na szybki rozkład co powoduje, że taka mieszanina jest bardziej dostępna dla mikroorganizmów w późniejszym procesie fermentacji metanowej. Ponadto, zaobserwowano wzrost stężenia rozpuszczalnych związków organicznych (wyrażonych wartością ChZT), co wskazuje na skuteczny rozkład i solubilizację złożonej materii organicznej. Analiza morfologii próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM potwierdziła widoczną fragmentację struktury młóta. Analiza FT-IR/PAS wykazała, że niektóre pasma pojawiły się w widmie kawitowanego młóta rozcieńczonego odciekami, a nie były widoczne w widmie tej samej próbki przed kawitacją. Obecność nowych związków może mieć potencjalnie wpływ na biodostępność takiego kosubstratu, a tym samym na proces fermentacji.

7. Wpływ współfermentacji na rozkład materii organicznej i jakość odpadów pofermentacyjnych - badania FT-IR/PAS

Fermentacja to mikrobiologiczny proces rozkładu substancji organicznych, przeprowadzany w warunkach beztlenowych przez złożone konsorcjum mikroorganizmów, z wydzieleniem metanu jako głównego produktu. Gdy substratem do procesu fermentacji są odpady organiczne (tj. ścieki, frakcja organiczna odpadów komunalnych, osady ściekowe), produkt fermentacji nazywa się biogazem. Głównymi składnikami biogazu są: metan (55-70%), ditlenek węgla (30-45%), azot (do 3%) oraz niewielkie ilości tlenu i siarkowodoru (Oleszkiewicz i in., 1998). W przypadku niektórych rodzajów odpadów, z uwagi na potencjalne ryzyko zakłóceń procesu fermentacji, bądź niedostateczną produkcję biogazu (ze względu na skład chemiczny, np. niskie stężenie związków organicznych, niską wartość proporcji C/N), stosuje się procesy współfermentacji danego odpadu z kosubstratami, mającymi wyższą wartość potencjału biogazowego i zapewniającymi eliminację deficytów typowych dla substratu podstawowego (Montusiewicz, 2012). Mogą to być biodegradowalne odpady z rolnictwa (masa roślinna, odchody zwierzęce), odpady z rzeźni, ubojni, zakładów przetwórstwa mięsnego, odpady z zakładów produkcji olejów roślinnych czy zwierzęcych, odpady z drożdżowni, browarów, wytwórni win i gorzelnii, odpady z przemysłu mleczarskiego, papierniczego, farmaceutycznego (odpady białkowe, komórki bakteryjne, grzybnie), odpady komunalne (frakcja organiczna odpadów komunalnych, odpady z ogrodów, targowisk) oraz odpady z oczyszczalni ścieków, takie jak osad wstępny, czy nadmierny (Montusiewicz, 2012).

Osady ściekowe, wstępny i nadmierny, powstają podczas oczyszczania ścieków komunalnych. Osad wstępny podlega szybkiemu rozkładowi podczas fermentacji metanowej, natomiast fermentacja osadu nadmiernego zachodzi wolniej i w ograniczonym stopniu, gdyż ściany i błony komórkowe mikroorganizmów osadu czynnego są odporne na rozkład w konwencjonalnych reaktorach mezofilowych (Borowski i Szopa, 2007). W oczyszczalniach ścieków komunalnych, stabilizacja i ostateczne unieszkodliwianie osadów ściekowych stanowią poważny problem nie tylko ze względu na złożoność procesów technologicznych, ale również ich wysokie koszty sięgające ok. 50% kosztów ogólnych oczyszczalni (Montusiewicz, 2012). Niezwykle istotne jest zatem przetworzenie powstających osadów na biogaz. Zapewni to pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych (odpadów) i ograniczy negatywny wpływ osadów na środowisko.

Jednym z kosubstratów procesu współfermentacji może być również odciek ze składowiska odpadów. W skład odcieków ze składowisk ustabilizowanych, wchodzi głównie związki, które nie ulegają biodegradacji. Są to kwasy humusowe oraz rozpuszczone sole (chlorki, węglany, azotany, fosforany, siarczany). Wskazana jest

zatem implementacja metod, które umożliwiłyby zmniejszenie negatywnego oddziaływania odcieków na środowisko. Zastosowanie biologicznych i fizykochemicznych procesów intensyfikujących biodegradację tych związków jest koniecznością (Abbas i in., 2009; Abood i in., 2014; Wang i in., 2012; Xie i in., 2010). W literaturze znaleźć można przykłady rozwiązań obejmujących wieloetapowe systemy usuwania zanieczyszczeń obecnych w odciekach. Są to głównie procesy zaawansowanego utleniania (m.in. reakcje Fentona, fotokataliza heterogeniczna), które towarzyszą procesom rozkładu biochemicznego, zarówno w warunkach aerobowych, jak i anaerobowych (Hassan i in., 2017). Takie układy mogą być również wspomagane procesami koagulacji i sedymentacji (Li i in., 2009; Silva i in., 2017).

Biochemiczny rozkład zanieczyszczeń zawartych w odciekach ze składowisk ustabilizowanych jest mało efektywny z uwagi na obecność substancji trudno-rozkładalnych. Coraz częściej zatem stosuje się rozwiązania, które zapewniają ich wstępną degradację. Yu i in. (2014) zaproponowali bioaugmentację odcieków za pomocą szczepów bakterii *Bacillus cereus* i *Enterococcus casseliflavus*, które wykazywały doskonałą tolerancję na związki aminowe oraz kwasy humusowe. Kalcikova i inni (2014) wykorzystali enzymy wytwarzane przez grzyby (lakkaza, peroksydaza ligninowa, peroksydaza manganowa), jako rozwiązanie problemu degradacji trudno-rozkładalnej materii organicznej, jak i toksyczności starych odcieków.

Lebiocka i in. (2010) analizowali przebieg współfermentacji osadów ściekowych i odcieków ze składowiska odpadów komunalnych o długim wieku, bez ich wcześniejszej obróbki wstępnej. Okazało się, że nawet 5% v/v dodatek odcieków jako kosubstratu do współfermentacji z osadami ściekowymi spowodował 30%-owy spadek wydajności produkcji biogazu, co świadczyło o toksycznym wpływie odcieków na biomasę mikroorganizmów w komorze fermentacyjnej. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy zastosowano kawitację odcieku z ustabilizowanego składowiska odpadów, jako metodę wstępnej obróbki, zapewniającą rozkład substancji trudnodegradowalnych i wzrost indeksu biodegradowalności kosubstratu przed procesem jego współfermentacji z osadami ściekowymi. Takie rozwiązanie jest jednym z pierwszych zastosowań kawitacji do wstępnej obróbki odcieku przed procesem współfermentacji. Podobne badania przeprowadzili Oz i Yarimtepe (2014), wykorzystując ultradźwięki do wstępnej obróbki odcieków.

7.1. Współfermentacja osadów ściekowych i kawitowanych odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych

W niniejszym rozdziale autorka przedstawia wyniki badań uzyskanych za pomocą techniki FT-IR/PAS, które pozwoliły na ocenę efektywności współfermentacji kawitowanych odcieków ze składowiska o długim wieku i osadów

ściekowych oraz ocenę jakości otrzymanych odpadów pofermentacyjnych (Montusiewicz i in., 2018).

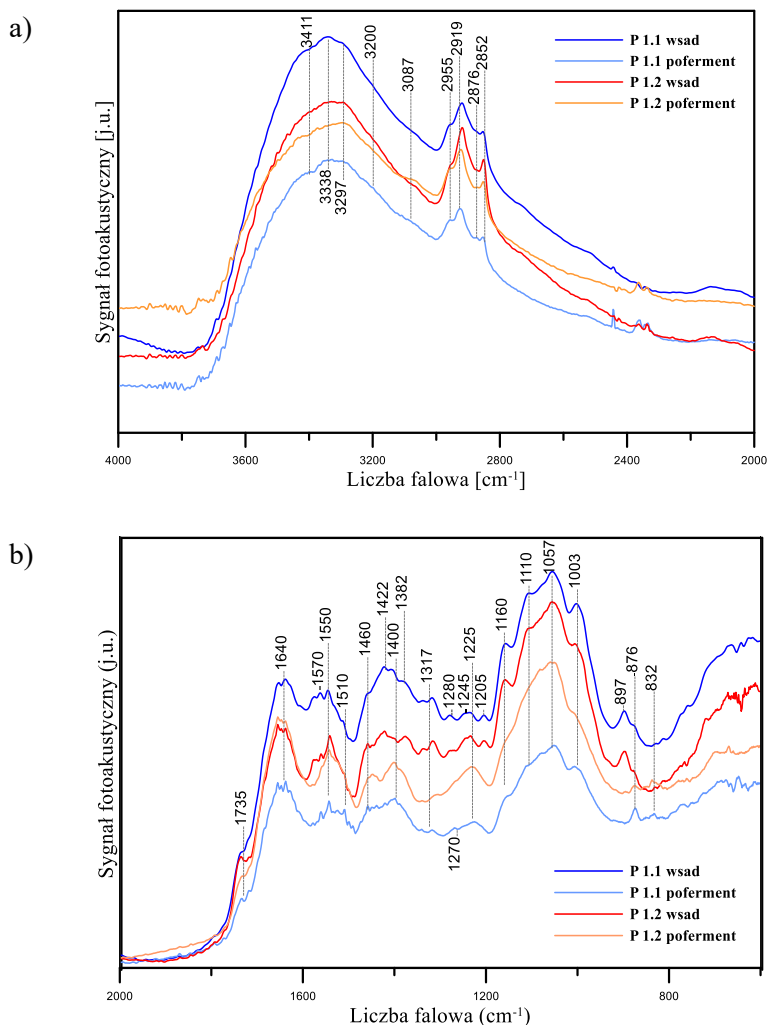
Badania prowadzono w trakcie trzech eksperymentów, które różniły się hydraulicznym czasem zatrzymania HRT. Każdy z eksperymentów składał się z dwóch przebiegów, wykonywanych jednocześnie w dwóch równoległych układach (pierwszy z nich był eksperymentem kontrolnym, drugi eksperymentem właściwym). Czas trwania każdego z eksperymentów wynosił 90 dni: 30 dni to aklimatyzacja i 60 dni – pomiary. Komory fermentacyjne były zasilane regularnie raz dziennie określoną objętością osadu ściekowego (SS) lub mieszaniną SS i kawitowanego odcieku (CL). Odprowadzano również analogiczną objętość odpadów pofermentacyjnych (pofermentu).

Eksperyment 1 (przebiegi P 1.1 i P 1.2) został przeprowadzony przy założeniu, że wprowadzenie CL zwiększy obciążenie hydrauliczne, a zatem HRT będzie skrócony w porównaniu z SS. Eksperyment 2 (przebiegi P 2.1 i P 2.2) oraz Eksperyment 3 (przebiegi P 3.1 i P 3.2) wykorzystano do oceny wrażliwości współfermentacji na niewielki wzrost HRT. Ze względu na zmiany charakterystyki dodawanych osadów ściekowych, każde doświadczenie wymagało indywidualnej kontroli (to jest, odpowiednio, P 1.1, P 2.1 i P 3.1). Szczegółowe dane eksperymentu zostały przedstawione w tabeli 3. Próbkę uzyskane ze wszystkich przebiegów przed badaniami FT-IR/PAS zostały poddane sublimacji (zliofilizowane).

Tab. 3. Parametry operacyjne eksperymentów (Montusiewicz i in., 2018)

Przebieg		Objętość osadu ściekowego (SS) (dm ³)	Objętość kawitowanego odcieku (CL) (dm ³)	Stosunek objętościowy SS:CL	HRT (dni)
Eksperyment 1	P 1.1	2.0	–	100:0	20
	P 1.2	2.0	0.1	95:5	19.1
Eksperyment 2	P 2.1	2.0	–	100:0	20
	P 2.2	1.9	0.1	95:5	20
Eksperyment 3	P 3.1	2.0	–	100:0	20
	P 3.2	1.8	0.1	95:5	21.1

Widma FT-IR/PAS próbek surowego (P 1.1 wsad) oraz przefermentowanego osadu ściekowego z eksperymentu 1 (P 1.1 poferment) oraz analogiczne widma z eksperymentu 2, gdzie zastosowano wsad wzbogacony kawitowanym odciekiem (odpowiednio P 1.2 wsad i P 1.2 poferment) przedstawiono na rys. 13a (zakres 4000–2000 cm⁻¹) oraz rys. 13b (zakres 2000–600 cm⁻¹). Obszar widmowy podzielono na dwa zakresy w celu poprawy czytelności danych.



Rys. 13. Widma FT-IR/PAS próbek P 1.1 i P 1.2 przed i po procesie fermentacji (wsad i poferment): 4000-2000 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Montusiewicz i in., 2018)

W zakresie 4000–2000 cm^{-1} (rys. 13a) widoczne są szerokie pasma absorpcyjne z maksimum przy $\sim 3411 \text{ cm}^{-1}$ (drżania rozciągające grup hydroksylowych O–H połączonych wiązaniami wodorowymi oraz/lub drżania grup N–H w wiązanach peptydowych), 3338 cm^{-1} (woda i/lub wiązania N–H połączone wiązaniami wodorowymi), 3297 cm^{-1} (drżania rozciągające N–H), 3200 cm^{-1} (połączone wiązaniami wodorowymi grupy O–H w COOH i/lub drżania N–H grup peptydowych) i 3087 cm^{-1} (=C–H w strukturach aromatycznych i/lub drżania N–H) (Socrates, 2001). Widoczne są również pasma w zakresie 2955–2850 cm^{-1} (drżania alifatycznych grup C–H). Słabe pasmo z maksimum przy $\sim 2733 \text{ cm}^{-1}$ wskazuje na obecność grup aminowych (Socrates, 2001). Słabe pasmo przy 2137 cm^{-1} można przypisać obecności drgań rozciągających grup nitrylowych ($-\text{C}\equiv\text{N}$) oraz izonitrylowych

(-N=C) (Cao i in., 2013). Intensywność tych pasm, a w szczególności pasm wskazujących na obecność grup O-H i N-H, jest niższa w przypadku próbek P 1.1 i P 1.2 po fermentacji, a pasmo $\text{-C}\equiv\text{N}$ praktycznie zanikło. Zmiany intensywności pasm w zakresie $2995\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ również wskazują na rozkład materii organicznej i mogą być użyteczne jako wskaźnik wydajności procesu fermentacji metanowej (Grube i in., 2006).

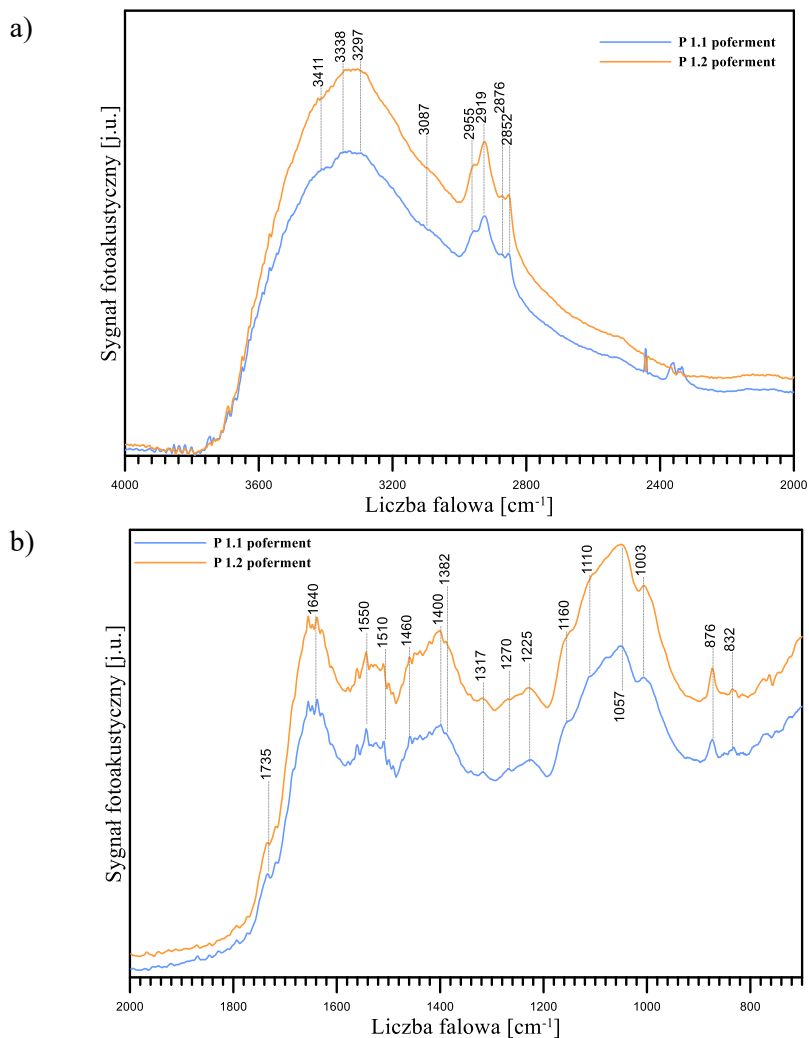
W zakresie $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 13b) w widmach wsadu P 1.1 i P 1.2 widocznych jest kilka pasm, wskazujących na obecność grup karboksylowych i aminokwasów: 1735 cm^{-1} (drżania rozciągające estrowych grup C=O w pektynach (Kacurakowa i in., 2002)); 1640 i 1550 cm^{-1} (drżania rozciągające C=O odpowiednio w pierwszorzędowych i drugorzędowych grupach amidowych i/lub aromatyczne grupy C=C sprzężone z C=O w zdysocjowanych grupach karboksylowych COO^- (Grube i in., 2006; Francioso i in., 2010); 1422 i 1245 cm^{-1} – pasma przypisywane odpowiednio drżaniom rozciągającym grup karboksylanowych (-COO^-) i drżaniom C-O w kwasach karboksylowych; 1510 , 1460 , 1280 i 1225 cm^{-1} – drżania rdzenia ligninowego (Grube et al., 2006), czyli drżania C=C pierścieni aromatycznych oraz C-H i C-O-C w ugrupowaniach eterowych oraz pasma przy 1400 cm^{-1} pochodzące od drżań C-H i OH grup COOH. Pasma przy 1570 , 1382 , 1340 i 1317 cm^{-1} wskazują na obecność amidów trzeciorzędowych w białkach, podobnie jak pasma przy 1280 , 1245 i 1205 cm^{-1} (Socrates, 2001). Pasma przy ~ 1380 i 1340 cm^{-1} wskazują na obecność grup C-H i związków aminowych, a pasmo przy 1317 cm^{-1} można przypisać zarówno drżaniom grup aminowych, jak i grupom karboksylanowym (-COO^-).

Najbardziej intensywne pasma pojawiają się w zakresie $1160\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Pasma w tym zakresie są charakterystyczne dla grup funkcyjnych występujących w celulozie i piranozie (drżania pierścieni aromatycznych przy 1057 cm^{-1}) oraz białkach – asymetryczne drżania C-O-C w wiązaniach glikozydowych (Grube i in., 2006) oraz drżania trzeciorzędowych grup amidowych (1160 cm^{-1}). Dodatkowo, pasma w zakresie $1110\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drżaniom C-O w cukrach i alkoholach.

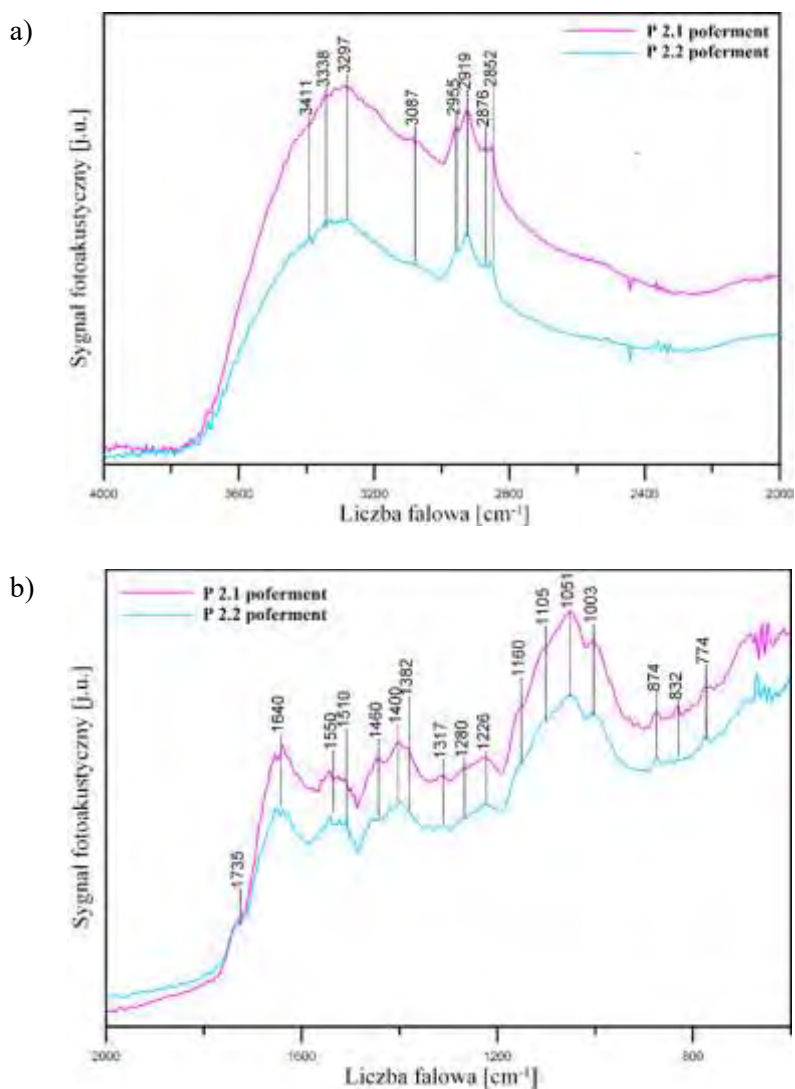
Niektóre pasma w zakresach liczb falowych $1160\text{--}1000$ i $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ mogą również wskazywać na obecność związków mineralnych. Pasma w zakresie $870\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ przypisywane są również drżaniom deformacyjnym poza płaszczyzną aromatycznych grup =C-H (Xiaoli i in., 2013). Tak więc analiza FT-IR/PAS wykazała obecność białek, tłuszczów i polisacharydów.

Intensywność wszystkich pasm zmniejszyła się w widmach pofermentu P 1.1 i P 1.2, zarówno w zakresie $4000\text{--}2400$ (rys. 13a), jak i $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 13b). Niektóre pasma (np. 1570 , 1422 , 1382 , 1340 , 1280 , 1245 , 1205 i 897 cm^{-1}) przypisywane organicznym związkom azotu, głównie amidom w peptydach i białkach, prawie całkowicie zanikły. Fakty te wskazują, że fermentacja metanowa znacznie zmniejszyła ilość materii organicznej w osadach ściekowych.

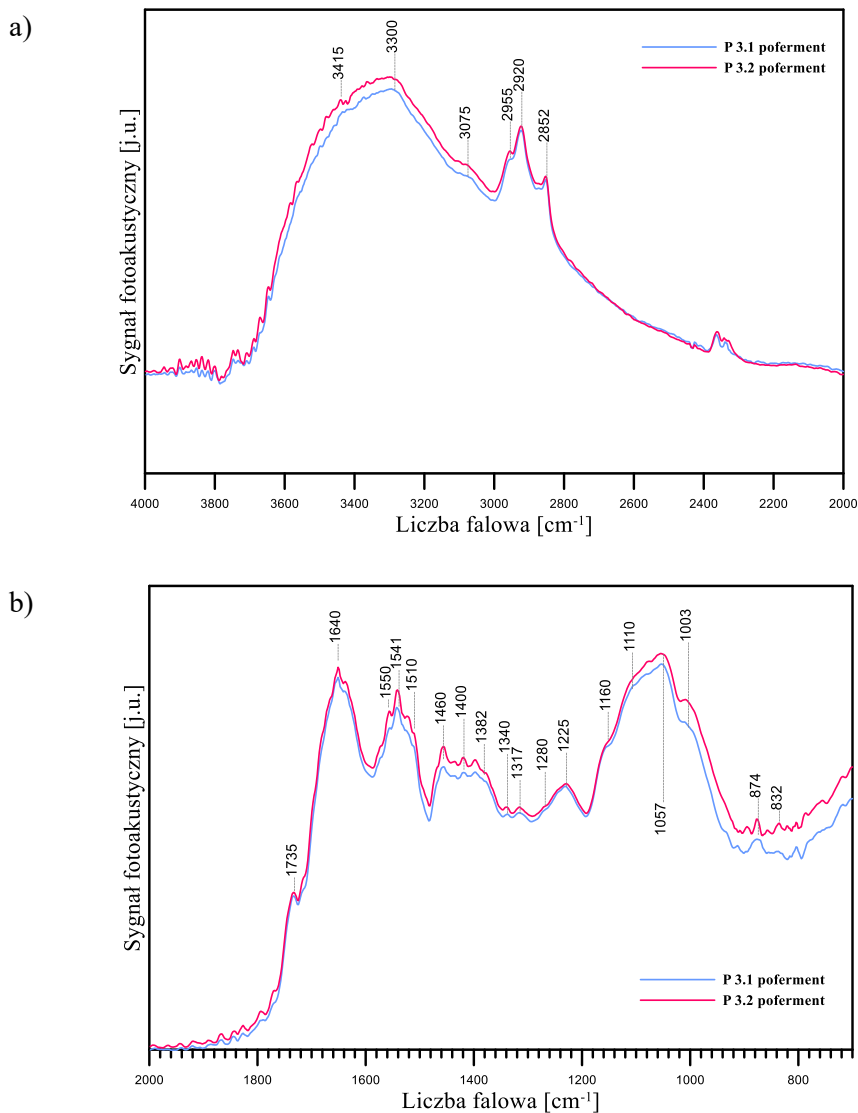
Na spadek stężenia związków organicznych w pofermencie wpłynęło zarówno dodanie kawitowanych odcieków, jak i odpowiedni dobór HRT. Porównując widmo FT-IR/PAS osadu ściekowego współfermentowanego z 5% dodatkiem CL przy HRT równym 19,1 dnia (P 1.2) i widmo osadu ściekowego przy HRT równym 20 dni (P 1.1) (rys. 14) wykazano niższe intensywności pasm w widmie P 1.1, zarówno w zakresie $4000-2000\text{ cm}^{-1}$, jak i $2000-600\text{ cm}^{-1}$. Oznacza to, że stopień rozkładu materii organicznej był wyższy dla osadów ściekowych poddanych procesowi fermentacji przez 20 dni w porównaniu z ich współfermentacją z CL przez krótszy czas (19,1 dni). Obserwacje te były zgodne z innymi danymi uzyskanymi w trakcie eksperymentów współfermentacji (Montusiewicz i in., 2018).



Rys. 14. Widma FT-IR/PAS próbek P 1.1 i P 1.2 (eksperyment 1) po procesie fermentacji: a) $4000-2400\text{ cm}^{-1}$, b) $2000-600\text{ cm}^{-1}$ (Montusiewicz i in., 2018)



Rys. 15. Widma FT-IR/PAS próbek P 2.1 i P 2.2 (eksperyment 2) po procesie fermentacji: a) 4000-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Montusiewicz i in., 2018)



Rys. 16. Widma FT-IR/PAS próbek P 3.1 i P 3.2 (eksperyment 3) po procesie fermentacji: a) 4000-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Montusiewicz i in., 2018)

Dodatek 5% v/v odcieku nie był widoczny w widmach FT-IR/PAS, jednakże jego wpływ na stopień rozkładu materii organicznej jest zauważalny, szczególnie w przypadku, gdy HRT wydłużono do 20 dni (Eksperyment 2). Widmo przefermentowanego osadu ściekowego (P 2.1 poferment) oraz widmo osadu ściekowego współfermentowanego z kawitowanymi odciekami (P 2.2 poferment) przy identycznym HRT, przedstawiono na rys. 15a (zakres 4000–2000 cm^{-1})

i rys. 15b (zakres 2000–600 cm^{-1}). Położenie pasm jest podobne w przypadku widm obydwu próbek, jednakże intensywność szczególnie pasm w zakresie 2000–600 cm^{-1} , czyli w zakresie drgań grup tlenowych (rys. 15b) jest niższa dla przebiegu P 2.2, co wskazuje na fakt, że dodatek odcieków do procesu współfermentacji wpłynął korzystnie na proces rozkładu substancji organicznych. Potwierdzeniem tego faktu są dane kinetyczne oraz wzrost produkcji biogazu w przypadku przebiegu P 2.2 w porównaniu do przebiegu P 2.1 (Montusiewicz i in., 2018). Intensywności pasm w widmach próbki z przebiegu P 1.2 poferment (rys. 14a,b) oraz próbki P2.2 poferment (rys. 15a,b) potwierdzają również fakt, że wydłużenie HRT o 1 dzień spowodowało wzrost stopnia rozkładu materii organicznej w procesie współfermentacji.

Zwiększenie HRT wpłynęło na stopień rozkładu materii organicznej. Wydawałoby się, że im dłuższy jest HRT, tym większa jest wydajność rozkładu oraz lepsza jakość pofermentu. Okazało się jednak, że wydłużenie HRT do 21,1 dnia nie miało znaczącego pozytywnego wpływu zarówno na kinetykę współfermentacji, jak i niewykorzystany potencjał biogazu, który pozostał praktycznie taki sam w przypadku przebiegów P 3.1 i P 3.2 w eksperymencie 3 (Montusiewicz i in., 2018). Takie wydłużenie HRT nie zapewniło zatem dalszej, korzystnej degradacji materii organicznej, w związku z tym wydaje się ekonomicznie nieuzasadnione. Potwierdzić to można analizując widma FT-IR/PAS próbek pofermentu (rys. 16), gdzie HRT wyniósł 20 dni (P 3.1 poferment) i produktu współfermentacji SS i 5% v/v CL przy HRT 21,1 dnia (P 3.2 poferment). Zarówno intensywność, jak i pozycja pasm w widmach obydwu próbek pozostała niezmienną, co wskazuje na taką samą jakość pofermentu. W związku z tym można założyć, że wydłużenie HRT do 21,1 dnia nie miało pozytywnego wpływu na wydajność współfermentacji i nie poprawiło jakości odpadów pofermentacyjnych.

7.2. Współfermentacja kawitowanej mieszaniny młóta browarnianego i odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów z osadami ściekowymi

Układy złożone, dwu- bądź wieloskładnikowe są układami niezwykle trudnymi do badania za pomocą spektroskopii IR. W literaturze można spotkać doniesienia na temat zastosowania spektroskopii IR w badaniu jakości pofermentu po procesie fermentacji metanowej w układach jednoskładnikowych (Rodríguez-Abalde i in., 2013), dwuskładnikowych (Cuetos i in., 2009; Okewale i in., 2018; Iocoli i in., 2019; Xiaofeng i in., 2014; Yu i in., 2014; Saha i in., 2019; Kumari i in., 2018; Borowski i Kucner, 2015), natomiast doniesienia o układach trójskładnikowych są niezwykle rzadkie (Zhang i in., 2018).

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania FT-IR/PAS układu wieloskładnikowego. Wyniki tych badań pozwoliły na ocenę efektywności współfermentacji kawitowanej mieszaniny młóta i odcieków ze składowiska o długim

wieku z substratem podstawowym w postaci osadów ściekowych oraz umożliwiły ocenę jakości odpadów pofermentacyjnych. Czas współfermentacji był w tym przypadku wydłużony (HRT = 21,1 dni) z uwagi na obecność odcieków, które wykazują dużą zawartość związków trudnorozkładalnych.

Badania opisane w rozdziale 6.3 wykazały, że kawitacja hydrodynamiczna mieszaniny młóta i odcieku z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych powoduje, że taka mieszanina może być bardziej dostępna dla mikroorganizmów w późniejszym procesie fermentacji metanowej. Odnotowano również, że jako uboczny produkt kawitacji powstają związki aromatyczne, które mogą oddziaływać inhibicyjnie na mikroorganizmy prowadzące beztlenowy rozkład materii organicznej.

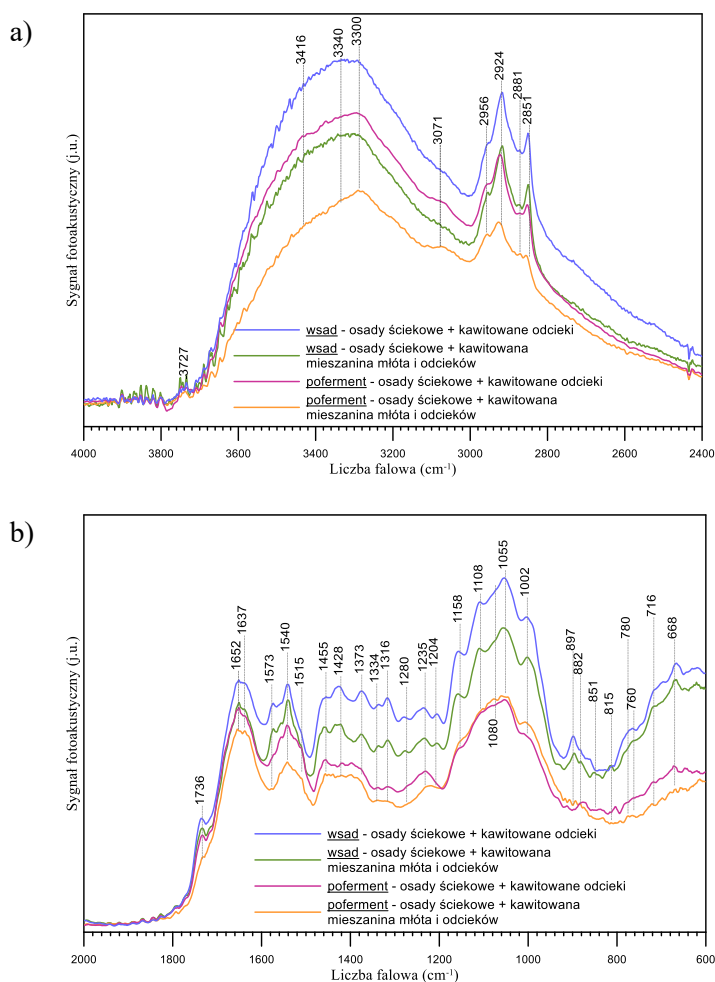
Na rys. 17 przedstawiono widma FT-IR/PAS wieloskładnikowej mieszaniny zawierającej osady ściekowe z dodatkiem 5% v/v kawitowanej mieszaniny młóta i odcieków ze składowiska, przed i po procesie współfermentacji (wcześniejsze badania wykazały, że taka ilość kosubstratu jest w tym przypadku optymalna (Lebiocka i in., 2010)) oraz, dla porównania, analogiczne widma mieszaniny osadów ściekowych i kawitowanych odcieków (bez dodatku młóta).

W zakresie $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ w widmie pofermentu osadów ściekowych z młótem i odciekami (rys. 17a) widoczny jest znaczny spadek intensywności pasm grup hydroksylowych O–H połączonych wiązaniami wodorowymi i drgań grup N–H w wiązaniach peptydowych, oraz znaczny spadek intensywności drgań alifatycznych grup C–H w zakresie $2955\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na rozkład materii organicznej (Grube i in., 2006). Spadek ten jest większy w widmie pofermentu z młótem, niż z samymi odciekami, bez młóta.

Interpretacja zakresu daktyloskopowego dostarcza jeszcze więcej informacji, pomimo złożoności składu mieszaniny i pomimo faktu, że niektóre pasma mogą posiadać wkład drgań wielu grup funkcyjnych (rys. 17b). Dla przypomnienia, w tym zakresie w widmie obydwu wsadów widocznych jest kilka pasm, wskazujących na obecność grup karboksylowych i aminokwasów: 1735 cm^{-1} (drgania rozciągające estrowych grup C=O w pektynach (Kacurakowa i in., 2002)); 1652 , 1637 i 1540 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O odpowiednio w pierwszorzędowych i drugorzędowych grupach amidowych i/lub aromatyczne grupy C=C sprzężone z C=O w zdysocjowanych grupach karboksylowych COO^- (Grube i in., 2006; Francioso i in., 2010; Popescu i in., 2010); 1428 i 1235 cm^{-1} – pasma przypisywane odpowiednio drganiom rozciągającym grup karboksylanowych ($-\text{COO}^-$) i drganiom C–O w kwasach karboksylowych; 1515 , 1455 , 1280 i 1235 cm^{-1} – drgania rdzenia ligninowego (Grube et al., 2006), czyli drgania C=C pierścieni aromatycznych, C–H i C–O–C w ugrupowaniach eterowych oraz grupy fenolowe z podstawnikami (np. tyrozyna), w łańcuchach białkowych (Gerasimowicz i in., 1986). Pasma przy 1573 , 1373 , 1334 i 1316 cm^{-1} wskazują na obecność amidów trzeciorzędowych w białkach, podobnie jak pasma przy 1280 , 1245 i 1205 cm^{-1} (Socrates, 2001). Pasma przy ~ 1373

i 1340 cm^{-1} wskazują na obecność grup C-H i związków aminowych, a pasmo przy 1317 cm^{-1} można przypisać zarówno drganiom grup aminowych, jak i grupom karboksylanowym ($-\text{COO}^-$).

Pasma w zakresie $1160\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (rys. 17b) są charakterystyczne dla grup funkcyjnych występujących w celulozie i piranozie (drgania pierścieni aromatycznych przy 1057 cm^{-1}) oraz białkach – asymetryczne drgania C-O-C w wiązaniach glikozydowych (Grube i in., 2006) oraz drgania trzeciorzędowych grup amidowych (1160 cm^{-1}). Pasma w zakresie $1110\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ to drgania C-O w cukrach i alkoholach. Niektóre pasma w zakresie liczb falowych $1160\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ i $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ mogą wskazywać również na obecność związków mineralnych.



Rys. 17. Widma FT-IR/PAS badanych próbek w zakresie a) $3800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

W widmie obydwu pofermentów (rys. 17b) widoczny jest znaczny spadek intensywności wszystkich pasm, jednak na największą uwagę zasługują pasma grup tlenowych. Niektóre pasma (np. 1570, 1428, 1373, 1334, 1280, 1235 i 897 cm^{-1}) przypisywane organicznym związkom azotu, głównie amidom w peptydach i białkach, prawie całkowicie znikły. Fakty te wskazują, że fermentacja metanowa znacznie zmniejszyła ilość materii organicznej w osadach ściekowych. Widma pofermentów różnią się jednak między sobą. W widmie pofermentu z dodatkiem młóta znacznie spada intensywność pasma grup karboksylowych (1736 cm^{-1}), pasm amidów i drgań aromatycznych grup C=C, sprzężonych z drganiami C=O w grupach COO⁻ (1573, 897 cm^{-1}), pasm amidów trzeciorzędowych w białkach (1573, 1373, 1334, 1316, 1280 i 1205 cm^{-1}) oraz pasm drgań deformacyjnych poza płaszczyzną grup C-H (poniżej 900 cm^{-1}). Zanik tych ostatnich wskazuje na znaczną fragmentację łańcuchów alifatycznych, natomiast praktyczny zanik pozostałych opisanych pasm, w porównaniu do widma pofermentu z dodatkiem samego kawitowanego odcieku wskazuje na to, że dodatek młóta jako kosubstratu znacznie poprawia efektywność procesu fermentacji, czyli skład mieszaniny jest korzystniejszy dla mikroorganizmów fermentacji metanowej. Analiza widm opisanych w tym rozdziale wykazała poprawę jakości pofermentu w układzie wieloskładnikowym.

Wyniki analizy FT-IR/PAS wskazują na korzystny wpływ kawitacji hydrodynamicznej na przekształcanie złożonych związków wielkocząsteczkowych w związki łatwiej biodegradowalne, zarówno w przypadku mieszanin jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych. Spadek intensywności pasm grup tlenowych, peptydowych i aromatycznych w widmach badanych mieszanin po kawitacji jest dowodem na rozkład, bądź fragmentację materii organicznej. Interpretacja widm FT-IR/PAS pozwala również stwierdzić, że dodatek wstępnie kawitowanych kosubstratów do współfermentacji wpływa korzystnie na przebieg tego procesu i poprawia jakość odpadów pofermentacyjnych.

Spektroskopia IR pozwala na ocenę efektów procesu kawitacji hydrodynamicznej w oparciu o produkty przemian materii organicznej. To z kolei umożliwia wnioskowanie dotyczące zarówno mechanizmów tych przemian, jak i mechanizmów kawitacji. Spektroskopia IR jest również doskonałym narzędziem do oceny jakości odpadów pofermentacyjnych.

8. Spektroskopia IR w monitorowaniu procesu otrzymywania biowęgla

Biowęgiel jest materiałem, który zwraca powszechną uwagę ze względu na potencjalną możliwość poprawy wydajności gleby (Steiner i in., 2008), rekultywacji zanieczyszczonych gleb (Beesley i in., 2010) i łagodzenia zmian klimatu (Lehmann, 2007; Woolf i in., 2010; Hwang i in., 2007). Biowęgiel jest bogatym w węgiel stałym materiałem otrzymanym z termochemicznej konwersji biomasy w środowisku o zerowej lub ograniczonej zawartości tlenu. W wyniku pirolizy materiału organicznego powstaje również biogaz i bioolej, które mogą być wykorzystane jako alternatywne źródła energii (Abnisa i in., 2011). Biowęgiel to produkt tani i przyjazny dla środowiska, może być stosowany samodzielnie lub jako składnik w mieszaninie, w celu poprawy jakości gleb i wzrostu roślin (Ahmad i in., 2014), wspomagający rekultywację i/lub ochronę przed konkretnym zanieczyszczeniem środowiska (remediacja gleby). Ze względu na alkaliczne pH biowęgla może on powodować efekt podobny do wapnowania gleb. W ten sposób biowęgla można skutecznie wykorzystać do odkwaszania gleby, a tym samym zwiększyć wydajność upraw.

Konwersja biomasy do biowęgla i jego późniejsze wykorzystanie do rekultywacji gleb zostały zaproponowane jako jedna z najlepszych metod łagodzenia zmian klimatu poprzez sekwestrację węgla w glebie (Lehmann i in., 2008). Ze względu na stosunkowo dużą powierzchnię właściwą, strukturę porowatą, obecność powierzchniowych grup funkcyjnych i wysoką zawartość minerałów, biowęgiel może być stosowany jako adsorbent zanieczyszczeń wody i powietrza (Ahmad i in., 2014; Mohan i in., 2014), katalizator usuwania smoły lub produkcji biodiesla (Shen, 2015; Konwar i in., 2014; You i in., 2017; Chi i in., 2018). Z wykorzystaniem biowęgla wiąże się również redukcja gazów cieplarnianych i produkcja energii (Lehmann i Joseph, 2009). Ostatnie doniesienia literaturowe mówią również o zastosowaniu biowęgla przy produkcji ogniw paliwowych (Yu i Zhao, 2014; Elleuch i in., 2013) i superkondensatorów (Gupta i in., 2015; Jiang i in., 2013).

Wraz z szybkim uprzemysłowieniem i wdrożeniem nowoczesnych praktyk rolniczych, jakość gleby stopniowo się pogarsza. Rozległe i nadmiarowe w stosunku do potrzeb stosowanie pestycydów doprowadziło w ciągu ostatnich kilku dekad do akumulacji ich pozostałości w stężeniach przekraczających zdolność samooczyszczania się gleby. W konsekwencji spowodowało to poważne zanieczyszczenie gleby i pogorszenie jej jakości (Vangronsveld i in., 2009). Potencjalny wpływ pestycydów na środowisko i zdrowie publiczne jest obecnie przedmiotem szczególnej uwagi. Problem stanowią również metale ciężkie (Kumpiene i in., 2008; Li i in., 2017). Dlatego też jednym z odpowiednich podejść wydaje się remediacja gleby przy użyciu zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska technik (Cheng i in., 2016; Powlson i in., 2011). Opisywane w literaturze techniki rekultywacji gleby, takie jak mycie za pomocą ekstrahentów, chemiczne

utlenianie/redukcja czy bioremediacja (Morillo i Villaverde, 2017), pomimo swojej skuteczności zwykle nie mają zastosowania na dużych obszarach rolnych. Wadami tych metod są również wysokie koszty, erozja gleby, wymywanie składników odżywczych, spadek plonów i wysokie ryzyko środowiskowe (Kumpiene i in., 2008, Powlson i in., 2011, Kong i in., 2014). Stosowanie rozwiązań wykorzystujących proces adsorpcji jest coraz częściej uważane za opłacalną alternatywę w rekultywacji zanieczyszczonych gleb (Lehmann i Joseph, 2009). Jedną z metod w tym zakresie jest zastosowanie biowęgla, który jest przyjazny dla środowiska i może być produkowany z wielu surowców. Biowęgiel może być skutecznym adsorbentem, korzystnym ekonomicznie i ekologicznie z następujących powodów: (i) może być wytwarzany z niskim śladem węglowym, (ii) może być otrzymywany z materiałów odpadowych, (iii) minimalizuje szkody środowiskowe (Beesley i in., 2010; Wang i in., 2012; Jin i in., 2014; Agyarko-Mintah i in., 2017).

Ze względu na specyficzne właściwości fizykochemiczne, biowęgiel posiada silne zdolności sorpcyjne zanieczyszczeń obecnych w środowisku glebowym. Najbardziej istotne są: porowatość, powierzchnia właściwa, ładunek powierzchniowy, pH, zawartość węgla, struktura aromatyczna, skład mineralogiczny oraz obecność grupy funkcyjnych (Liu i in., 2018). Porowatość i powierzchnia właściwa to dwie podstawowe właściwości, które wpływają na pojemność sorpcyjną biowęgla w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych, poprzez wypełnianie porów i sorpcję na powierzchni. Im większa jest porowatość i powierzchnia właściwa, tym większa jest pojemność sorpcyjna (Liu i in., 2018). Skład mineralogiczny biowęgla wpływa na jego zdolność wymiany kationów (Dias i in., 2010) oraz zmniejszenie dostępności pestycydów poprzez ich chelatowanie (Wei i in., 2001). Wysokie pH biowęgla może przyspieszać hydrolizę pestycydów w glebie (Liu i in., 2018).

Obecność powierzchniowych grup funkcyjnych, w tym grup karboksylowych (-COOH), hydroksylowych (-OH), laktonowych, ketonowych, amidowych czy aminowych jest niezbędna dla uzyskania pożądanego zdolności sorpcyjnej biowęgla (Antón-Herrero i in., 2018, Li i in., 2017) oraz dla wyjaśnienia mechanizmu usuwania adsorbentu (Yenisoy-Karakaş i in., 2004; Qambrani i in., 2017). Grupy -OH, -COOH i ketonowe pozwalają na adsorpcję z gleb kwaśnych substancji toksycznych i metali ciężkich, takich jak: glin (Al) i mangan (Mn) oraz arsen (As), kadm (Cd), miedź (Cu), nikiel (Ni) i ołów (Pb) (Qambrani i in., 2017). Tlenowe grupy funkcyjne odgrywają również rolę w adsorpcji zanieczyszczeń organicznych (Nguyen i in., 2007; Wang i in., 2010; Chen i in., 2011).

Kluczowymi czynnikami wpływającymi na ilość grup funkcyjnych na powierzchni biowęgla są temperatura pirolizy i użyty surowiec (Chen i in., 2015). Zastosowanie wysokiej temperatury pirolizy zwykle skutkuje wzrostem powierzchni właściwej i wzrostem porowatości biowęgla (Cantrell i in., 2012; Liu i in., 2017), jednakże prowadzi do zmniejszenia wartości stosunków H/C

(wodór/węgiel), O/C (tlen/węgiel) i N/C (azot/węgiel) (Liu i in., 2017), a w konsekwencji do zmniejszenia ilości grup funkcyjnych na biowęglu. Ponieważ usuwanie zanieczyszczeń uzależnione jest od obecności grup funkcyjnych (Qambrani i in., 2017), ich ubytek powoduje obniżenie efektywności procesu sorpcji. Dlatego tak ważne jest określenie warunków otrzymywania biowęglu w celu uzyskania produktu o pożądanym właściwościach, dedykowanego do rekultywacji gleby o określonej charakterystyce.

Chociaż głównym składnikiem biowęglu jest węgiel (C), zawiera on również wodór (H), tlen (O), śladowe ilości azotu (N) i siarki (S) oraz popiół (Liu i Charrua, 2015). Skład pierwiastkowy biowęglu, jego charakterystyka chemiczna i fizyczna, może się znacznie różnić w zależności od rodzaju i warunków wzrostu biomasy, czy innego surowca wykorzystywanego do produkcji biowęglu, a także od warunków pirolizy (Duku i in., 2011; Kambo i Dutta, 2015; Ahmad i in., 2012; Ahmad i in., 2014; Demirbas, 2004; Gascó i in., 2005; Novak i in., 2009; Lu i in., 2013; Méndez i in., 2013; Yavari i wsp., 2015). Surowcami do produkcji biowęglu mogą być zarówno odpady rolnicze i przemysłowe (kora, łupiny, słoma, nasiona, łupiny, wytloki, trociny, wióry drzewne, itp.), jak i odpady komunalne (Jin i in., 2014; Zornoza i in., 2016; Li i in., 2015).

Osady ściekowe mogą być zagospodarowane jako substrat do współfermentacji (bądź samodzielnej fermentacji), ale mogą być również substancją wyjściową do otrzymywania biowęgli (Agrafioti i in., 2013; Zhou i in., 2017; Yue i in., 2017; You i in., 2017; Li i in., 2019). Przy otrzymywaniu biowęgli, osady ściekowe poddaje się najczęściej procesowi pirolizy. Jak już wspomniano, temperatura jest jednym z najważniejszych parametrów tego procesu, a w konsekwencji znacząco wpływa na chemiczne i fizyczne właściwości biowęglu (Méndez i in., 2013). Biorąc pod uwagę potencjalne możliwości wykorzystania biowęglu w rolnictwie, do jego najważniejszych właściwości należy zaliczyć skład chemiczny oraz powierzchnię właściwą i porowatość. Pod względem składu chemicznego biowęgle różnią się od innych rodzajów materii organicznej znacznie większą zawartością aromatycznych związków węglowych. Materiały te zawierają również frakcję mineralną składającą się z makro i mikroelementów. Dzięki temu są cennym źródłem substancji mineralnych (m.in. wapnia, magnezu i węglanów) dla mikroorganizmów glebowych (Lehmann i in., 2011).

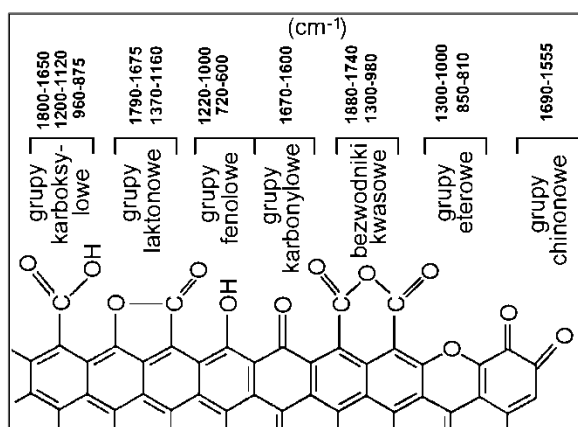
Monitorowanie procesu pirolizy w celu otrzymania produktu o pożądanym właściwościach jest niezwykle istotne, gdyż konkretne zastosowanie biowęglu zależy od jego właściwości fizycznych i chemicznych (Tag i in., 2016). W rezultacie biowęgiel powinien być scharakteryzowany i zdefiniowany (skład chemiczny, struktura) w trakcie procesu produkcyjnego (Lehmann i Czimczik, 2009).

W celu określenia właściwości fizykochemicznych biowęgli stosuje się różne metody: analizę elementarną (analiza zawartości pierwiastków CHN), spektrometrię

absorpcji atomowej (AAS, obecność metali) i plazmę sprzężoną indukcyjnie (ICP), pomiary powierzchni właściwej (S_{BET}), pH i potencjału zeta ζ , miareczkowanie kwaszasada (ilość kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych), zdolność wymiany kationów (CEC) i pomiary przewodności elektrycznej (EC), dyfrakcję rentgenowską XRD (oznaczanie zawartości minerałów) i spektroskopię w podczerwieni.

Ta ostatnia jest jedną z technik, która pozwala na szybki przegląd rodzaju grup funkcyjnych utworzonych na powierzchni biowęgla podczas procesu pirolizy, czyli *de facto* na jego monitorowanie. Jest to niezwykle ważna technika do badania chemii molekularnej biowęgla. FT-IR uzupełnia wyniki uzyskane przy użyciu innych metod analitycznych. Analiza IR i interpretacja widm IR pozwala na korekcję warunków procesu pirolizy, w celu otrzymania biowęgla o konkretnych, pożądanach właściwościach.

Spektroskopia w podczerwieni jest szybkim, względnie prostym i wydajnym narzędziem do charakteryzowania biowęgla, ale interpretacja widm IR węgla i biowęgla jest dość skomplikowana. Wynika to z faktu, że każda z grup funkcyjnych może odpowiadać za pojawianie się wielu pasm w różnych zakresach liczb falowych, więc każde pasmo może posiadać wkład wielu grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla (Painter i in., 1985). Przyporządkowanie pasm absorpcyjnych IR poszczególnym grupom funkcyjnym przedstawiono schematycznie na rys. 18.



Rys. 18. Przyporządkowanie pasm absorpcyjnych grupom występującym na powierzchni węgla (Ryczkowski i in., 2004)

Przypisywanie pasm absorpcyjnych na widmach IR węgla oparte jest na doświadczeniu w interpretacji widm związków organicznych, jednak dane literaturowe są często sprzeczne. Tzw. *pasmo węglowe*, przy ok. 1600 cm^{-1} , należy do najbardziej interesujących pasm. Jest często opisywane przez różnych autorów, różnie przez nich interpretowane i nadal kontrowersyjne. Niektórzy przypisują go drganiu C=O w laktonach (Gomez-Serrano i in., 1999) lub strukturom karboksylowo-węglanowym (Zawadzki, 1989). Morterra i Low (1982), przeprowadzając badania

izotopowe, wykluczyli przypisanie tego pasma grupom karbonylowym, natomiast przypisują je drganiom C=C w strukturach aromatycznych w obecności struktur tlenowych. Ich zdaniem pasmo to jest dowodem polaryzowania wiązań C=C przez obecne przy nich atomy tlenu. Morterra i in. (1988) zaobserwowali jednakże pojawienie się tego pasma także na widmach próbek nie zawierających tlenu, co mogło dowodzić, że jego obecność jest związana raczej z obecnością grup C=C, a nie grup C=O.

Obserwuje się różnice w widmach tej samej próbki, jeśli próbka przygotowywana była w różnych warunkach. Są one szczególnie widoczne w przypadku pasm, za których pojawianie się odpowiadają grupy C=O. Dzieje się tak na przykład w przypadku obecności na powierzchni węgla grup karboksylowych, widocznych w postaci pasma przy około 1700 cm^{-1} . Podczas ogrzewania mogą przekształcać się one w cykliczne bezwodniki kwasowe, charakteryzujące się pasmami absorpcyjnymi przy 1780 i 1840 cm^{-1} . W tym zakresie absorbują również cykliczne laktony, więc proste odróżnienie ich od bezwodników nie jest możliwe i może powodować błędy w interpretacji widma (Boehm, 2002).

Do scharakteryzowania biowęgla można wykorzystać szereg różnych technik w podczerwieni, w tym spektroskopię fotoakustyczną (PAS), spektroskopię całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR), spektroskopię rozproszonego odbicia (DRS) i spektroskopię transmisyjną (TS). Jednak wszystkie wyżej wymienione techniki mają pewne wady i ograniczenia, a dobór odpowiedniej techniki jest niezwykle ważny dla możliwie dokładnego zbadania powierzchni biowęgla.

Analiza biowęgla i innych materiałów węglowych o bardzo wysokiej zawartości węgla, za pomocą spektroskopii transmisyjnej IR jest niezwykle trudna ze względu na to, że takie materiały, będąc optycznie nieprzezroczyste, niemal całkowicie absorbują padające promieniowanie IR. Rozcieranie i rozcieńczanie bromkiem potasu może spowodować zniszczenie ich struktury. Z tego powodu analizę tych materiałów przeprowadza się głównie za pomocą technik ATR, DRS i PAS.

Wszystkie wyżej wymienione techniki (PAS, DRS, ATR, TS), w większym lub mniejszym stopniu, były wykorzystywane do analizy powierzchniowych grup funkcyjnych węgla i biowęgla. ATR jest obecnie najczęściej stosowaną techniką spektroskopii FT-IR do identyfikacji grup funkcyjnych w biowęglach. Technikę ATR wykorzystano np. do z badania:

- wpływu temperatury pirolizy na właściwości fizykochemiczne otrzymanego biowęgla (Kim i in., 2012; Ghani i in., 2014; Mukome i in., 2013),
- wpływu metody pirolizy na właściwości fizykochemiczne biowęgla (Mašek i in., 2013),
- analizy biowęgla przygotowywanych z różnych produktów ubocznych pochodzenia rolniczego (Cantrell i in., 2012; Liu i He, 2015)

- scharakteryzowania biowęgla wytwarzanych w warunkach z ograniczonym dostępem tlenu (Keiluweit i in., 2010).

Widmo w podczerwieni uzyskane za jej pomocą ATR nie jest jednakże identyczne z widmem uzyskanym np. metodą transmisyjną (rozdział 4.2).

Technika transmisyjna nie ma tych wad, ale jej wadą jest interferencja wody, co ma niezwykle istotne znaczenie w przypadku określania ilości grup –OH w strukturze otrzymanych biowęgla. W widmach wykonanych techniką TS można również znaleźć pewne artefakty spektralne, takie jak przesunięcia linii bazowej ze względu na rozpraszanie światła (Yang i Simms, 1995). Jednak spektroskopia transmisyjna jest stosowana m.in. do badania biowęgla uzyskanych z różnych surowców i w różnych temperaturach pirolizy (Al-Wabel i in., 2013; Abdulrazaq i in., 2014, Angin, 2013; Jung i in., 2016; Qiu i in., 2008), biowęgla pochodzących z różnych pozostałości rolniczych (Jindo i in., 2014), mineralizacji biowęgla (Harris i in., 2013) oraz efektów dodatku biowęgla na proces humifikacji materii organicznej (Wang i in., 2014). Technikę DRS wykorzystano np. do badania biowęgla uzyskanego z obornika (Cao i Harris, 2010). Technika fotoakustyczna jest względnie młodą techniką i jest coraz częściej stosowana w analizie biowęgla (Wang i in., 2014; Brewer i in., 2009; Yuan i in., 2011; Oleszczuk i in., 2014; Zielińska i in., 2015).

Według wiedzy autorki w światowej literaturze brakuje badań porównujących techniki TS, ATR, DRS i PAS do wykrywania i analizy grup funkcyjnych biowęgla, chociaż istnieją badania dotyczące porównania TS, ATR i DRS (Gogna i Goacher, 2018) oraz TS i DRS (Faix i Böttcher, 1992) do badania biomasy i materiałów pochodzących z biomasy. Yang i Simms (1995) porównali TS, DRS i PAS, badając włókna węglowe.

8.1. Dobór właściwej techniki IR do analizy biowęgla - porównanie technik PAS, ATR, DRS, TS.

W niniejszej pracy zastosowano cztery techniki spektroskopii w podczerwieni (PAS, DRS, ATR, TS) i porównano je w celu znalezienia najbardziej odpowiedniej techniki IR do analizy biowęgla otrzymanego z surowca roślinnego (wierzby). Celem niniejszych badań było nie tylko zbadanie składu chemicznego biowęgla, ale również określenie przydatności różnych technik spektroskopii IR do oceny różnic jakościowych pomiędzy widmami badanych biowęgla (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018).

Właściwości fizykochemiczne analizowanych biowęgla przedstawiono w tabeli 4. Wszystkie biowęgla, niezależnie od temperatury pirolizy, miały odczyn alkaliczny. Wzrost temperatury pirolizy zwiększył pH biowęgla. Oznaczenia BCW 500, BCW 600 i BCW 700 odnoszą się do biowęgla otrzymanych w temperaturze odpowiednio 500°C, 600°C i 700°C.

Tab. 4. Właściwości fizykochemiczne i skład pierwiastkowy biowęgla BCW (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018)

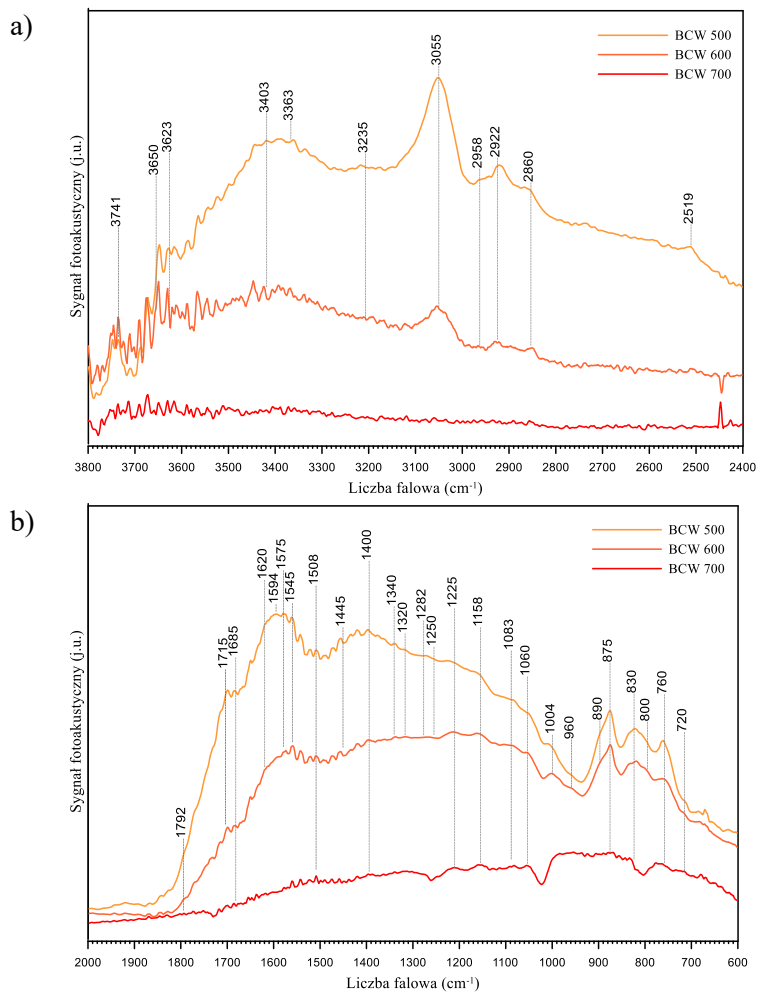
Biowęgiel	pH	Zawartość popiołu [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	O/C	H/C	(O+H)/C	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	V_{micro} [cm ³ /g]	S_{micro} [m ² /g]
BCW 500	10.18	8.18	75.18	2.52	2.47	11.65	0.116	0.402	0.144	119.47	0.0470	95.54
BCW 600	10.45	7.09	79.50	1.96	1.93	9.53	0.090	0.296	0.111	34.87	0.0177	35.02
BCW 700	11.39	5.64	82.38	1.46	1.67	8.85	0.081	0.213	0.098	13.26	0.0086	17.01

S_{BET} – powierzchnia właściwa, V_{micro} – objętość mikroporów, S_{micro} – powierzchnia mikroporów

Zwiększenie temperatury procesu pirolizy spowodowało wzrost zawartości węgla z 75,18% wagowych dla BCW 500 do 82,38% wag. dla biowęgla BCW 700. Zawartość wodoru zmniejszyła się z 2,52 do 1,46% wag., a zawartość tlenu zmniejszyła się z 11,65 do 8,85% wagowych. Wraz ze wzrostem temperatury stosunek H/C i O/C obniżył się, co oznacza, że biowęgiel zawiera więcej struktur aromatycznych (Angin, 2013). Fakt ten znajduje potwierdzenie w analizie widm IR badanych biowęgla, o czym będzie mowa w dalszej części pracy.

Spektroskopia fotoakustyczna

Widma fotoakustyczne otrzymanych biowęgla przedstawiono na Rys. 19. Widma charakteryzują się kilkoma głównymi pasmami. Pasma przy 3400 cm⁻¹ (rys. 19a) przypisuje się drganiom grup –OH nie połączonych wiązaniami wodorowymi w ugrupowaniach alkoholowych i fenolowych. Z kolei szerokie pasmo z maksimum przy ok. 3400 cm⁻¹ przypisuje się drganiom rozciągającym grup –OH, połączonych wiązaniami wodorowymi. Pasma z maksimum przy 3363 cm⁻¹ sugeruje obecność wiązań wodorowych OH-eter (Gomez-Serrano i in., 1999).



Rys. 19. Widma FT-IR/PAS badanych biowęgli w zakresie a) 3800-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018)

Pasmo przy ok. 3235 cm^{-1} jest przypisywane "wolnym" grupom $-\text{OH}$ kwasów karboksylowych (Qiu i Ling, 2006) lub drganiom rozciągającym C-H w pierścieniach pięciocłonowych związków heterocyklicznych, zawierających azot i tlen, takich jak furan i pirol (Keiluweit i in., 2010). Zmniejszenie intensywności tych pasm (3500-3200 cm^{-1}) dla próbek biowęgli uzyskanych w coraz wyższych temperaturach pirolizy wskazuje na odwodnienie celulozowych i ligninowych składników materiału wyjściowego (Keiluweit i in., 2010). Pasma przy ok. 3055 cm^{-1} , najbardziej intensywne w widmie próbki BCW 500, związane jest z rozciągającymi drganiami grup $=\text{C}-\text{H}$ w strukturach aromatycznych, co można potwierdzić obecnością stosunkowo intensywnego pasma przy 1575 cm^{-1} oraz pasmami w zakresie 960-700 cm^{-1} (drgania zginające poza płaszczyznę struktur aromatycznych) (rys. 19b) (Gomez-Serrano i in., 1999; Keiluweit i in., 2010). Pasma to może być jednak również

wynikiem nałożenia się pasm węglowodorów aromatycznych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych (Yang i Simms, 1995). Pasma węglowodorów aromatycznych są obecne w widmach BCW 500 i BCW 600, ale całkowicie zanikają w widmie BCW 700.

Pasma drgań rozciągających grup $-CH_3$, a w szczególności podstawniki metylowe pierścieni aromatycznych ($-CH_3$, 2958, 2860 cm^{-1}) i wiązania metylenowe łączące pierścienie aromatyczne ($-CH_2-$, 2922, 2519 cm^{-1}), są obecne w widmach próbek BCW 500 i BCW 600, ale prawie całkowicie zanikają w widmie BCW 700. Wyniki te są zgodne z danymi fizykochemicznymi zamieszczonymi w tabeli 4. Zmniejszenie stosunku H/C i zawartości wodoru w biowęglach wraz ze wzrostem temperatury pirolizy (tab. 4) są zgodne z danymi spektroskopowymi.

Drgania w zakresie 1600-1580 cm^{-1} , a w szczególności pasmo przy ok. 1600 cm^{-1} to najprawdopodobniej drgania grup $C=C$ w strukturach aromatycznych w obecności struktur tlenowych ($C=O$). Jednak to pasmo opisywane jest w literaturze i pojawia się również w widmach próbek, które nie zawierają struktur tlenowych, co może świadczyć, że jego obecność jest bardziej związana z $C=C$ niż $C=O$ (Zawadzki, 1989). Zatem pasmo przy ~ 1594 cm^{-1} obecne w widmach na rys. 19b. można przypisać zarówno rozciągającym drganiom grup $C=C$ w strukturach aromatycznych, jak i $C=O$ w karboksylanach, ketonach, chinonach (Morterra i in., 1988). Pasma przy ok. 875, 830 i 760 cm^{-1} odpowiadają za drgania deformacyjne poza płaszczyznę grup C-H w ugrupowaniach aromatycznych (drgania pierścieni z większą ilością podstawników pojawiają się przy niższych liczbach falowych (Yang i Simms, 1995).

Pasma przy ok. 720 cm^{-1} wskazuje na obecność alkanów o długim łańcuchu (drgania kołyszące CH_2). Spadek intensywności pasm przy 1650-1500 cm^{-1} względem tych przy 890-760 cm^{-1} (rys. 19b) świadczy o wzroście stopnia kondensacji biowęglu uzyskanego w podwyższonych temperaturach (Keiluweit i in., 2010). Na obecność grup $C=O$ wskazują pasma przy 1792, 1715 cm^{-1} (bezwodniki kwasowe, estry) i 1685 cm^{-1} (aldehydy/ketony, grupy karboksylowe) (Yang i Simms, 1995). Pasma przy 1508 i 1445 cm^{-1} są charakterystyczne dla szkieletowych drgań grup aromatycznych, co wskazuje na obecność lignin. Drgania pomiędzy 1400 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} wskazują na obecność trzeciorzędowych grup amidowych, C-H, C-O, O-H w fenolach i kwasach karboksylowych lub C-O-C w eterach (np. pasma grup C-O-C i fenolowe C-O w ligninach przy 1282 i 1250 cm^{-1} (Keiluweit i in., 2010). Spadek intensywności tlenowych grup funkcyjnych wraz ze wzrostem temperatury pirolizy jest również potwierdzeniem zmian właściwości fizykochemicznych biowęgli. Zmniejszenie ilości grup kwasowych znajduje potwierdzenie w zmianach pH próbek biowęgli otrzymanych w wyższych temperaturach oraz stosunku O/C i H/C (tab. 4).

Pasma odpowiedzialne za drgania deformacyjne C-H i rozciągające $C=C$ w strukturach aromatycznych również pojawiają się w zakresie 1200-1000 cm^{-1} . Dodatkowo, pasma w zakresie 1160-1000 cm^{-1} i 900-700 cm^{-1} mogą być przypisane

drGANIOM zWIĄZKÓW nieorganicznych w biowęglu, czyli drGANIOM grup krzemionkowych, węglanowych, fosforanowych i azotanowych (1083, 1060, 1004, 875, 830 cm^{-1}) (Keiluweit i in., 2010; Chukanov, 2014). Ostre pasmo przy ok. 670 cm^{-1} można przypisać CO_2 , który jest jednym z produktów pirolizy i pozostaje w porach, bądź jest wystarczająco silnie zWIĄZANY z powierzchnią biowęgla i nie można go usunąć w warunkach pomiaru. Pochodzenie tego pasma może być również spowodowane obecnością atmosferycznego CO_2 . W przypadku widm BCW 500 i BCW 600 (rys. 19) względna intensywność pasm wskazujących na obecność aromatycznych i/lub nieorganicznych składników biowęgla pozostała prawie niezmienniona, podczas gdy w przypadku BCW 700 znacznie się zmniejszyła. Analiza widma IR biowęgla BCW 700 wskazuje na utratę grup aromatycznych w stosunku do biowęgla otrzymanych w niższych temperaturach i przewagę węgla o strukturze grafitu (Bourke i in., 2007).

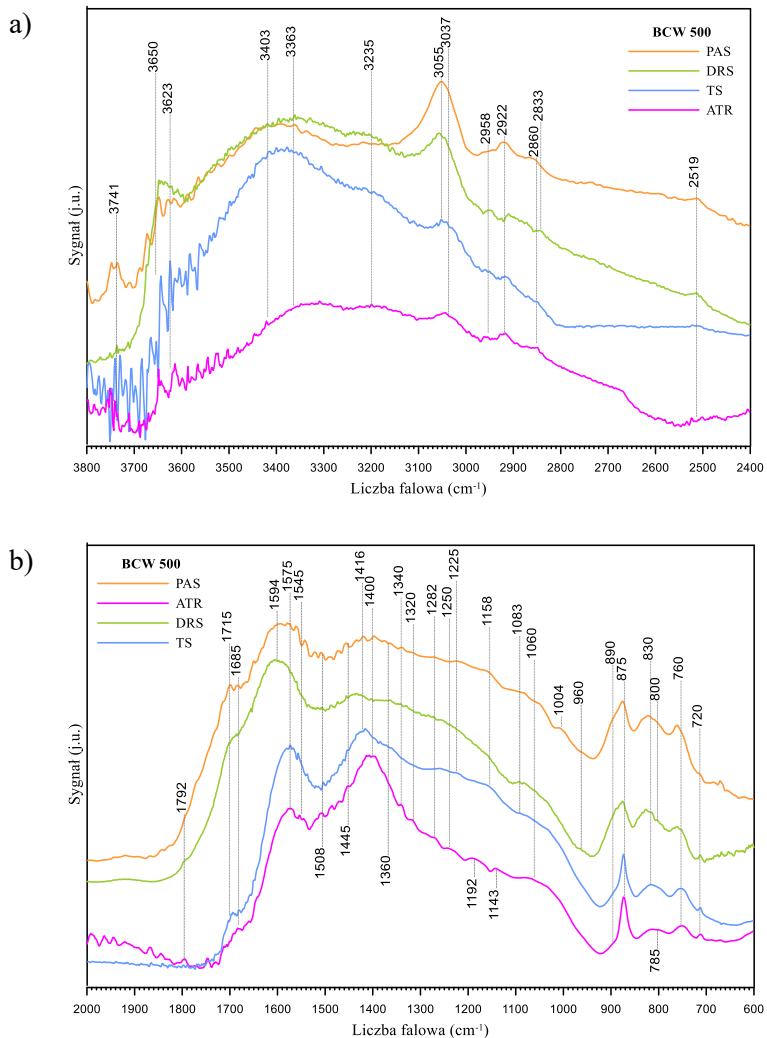
Podsumowując, różnice w widmach PAS odzwierciedlały utratę wody i ubytek materii organicznej (spadek intensywności grup C-H, grup funkcyjnych zawierających tlen i azot). Największy spadek intensywności pasm wystąpił w zakresie 3500-3200 cm^{-1} i 3055 cm^{-1} (struktury aromatyczne), a to ostatnie pasmo całkowicie zanikło w widmie BCW 700 (rys. 19a). Spadek intensywności pasm w widmach PAS próbek biowęgla wytwarzanych przy wzrastającej temperaturze pirolizy (rys. 19) może być również spowodowany zmianami gęstości tych próbek, ponieważ substancje o większych rozmiarach cząstek generują słabszy sygnał fotoakustyczny (Michaelian, 2010). Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy obserwuje się spadek powierzchni właściwej S_{BET} oraz spadek objętości (V_{micro}) i powierzchni (S_{micro}) mikroporów (tab. 4). Może to być związane z rozkładem niektórych lotnych frakcji, z wytworzeniem pośredniego stopu (spiekanie), który może blokować pory i prowadzić do obniżenia powierzchni właściwej biowęgla S_{BET} (Lua i in., 2004) oraz tworzenia większych cząstek biowęgla.

Najważniejszym argumentem przy wyborze odpowiedniej techniki IR jest przydatność danej przystawki do badania konkretnego układu, co pozwala na zniwelowanie problemów związanych z wybraną techniką. Spektroskopia IR jest wszechstronnym narzędziem do badania biowęgla, ale wybór najbardziej odpowiedniej techniki powinien być podyktowany jej prostotą, dokładnością, powtarzalnością i możliwą niezniszczalnością struktury próbki, aby próbkę można było wykorzystać do innych analiz. Techniki PAS i ATR, stosowane w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy, były nieniszczące, próbki analizowano bez ich czasochłonnego przygotowywania. Ponieważ technika IR powinna być prosta i dawać wiarygodne wyniki, byłoby również wygodniej, gdyby można było uniknąć wykonywania skomplikowanych operacji w celu znalezienia lub „wyszukiwania” pasm.

Na rys. 20 przedstawiono widma tej samej próbki biowęgla BCW 500, uzyskane przy użyciu czterech różnych technik spektroskopowych (PAS, DRS, ATR, TS). Wszystkie widma zostały przeskalowane i odpowiednio przesunięte w celu uzyskania lepszej czytelności. Położenie odpowiednich pików w zakresie $3800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ jest podobne we wszystkich widmach, a przesunięcia nie wynoszą więcej niż kilka liczb falowych, aczkolwiek istnieją różnice w intensywnościach poszczególnych pasm. Różnica między wszystkimi widmami na rys. 20 jest szczególnie widoczna, gdy weźmie się pod uwagę intensywność pasm grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi (ok. 3400 cm^{-1}), które są najintensywniejsze w widmie transmisyjnym próbki BCW 500. Pasma drgań rozciągających struktur aromatycznych =C-H (ok. 3055 cm^{-1}) jest we wszystkich widmach dobrze rozdzielone i ma podobną intensywność.

Podobną tendencję odnośnie położenia i intensywności pasm wykazują grupy C-H ($2960\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$), chociaż ich pasma są najbardziej intensywnie w widmie fotoakustycznym (PAS) biowęgla BCW 500, natomiast najniższa ich intensywność widoczna jest w widmie transmisyjnym (TS) (rys. 20a). W przypadku tego widma wynika to najprawdopodobniej z faktu, że największa liczba grup C-H znajduje się na powierzchni próbki biowęgla, a widmo TS ukazuje obecność grup w całej objętości biowęgla i nie jest w stanie uwidocznić grup powierzchniowych. Techniki PAS i ATR wydają się być zatem najbardziej odpowiednimi do obserwacji zakresu widmowego $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$.

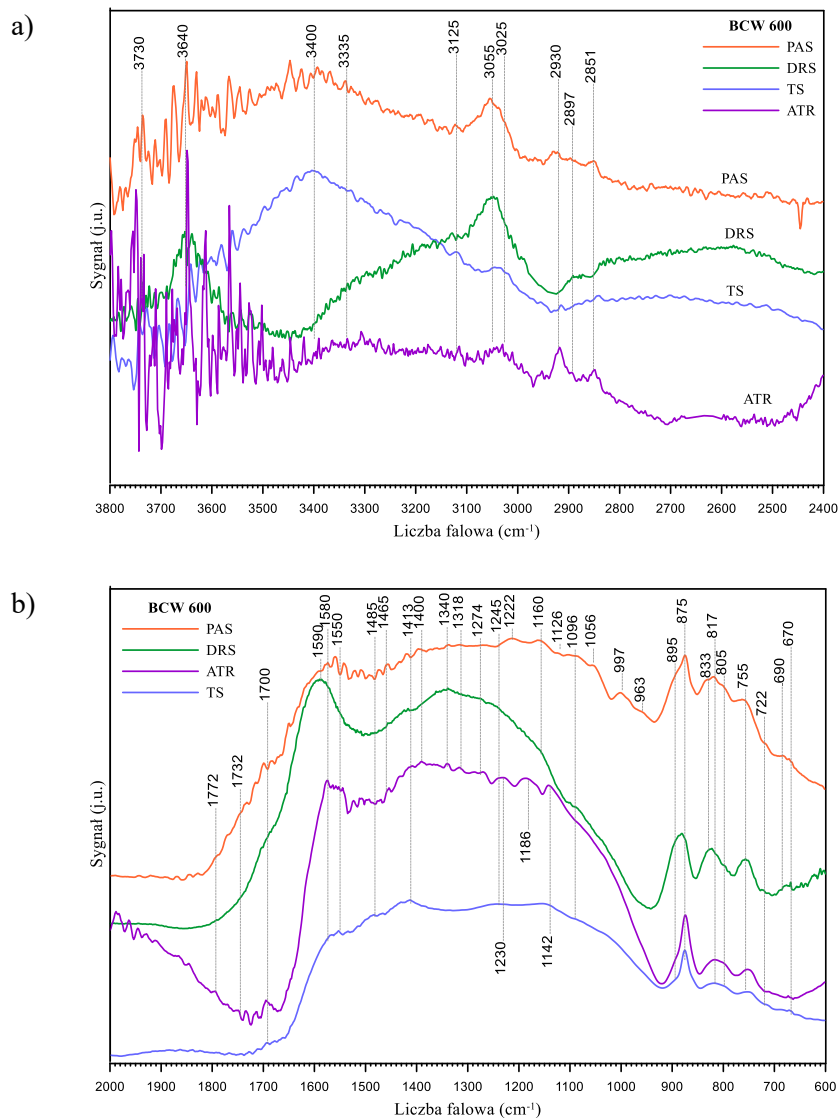
Różnice w widmach widoczne są również w zakresie $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 20b). Widma DRS, ATR i PAS są do siebie podobne, chociaż niektóre pasma występują tylko w widmach PAS. Pasma niewidoczne w widmie DRS występują jednak w widmie wykonanym przy użyciu techniki ATR i (w mniejszym stopniu) w widmie TS. Analizując widma na rys. 20b można wywnioskować, że techniki PAS i ATR są w tym przypadku najbardziej odpowiednie do analizy grup tlenowych na powierzchni biowęgla, zwłaszcza w zakresie $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Pasma te są dobrze rozdzielone, podczas gdy w widmach DRS i TS są prawie niewidoczne, obecne głównie jako ramiona.



Rys. 20. Widma biowęgla BCW 500 otrzymane technikami PAS, ATR, DRS, TS w zakresie a) 3800-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018)

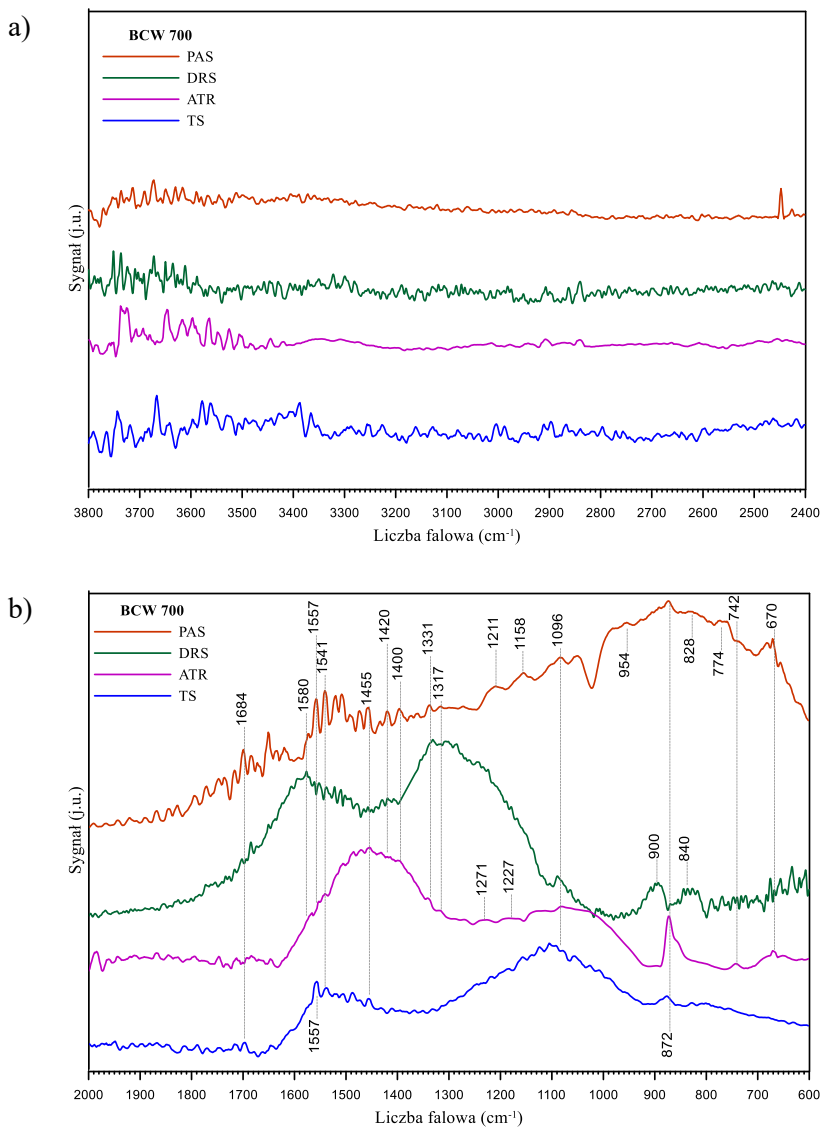
Analizując wszystkie widma IR próbki biowęgla BCW 600 na rys. 21b, zauważalny jest znaczny spadek intensywności pasm odpowiadających grupom funkcyjnym zawierającym tlen w stosunku do analogicznych pasm w widmach biowęgla BCW 500 (rys. 20b), podczas gdy intensywność pasm odpowiedzialnych za aromatyczną i/lub nieorganiczną część w biowęgłu pozostała praktycznie niezmienną, zarówno w zakresie 3800-2400 cm^{-1} (rys. 21a), jak i 2000-600 cm^{-1} (rys. 21b). We wszystkich prezentowanych widmach widoczne są pasma drgań grup aromatycznych przy ok. 3055 cm^{-1} (rys. 21a). Pasma grup C-H są widoczne i dobrze rozdzielone tylko w widmach PAS i ATR biowęgla BCW 600, natomiast w widmach uzyskanych przy użyciu dwóch pozostałych technik pasma te mają bardzo małą

intensywność. W obszarze daktyloskopowym (tzw. *fingerprint*, $1800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) cechy widmowe są najbardziej podobne w widmach PAS i ATR, podczas gdy w widmach DRS i TS pasma grup tlenowych są słabo widoczne. Intensywność pasm w zakresie $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pozostaje zasadniczo niezmienna, w porównaniu do widm BCW 500 pokazanych na rys. 20b.



Rys. 21. Widma biowęgla BCW 600 otrzymane technikami PAS, ATR, DRS, TS w zakresie a) $3800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018)

Analizując wszystkie widma próbek badanych biowęgla BCW w obszarze daktyloskopowym (rys. 20-22b) można zauważyć, że im wyższa temperatura pirolizy, tym różnice w kształcie i położeniu każdego pasma w widmach uzyskanych za pomocą różnych technik IR są bardziej widoczne. Jest to szczególnie zauważalne w widmach BCW 700 (rys. 22b). Choć położenie pasm jest prawie identyczne, intensywności pasm różnią się znacznie.



Rys. 22. Widma biowęgla BCW 700 otrzymane technikami PAS, ATR, DRS, TS w zakresie a) 3800-2400 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Pasiczna-Patkowska i Madej, 2018)

Pasmo przy ok. 1580 cm^{-1} ma bardzo małą intensywność w przypadku widm PAS i ATR, natomiast w widmach DRS i TS jest to pasmo dobrze rozdzielone. Z kolei w widmach ATR i TS pasmo to jest przesunięte w kierunku niższych liczb falowych (ok. 1556 cm^{-1}). Pasmo przy ok. 1455 cm^{-1} jest widoczne w widmach PAS, DRS i TS jako ramię, natomiast w przypadku widma ATR jest to szerokie, ale dobrze rozdzielone pasmo, które wskazuje na obecność drgań rozciągających grup aromatycznych C=C. Pasmo przy 872 cm^{-1} w widmie ATR również wskazuje na obecność grup aromatycznych i jest szczególnie dobrze w tym widmie widoczne (rys. 22b). W przypadku widm PAS i TS pasmo to ma niską intensywność, podczas gdy w widmie DRS dzieli się na dwa piki przy 900 i 840 cm^{-1} . Pasmo w zakresie 1340 – 1315 cm^{-1} (pasmo kombinacyjne drgań deformacyjnych grup fenolowych, drgań rozciągających C-O oraz C-N w aminowych grupach aromatycznych) jest z kolei intensywne w widmie DRS, podczas gdy w przypadku innych widm pojawia się jako ramię. Pasmo przy ok. 1096 cm^{-1} (C-O-C, C-OH) jest również widoczne we wszystkich widmach, ale największą intensywność obserwuje się w widmach DRS i TS. Nie zaobserwowano praktycznie żadnych pasm we wszystkich widmach biowęgla BCW 700 w zakresie 3800 – 2400 cm^{-1} (rys. 22a).

Na kształt linii spektralnej wpływa wiele czynników. Niektóre z przedstawionych w tym badaniu widm są znacznie zaszumione, niezależnie od zastosowanej techniki IR. Ten niski stosunek s/n (stosunek sygnał-szum, ang. *signal to noise ratio*) wynikać może z obecności wilgoci oraz zastosowania stosunkowo wysokiej rozdzielczości (4 cm^{-1}). Wilgoć w próbkach występuje nawet po ich długim suszeniu (72 – 120 h , 105°C). Widma przedstawione w niniejszej pracy celowo nie zostały wygładzone przez zastosowanie odpowiednich funkcji matematycznych, ponieważ ta procedura, niestety dosyć często nadużywana, zmniejsza rozdzielczość widmową i niektóre pasma o niskiej intensywności mogą zostać w ten sposób usunięte. Rozdzielczość jest również jednym z parametrów związanych z uzyskaniem dobrych jakościowo widm FT-IR. Zastosowanie wyższej rozdzielczości ujawnia drobne cechy spektralne, ale wydłuża czas gromadzenia danych i czasami powoduje powstawanie szumów w widmach.

Przedstawione wyniki pokazują skuteczność i przydatność czterech różnych technik spektroskopii FT-IR w szybkiej i niedestrukcyjnej analizie biowęgla wytworzonych w trakcie procesu pirolizy, zachodzącej w różnych temperaturach. Techniki te dostarczają podstawowych informacji na temat składu i właściwości powierzchni biowęgla. Porównanie widm uzyskanych za pomocą czterech technik FT-IR pozwala stwierdzić, że chociaż pewne różnice są obserwowane pomiędzy odpowiednimi widmami, każda z tych technik może być stosowana jako skuteczne narzędzie do kontrolowania jakości powierzchniowych grup funkcyjnych biowęgla. Niemniej jednak, PAS i ATR wydają się być najlepszymi

technikami z czterech prezentowanych, ponieważ nie wymagają one praktycznie żadnego przygotowania próbki, jednocześnie zapewniając widma dobrej jakości.

Przedstawione badania są zgodne z podobnymi porównaniami technik IR wykonanymi dla próbek biomasy (Gogna i Goacher, 2018). W cytowanej pracy autorzy dowiedli, że w celu uzyskania dobrych jakościowo widm z łatwymi do odróżnienia pasmami najlepiej jest zastosować technikę ATR. Nie dokonali jednak pomiarów techniką fotoakustyczną, która jest coraz częściej wykorzystywana w analizie materiałów pochodzenia roślinnego, w tym biowęgla (Hofman i in., 2006; Hofman i in., 2008; Oleszczuk i in., 2014; Pasieczna-Patkowska i Ćwikła-Bundyra, 2018; Pasieczna-Patkowska i Madej, 2018).

Technika DRS okazała się techniką najmniej użyteczną, ze względu na słabą jakość widm oraz słabe rozdzielenie pasm. W przypadku badań przedstawionych w tym rozdziale, PAS i ATR okazały się najlepszymi ze wszystkich czterech technik spektroskopowych w analizie biowęgla.

Ze względu na różnice w pozycji i intensywności pasm w widmach uzyskanych przy użyciu czterech różnych technik spektroskopii w podczerwieni (PAS, ATR, DRS, TS), w celu uzyskania spójnych i dokładnych danych spektroskopowych należy konsekwentnie stosować wybraną technikę spektroskopową. Pozwoli to uniknąć niespójności przy późniejszej analizie widm.

Analiza biowęgla różnymi technikami spektroskopii IR pozwala zaobserwować zmiany na powierzchni biowęgla, które wynikają z różnej temperatury jego otrzymywania (pirolizy). Wyniki przeprowadzonej analizy spektroskopowej wykazały, że na właściwości fizykochemiczne biowęgla silnie wpływa temperatura procesu pirolizy. Wyższa temperatura zastosowana w procesie pirolizy powoduje wzrost zawartości węgla pierwiastkowego oraz spadek ilości grup funkcyjnych zawierających wodór, azot i tlen. Spektroskopia IR okazuje się być doskonałym narzędziem do monitorowania procesu pirolizy materiałów roślinnych.

8.2. Wpływ właściwości osadów ściekowych na charakterystykę otrzymanych z nich biowęgla – badania FT-IR/PAS

Gwałtowny wzrost liczby ludności na świecie, rygorystyczne wymagania dotyczące oczyszczania ścieków, a także zwiększenie liczby gospodarstw domowych podłączonych do kanalizacji doprowadziły do stopniowego zwiększania ilości osadów ściekowych wytwarzanych podczas procesu oczyszczania ścieków.

Osady ściekowe wciąż są składowane jako nieprzetworzony materiał odpadowy, podczas gdy jest to cenny surowiec do wytwarzania wielu produktów o znaczeniu gospodarczym. Podczas termicznego przekształcania osadów – w zależności od warunków prowadzenia procesu – można uzyskać materiał do ulepszenia gleb na terenach rolniczych lub do rekultywacji terenów zdegradowanych. W zastosowaniach rolniczych pożądane są również materiały mające silne właściwości sorpcyjne, w celu

usuwania wielu chemicznych zanieczyszczeń obecnych w glebie i wodach powierzchniowych.

Osady ściekowe to odpady trudne do zagospodarowania nie tylko ze względu na ich duże ilości, ale również ze względu na wysokie stężenie metali ciężkich i patogenów. Oprócz konwencjonalnych metod utylizacji osadów ściekowych (wykorzystanie przyrodnicze, spalanie i współspalanie, fermentacja i współfermentacja), ostatnio rośnie zainteresowanie termiczną obróbką tych odpadów. Chociaż istnieją różne alternatywne metody obróbki termicznej, takie jak termiczne traktowanie mikrofalami (Franca i in., 2010; Hejazifar i in., 2011), coraz częściej badania koncentrują się na konwersji biomasy. Badania naukowe wskazują, że osady ściekowe mogą być również substancją wyjściową do otrzymywania biowęgla (Agrafioti i in., 2013; Zielińska i in., 2015; Zhou i in., 2017; Yue i in., 2017; You i in., 2017; Li i in., 2019).

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań spektroskopowych biowęgla otrzymanych z różnych osadów ściekowych, pochodzących z mechaniczno-biologicznych, komunalnych oczyszczalni ścieków z różnych regionów Polski: Koszalina (KN), Kalisza (KZ), Chełma (CH) i Suwałk (SI). Wszystkie oczyszczalnie ścieków wykorzystywały proces fermentacji metanowej i odwadnianie osadów. Badane próbki wybrano z większej grupy osadów, charakteryzujących się zróżnicowanymi właściwościami (Zielińska i in., 2015). Jako główne kryterium selekcji osadów przyjęto zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) – jest to czynnik, który potencjalnie w największym stopniu może determinować właściwości otrzymanego biowęgla.

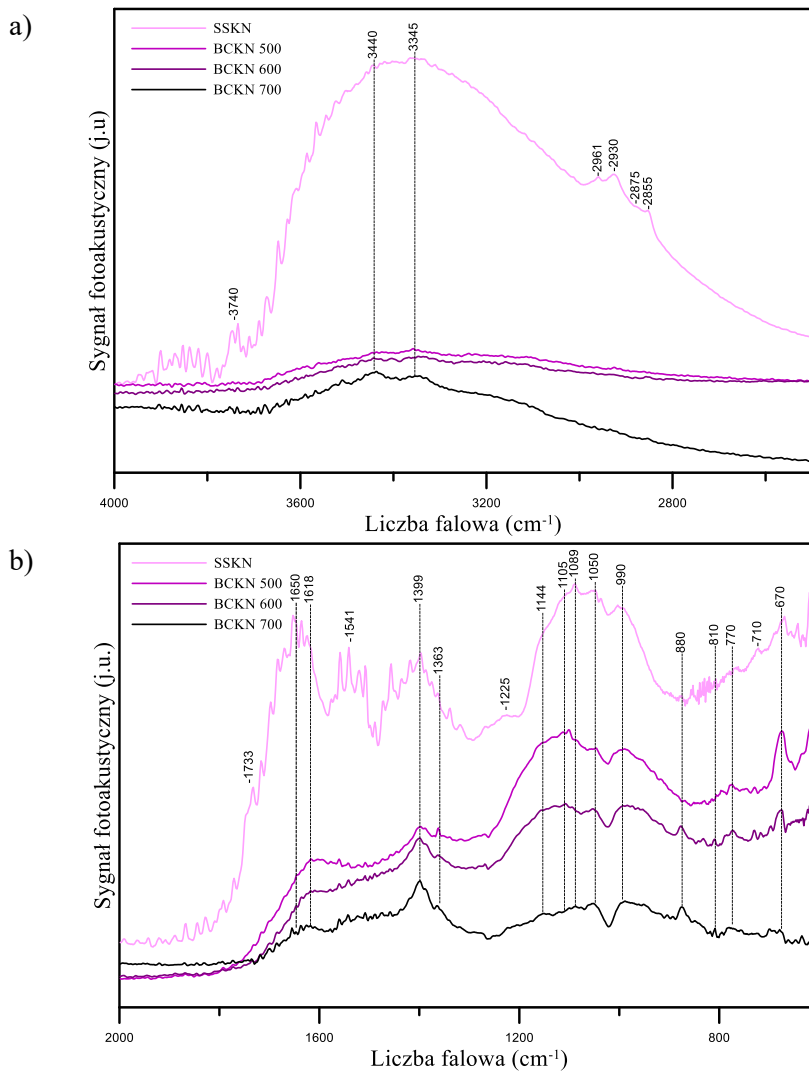
Skróty SSKN, SSKZ, SSCH i SSSI odnoszą się do wyjściowych osadów ściekowych, natomiast skróty BCKN, BCKZ, BCCH i BCSI odnoszą się do biowęgla otrzymanych tych osadów.

Rozdział ten poświęcony jest porównaniu właściwości fizykochemicznych osadów ściekowych jako substancji wyjściowej oraz biowęgla powstających w procesie kontrolowanej pirolizy próbek tych osadów za pomocą spektroskopii FT-IR/PAS. Aby otrzymać pożądane właściwości biowęgla należy dobrać odpowiedni osad ściekowy na podstawie ściśle określonych właściwości fizykochemicznych, co przy zastosowaniu odpowiednich warunków pirolizy umożliwi otrzymanie produktu o dobrych właściwościach sorpcyjnych, zarówno w zakresie usuwania zanieczyszczeń z gleb, jak i z wód.

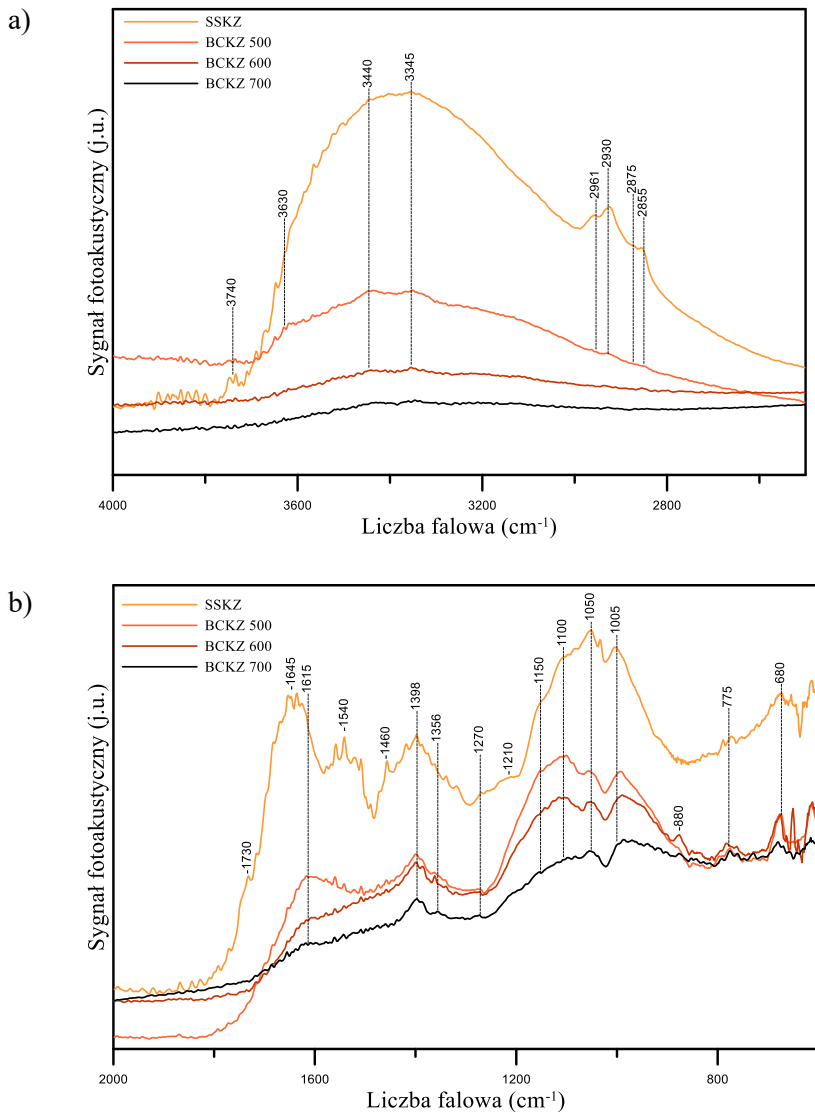
Interpretacja widm FT-IR wszystkich materiałów zawierających węgiel, w tym biowęgla, jest skomplikowana, a pojawianie się wielu pasm w szerokim zakresie liczb falowych to nie jedyna niedogodność przy interpretacji widm IR. Biowęgiel uzyskany z osadów ściekowych zawiera bowiem także domieszki minerałów - pasma w widmach IR często pokrywają się z pasmami tlenowych grup funkcyjnych. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku badanych biowęgla.

W widmach badanych biowęgla widoczne są pasma w zakresie $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (ryc. 23-26). Szerokie pasmo z maksimum przy ok. 3400 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi, bądź drganiom rozciągającym grup C-OH w fenolach (Qiu i Ling, 2006). Pasmo przy 3650 cm^{-1} można przypisać wolnym grupom O-H w alkoholach (Socrates, 2001; Keiluweit i in., 2010). Pasmo przy 3350 cm^{-1} sugeruje obecność wiązań wodorowych pomiędzy grupami -OH oraz grupami eterowymi (Gomez-Serrano i in., 1999). Jednakże pasma przy ~ 3440 i 3345 cm^{-1} są również obserwowane w widmach niektórych związków nieorganicznych, a mianowicie węglanów, siarczanów i fosforanów (Socrates, 2001; Nyquist i in., 1997).

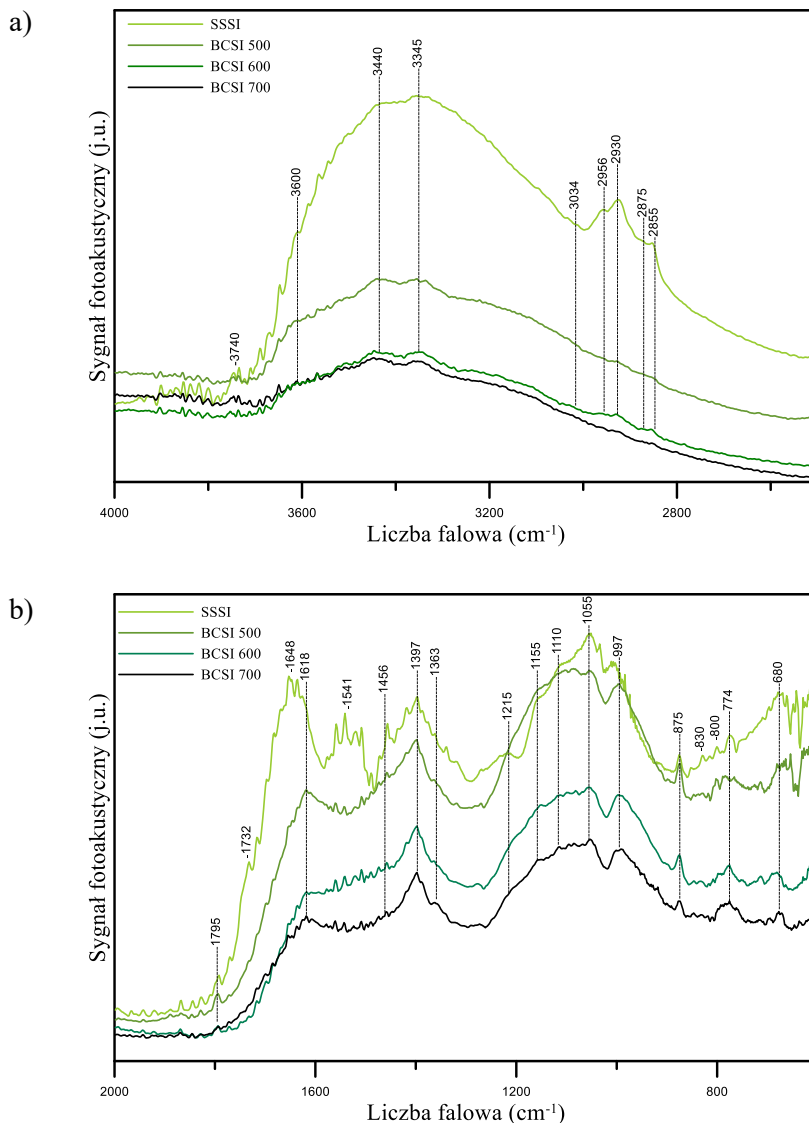
W widmach wszystkich materiałów wyjściowych (SSKN, SSKZ, SSCM, SSSI) widoczne są pasma wskazujące na obecność drgań alifatycznych grup C-H. Wzrost temperatury pirolizy sprawia, że zmniejsza się ilość tych grup, ale tylko w przypadku biowęgla BCCM i BCSI (rys. 25a, 26a). Pasma tych grup nie są widoczne w widmach BCKN (rys. 23a) i BCKZ (rys. 24a), nawet dla biowęgla otrzymanych w stosunkowo niskich temperaturach (600°C w przypadku BCKN, 500°C w przypadku BCKZ). Wzrost temperatury pirolizy skutkuje również zmniejszeniem się intensywności drgań grup -OH i jest to zauważalne w przypadku wszystkich otrzymanych biowęgla. We wszystkich widmach IR w zakresie $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ widoczne są jednakże pasma ($3400, 3345\text{ cm}^{-1}$), które wskazują raczej na obecność związków nieorganicznych, niż grup -OH w tlenowych strukturach węgla. Fakt ten można potwierdzić analizując zakres $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, gdzie nie można jednoznacznie określić obecności tych ostatnich.



Rys. 23. Widma FT-IR/PAS osadu ściekowego SSKN oraz otrzymanych z niego biowęgli w zakresie a) 4000-2500 cm⁻¹, b) 2000-600 cm⁻¹ (Zielińska i in., 2015)



Rys. 24. Widma FT-IR/PAS osadu ściekowego SSKZ oraz otrzymanych z niego biowęgli w zakresie a) 4000-2500 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Zielińska i in., 2015)



Rys. 26. Widma FT-IR/PAS osadu ściekowego SSSI oraz otrzymanych z niego biowęgeli w zakresie a) 4000-2500 cm⁻¹, b) 2000-600 cm⁻¹ (Zielińska i in., 2015)

W zakresie 2000-600 cm⁻¹ (rys. 23-26b) w widmach wszystkich materiałów wyjściowych (przed pirolizą) widoczne są pasma przy ok. 1730 cm⁻¹ (C=O), 1620 cm⁻¹ (C-OH, C=O i/lub C=C), 1540 cm⁻¹ (anion karboksylanowy), 1460 cm⁻¹ (drżania grup -OH w strukturach karboksylowych i/lub drżania zginające grup -CH) oraz pasma w zakresie 1310-1110 cm⁻¹, które wskazują na obecność wiązań C-O w innych grupach tlenowych w próbkach osadu ściekowego. Niektóre z tych pasm zanikają w widmach pirolizowanych osadów, nawet dla produktów uzyskanych w niskich temperaturach (500°C). Jednakże pasma przy 1620, 1400, 1155, 1110, 1055, 1000

cm^{-1} są wciąż obecne, niezależnie od temperatury pirolizy. Pasma te wskazują raczej na obecność związków nieorganicznych, takich jak węglany, siarczany, fosforany i związki krzemowe (Socrates, 2001; Nyquist i Kagel, 1997), niż na obecność jakichkolwiek grup tlenowych. Potwierdzają to dane dotyczące składu mineralnego badanych próbek (Zielińska i in., 2015). Pasma przy ok. 1400 cm^{-1} może wskazywać zarówno na obecność struktur karboksylowo-węglanowych, jak i drgania grup C-H. Obecności tych grup nie można jednak potwierdzić w zakresie wyższych liczb falowych ($2961\text{-}2855 \text{ cm}^{-1}$). Pasma z maksimum przy ok. 875 cm^{-1} może wskazywać na obecność zginających drgań grup C-H w strukturach aromatycznych lub, co jest bardziej prawdopodobne, na obecność zginających drgań poza płaszczyzną struktur węglanowych. Na obecność takich struktur wskazuje bowiem pasmo przy 1100 cm^{-1} (Yuan i in., 2011). Pasma przy $980, 780, 680 \text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom grup Si-O w materiale nieorganicznym biowęgla (Haberhauer i in., 1998).

Porównując widma biowęgla BCKN (rys. 23a) i BCKZ (rys. 24a) z biowęglami BCCM (rys. 25a) i BCSI (rys. 26a), można zauważyć pewnie różnice. Drgania grup C-H nie są widoczne w widmach biowęgla BCKN i BCKZ. Może to być spowodowane różnicami w strukturze samego biowęgla, a mianowicie obecnością struktur podobnych do grafitu w biowęglach BCKN i BCKZ (struktury grafitopodobne). Struktury węglowe w biowęglach BCCM i BCSI mają bardziej alifatyczny charakter.

Dane spektroskopowe są zgodne z danymi zawartymi w tabeli 5 (Zielińska i in., 2015), co potwierdza obecność materii nieorganicznej we wszystkich badanych biowęglach. Spadek wartości stosunku O/C (tlen/węgiel) wraz ze wzrostem temperatury pirolizy wynika z reakcji odwodnienia i odpowiada coraz mniej hydrofilowej powierzchni biowęgla (Ahmad i in., 2012). Fakt ten potwierdza analiza widm FT-IR/PAS (rys. 23-26), a dokładniej obserwacja intensywności pasma z maksimum przy ok. 3400 cm^{-1} , które odpowiada za drgania rozciągające grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi, a grupy te z kolei odpowiadają m.in. za hydrofilowość biowęgla. Dlatego hydrofobowość biowęgla wzrasta wraz ze stopniem usunięcia tlenu (m.in. właśnie w grupach hydroksylowych). Zmniejszenie zawartości tlenu w biowęglach otrzymanych przy wyższych temperaturach pirolizy, jest również skutkiem usunięcia kwasowych grup funkcyjnych. Powoduje to, że powierzchnia biowęgla staje się bardziej alkaliczna (Li i in., 2002). To przypuszczenie można potwierdzić analizując pH biowęgla (tab. 5), które wzrasta dla biowęgla otrzymywanych w wyższych temperaturach.

Tab. 5. Właściwości osadów ściekowych (SS) oraz biowęgla (BC) otrzymanych z osadów ściekowych w różnych temperaturach (500, 600 i 700°C) (Zielińska i in., 2015)

SS/BC	pH	TOC	Zawartość popiołu [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	O/C	H/C	(O+N)/C	S _{BET} [m ² g ⁻¹]
SSKN	7.08	392.1	55.83	21.6	4.22	3.52	14.83	0.52	2.34	0.66	3.9
BCKN 500	7.13	–	73.56	18.92	0.72	2.72	4.08	0.16	0.46	0.29	31.8
BCKN 600	11.04	–	77.77	18.43	0.38	2.24	1.19	0.05	0.25	0.15	24
BCKN 700	12.23	–	79.08	18.12	0.24	1.88	0.68	0.03	0.16	0.12	54.1
SSKZ	7.19	350	61.32	23.79	4.65	4.66	5.58	0.18	2.35	0.34	1.3
BCKZ 500	7.08	–	68.09	23.16	0.77	3.57	4.42	0.14	0.4	0.28	16.3
BCKZ 600	11.45	–	70.27	23.72	0.44	3.29	2.29	0.07	0.22	0.19	9
BCKZ 700	12.38	–	74.28	22.84	0.33	2.25	0.3	0.01	0.17	0.09	29.9
SSCM	7.01	218.4	58.08	22.68	3.76	3.62	11.86	0.39	1.99	0.53	1.1
BCCM500	7.17	–	68.98	22.41	0.67	3	4.94	0.17	0.36	0.28	34.2
BCCM 600	11.33	–	70.22	22.47	0.63	2.67	4.02	0.13	0.34	0.24	16.4
BCCM 700	12.44	–	71.99	21.71	0.56	2.4	3.34	0.12	0.31	0.21	9.2
SSSI	7.39	398.3	58.49	26.23	5.1	5.74	4.44	0.13	2.33	0.32	1
BCSI 500	7.25	–	64.1	26.59	1.08	3.95	4.29	0.12	0.49	0.25	35.7
BCSI 600	8.05	–	63.86	27.68	0.82	3.76	3.89	0.11	0.36	0.22	19.2
BCSI 700	13.1	–	67.98	27.84	0.48	2.92	0.79	0.02	0.21	0.11	18.1

Dane to średnia z trzech powtórzeń. C, H, N, O [%] = całkowita zawartość; O [%] otrzymana przez różnicę; O/C, H/C, (O + N)/C = stosunki molowe; TOC = całkowity węgiel organiczny, S_{BET} = powierzchnia właściwa biowęgla.

Spadek wartości stosunku H/C (tab. 5) wskazuje na wzrost poziomu karbonizacji biowęgla (Ahmad i in., 2012; Al-Wabel i in., 2013). Zmniejszenie tego parametru obserwowane w badanych materiałach jest spowodowane przede wszystkim spadkiem udziału wodoru. Niski stosunek H/C sugeruje, że biowęgla są silnie termicznie zmodyfikowane i posiadają duże ilości struktur nienasyconych. Spadek zawartości wodoru (H) w próbkach biowęgla otrzymywanych w coraz wyższych temperaturach oraz wzrost zawartości węgla (C) wraz ze wzrostem temperatury wskazują na wyższą aromatyczność biowęgla wytwarzanych w temperaturze 700°C w porównaniu do biowęgla uzyskanych w niższych temperaturach, w szczególności tej najniższej (500°C). Biowęgla o wysokiej zawartości związków aromatycznych są odporne na rozkład mikrobiologiczny, co zapewnia ich długi okres półtrwania

w glebie. Można domniemywać, że będą one długoterminowo wpływać na proces sekwestracji węgla w glebie (Glaser i in., 2002).

Stosunkowo wysokie wartości stosunku H/C dla biowęgla BCSI500 (0,49) i BCKN500 (0,46) (tab. 5) sugerują, że wciąż zawierają one duże ilości pierwotnej materii organicznej. Potwierdzają to widma FT-IR/PAS, gdzie widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm odpowiadających rozciągającym drganiom C-H w grupach alifatycznych dla biowęgla otrzymywanych w coraz wyższych temperaturach (biowęgle BCCM i BCSI, odpowiednio rys. 25 i 26), bądź nieobecność tych pasm w widmach FT-IR/PAS (BCKN600 i BCKN700, rys. 23) oraz BCKZ (rys. 24). Analizując widma biowęgla wytworzonych w temperaturze 700°C (rys. 23-26) i wartości stosunków H/C (tab. 5), można potwierdzić, że biowęgle wytwarzane w wyższych temperaturach wykazują wyższą aromatyczność - w szczególności BCKN (rys. 23) i BCKZ (rys. 24).

Najwyższe wartości stosunku (O+N)/C dla biowęgla wytwarzanych w temperaturze 500°C wskazują, że próbki tych biowęgla zawierają polarne grupy funkcyjne, które mogą potencjalnie oddziaływać z wodą. Ilość tych grup maleje wraz ze wzrostem temperatury (tab. 5). Biowęgle wytwarzane w najwyższej temperaturze (700°C) zawierają większą ilość aromatycznych związków węgla, a ich powierzchnia jest mniej polarna, co potwierdza niska wartość O/C. Biowęgle wytwarzane w najniższej temperaturze (500°C) będą miały najwyższe powinowactwo do wody.

Dane przedstawione w tabeli 5 wskazują, że w wyniku pirolizy osadów ściekowych otrzymano materiał o bardziej rozwiniętej powierzchni S_{BET} względem surowca. Największy wzrost powierzchni stwierdzono dla biowęgla BCSI500 i BCCM500, a najniższy dla BCKN600 i BCKZ600. Trudno jest jednoznacznie określić zależność między powierzchnią właściwą osadów ściekowych, a powierzchnią wytworzonego z nich biowęgla. Stwierdzono jedynie, że z osadów charakteryzujących się większą powierzchnią wytworzone są próbki biowęgla o wyższej wartości tego parametru. Dla biowęgla otrzymanych w temperaturze 600°C odnotowano spadek powierzchni S_{BET} w porównaniu do próbek poddanych pirolizie w temperaturze 500°C.

Analizując S_{BET} biowęgla (tab. 5) wytwarzanych w najwyższej temperaturze (700°C), można wyróżnić dwie grupy. Pierwsza grupa obejmuje próbki BCCM i BCSI, w których zaobserwowano spadek S_{BET} wraz ze zwiększającą się temperaturą pirolizy, podczas gdy w drugiej grupie (biowęgle BCKN i BCKZ) S_{BET} wzrasta do wartości znacznie przekraczającej wartość uzyskaną dla próbki poddanej pirolizie w temperaturze 500°C. Co istotne, w próbkach otrzymanych w temperaturze 600°C wartość ta jest niższa zarówno od tej dla biowęgla wytworzonego w 500°C, jak i 700°C. Lu i in. (1995) zaobserwowali, że im wyższa temperatura i czas pirolizy, tym silniejsze są procesy spiekania. Te procesy mogą prowadzić do uszczelniania porów w strukturze biowęgla, co prawdopodobnie miało miejsce w niniejszym przypadku dla

BCSI i BCCM. Ponadto zmniejszenie powierzchni ze wzrostem temperatury może być również spowodowane wzrostem ilości popiołu (tab. 5). Jego negatywny wpływ wiąże się prawdopodobnie z wypełnianiem lub blokowaniem porów przez związki nieorganiczne (Novak i in., 2009). W badaniach prezentowanych w niniejszym rozdziale taki związek między zawartością popiołu, a powierzchnią zaobserwowano tylko dla biowęgla BCCM, natomiast nie odnotowano go dla innych biowęgla. Prawdopodobnie w tym przypadku za zmniejszenie powierzchni mogły być odpowiedzialne procesy spiekania. Z kolei wzrost S_{BET} obserwowany dla próbek z serii BCKN i BCKZ otrzymanych w najwyższej temperaturze może być związany z usuwaniem lotnej materii organicznej, co powoduje odblokowanie mikroporów (Agrafioti i in., 2013; Gao i in., 2014; Lu i in., 1995).

Określenie struktury biowęgla, grup funkcyjnych na ich powierzchni (spektroskopia IR) jest niezwykle istotne zarówno z punktu widzenia prowadzenia procesu pirolizy (dobór odpowiednich parametrów itp.), jak i późniejszego wykorzystania biowęgla do remediacji gleb o określonej charakterystyce.

8.3. Zastosowanie spektroskopii FT-IR/PAS do badania nanocząstek biowęgla uzyskanych z różnych surowców

W ostatnich latach opublikowano wiele prac wykazujących korzystne właściwości biowęgla (Lehmann, 2007; Lehmann i in., 2011) oraz wskazujących na ryzyko związane z ich używaniem (zawartość m.in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA, dioksyn) (Freddo i in., 2012; Hale i in., 2012; Hilber i in., 2012). We wszystkich badaniach, które odnoszą się do charakterystyki fizykochemicznej węgla, właściwości te są określane dla biowęgla jako całości, natomiast niezwykle mało jest doniesień na temat właściwości fizykochemicznych różnych frakcji biowęgla, różniących się wielkością cząstek. Biowęgla, oprócz węgla w umownie nazwanej skali *makro*, zawierają również cząsteczki w skali *nano*. Dostępne badania pokazują, że w zależności od wielkości cząstek, biowęgla mogą znacznie różnić się właściwościami (Lehmann i Joseph, 2015; Joško i in., 2013; Saxena i in., 2014; Liu i in., 2018), gdyż te same materiały w nanoskali posiadają zupełnie inne właściwości, w porównaniu do ich odpowiedników w skali makro (Joško i Oleszczuk, 2013). Zastosowanie biowęgla np. w rolnictwie, może potencjalnie zwiększać ilość jego nanocząstek w glebie. Może on wtedy, bezpośrednio lub pośrednio, oddziaływać na organizmy żywe, wpływając na mobilność i biodostępność różnych zanieczyszczeń (Oleszczuk i in., 2016). Brak informacji o właściwościach biowęgla w skali *nano* sprawia, że trudno jest przewidzieć, jak zachowają się one w środowisku.

W ostatnich latach obserwuje się tendencję do produkcji biowęgla np. z osadów ściekowych (Zielińska i Oleszczuk, 2015) lub innych materiałów odpadowych, np. z papieru (Devi i Saroha, 2015), które to materiały zawierają zanieczyszczenia

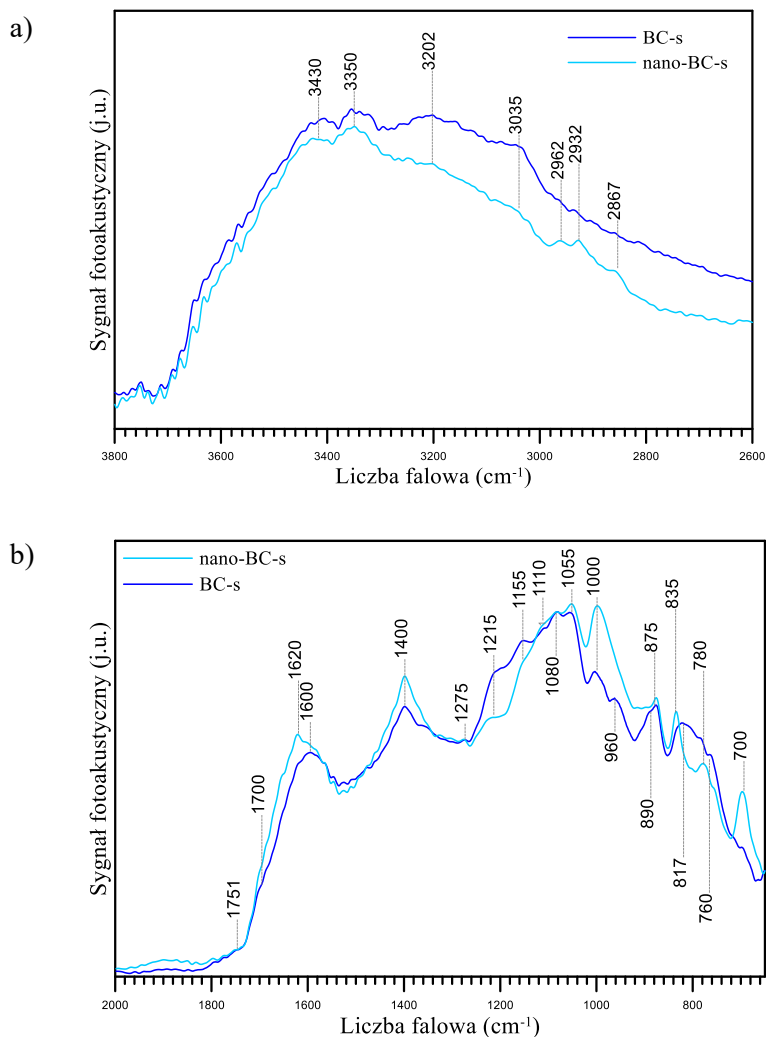
antropogeniczne. Użycie wytworzonych w ten sposób biowęgla może prowadzić do niekontrolowanej emisji zawartych w nich zanieczyszczeń oraz wpływać na procesy zachodzące w środowisku. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku stosowania nanorurek węglowych (Begum i in., 2014) i innych podobnych nanostruktur, np. fullerenów (Van Der Ploeg i in., 2013; Combarros i in., 2016). Okazało się, że te nanostruktury mogą powodować zakłócenie równowagi, wpływając na przemiany zanieczyszczeń w środowisku (Ren i in., 2011).

Ponieważ coraz częściej mówi się o zastosowaniu biowęgla do remediacji gleb, ekspozycja na działanie jego nanocząstek może powodować zagrożenie dla organizmów w wodzie i glebie. Wraz ze wzrostem stosowania biowęgla w glebach, więcej jego nanocząstek będzie się akumulować, oddziałując na środowisko. W związku z tym należy poprzez badania poszerzyć obszar wiedzy z zakresu tworzenia się nanocząstek węgla, jak i ich potencjalnego losu w środowisku. Z przeglądu literatury wynika, że obecnie niewiele wiadomo na temat szlaków formacji i metabolizmu nanocząstek węgla w glebie (Liu i in., 2018). Z wyżej wymienionych powodów konieczne jest określenie właściwości fizykochemicznych tych nanostruktur oraz grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni, by ocenić ich potencjalny wpływ na środowisko.

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było scharakteryzowanie i określenie za pomocą spektroskopii w podczerwieni z detekcją fotoakustyczną (FT-IR/PAS) różnic w grupach funkcyjnych obecnych na biowęglach otrzymanych ze słomy pszenicznej (BC-s), trawy słoniowej (*miscanthus*, BC-m) i wikliny (BC-w), w skali makro, a także ich *nano*-odpowiednikach (Pasieczna-Patkowska i Ćwikła-Bundyra, 2018). Pobieranie próbek i frakcjonowanie nanocząstek z biowęgla przeprowadzono stosując protokół opisany w pracach (Tang i in., 2009; Li i in., 2013). Pełna charakterystyka biowęgla została przedstawiona w pracy Oleszczuka i in. (2016).

Widma FT-IR/PAS wszystkich badanych biowęgla charakteryzują się kilkoma głównymi pasmami (rys. 27-29). Szerokie pasmo z maksimum przy ok. 3400 cm^{-1} przypisuje się drganiom grup hydroksylowych połączonych wiązaniami wodorowymi. Pasma przy 3345 cm^{-1} sugeruje obecność wiązań wodorowych OH-eter (Gomez-Serrano i in., 1999). Pasma przy około 3225 cm^{-1} przypisuje się "wolnym" grupom O-H kwasów karboksylowych (Qiu i Ling, 2006; Qui i in., 2008), bądź drganiom grup C-H w 5-członowych pierścieniach heterocyklicznych, zawierających azot, bądź tlen (pirole, furany) (Keiluweit i in., 2010). Pasma przy ok. 3060 cm^{-1} , to pasmo drgań rozciągających =CH w strukturach aromatycznych, których istnienie można potwierdzić obecnością stosunkowo intensywnego pasma przy 1580 cm^{-1} i obecnością wielu pasm w zakresie $960\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (C=C, C-H w strukturach aromatycznych) (Gomez-Serrano i in., 1999; Yuan i in., 2011). Pasma w zakresie $1600\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ (wcześniej wspomniane *pasmo węglowe*) można przypisać drganiom

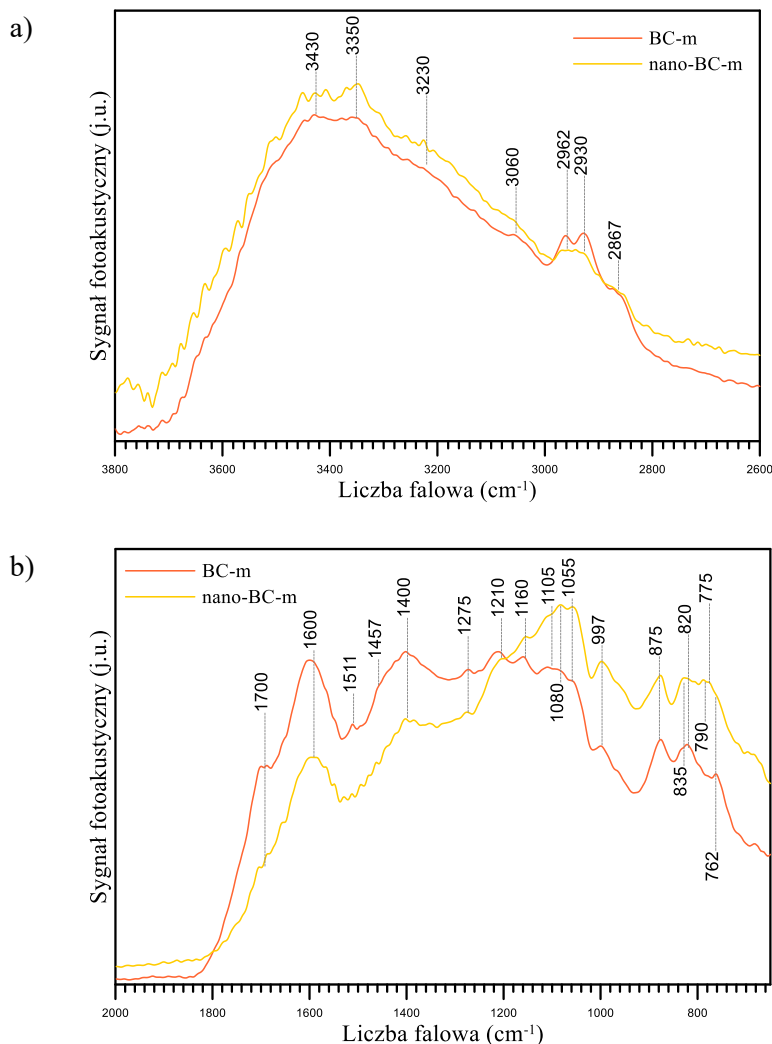
C=C w strukturach aromatycznych lub C=O w grupach karboksylanowych, ketonach, chinonach (Morterra i Low, 1982). W widmach wszystkich próbek widoczne są również pasma w zakresie $2965\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$, przypisywane rozciągającym drganiom łańcucha alifatycznego C-H ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$).



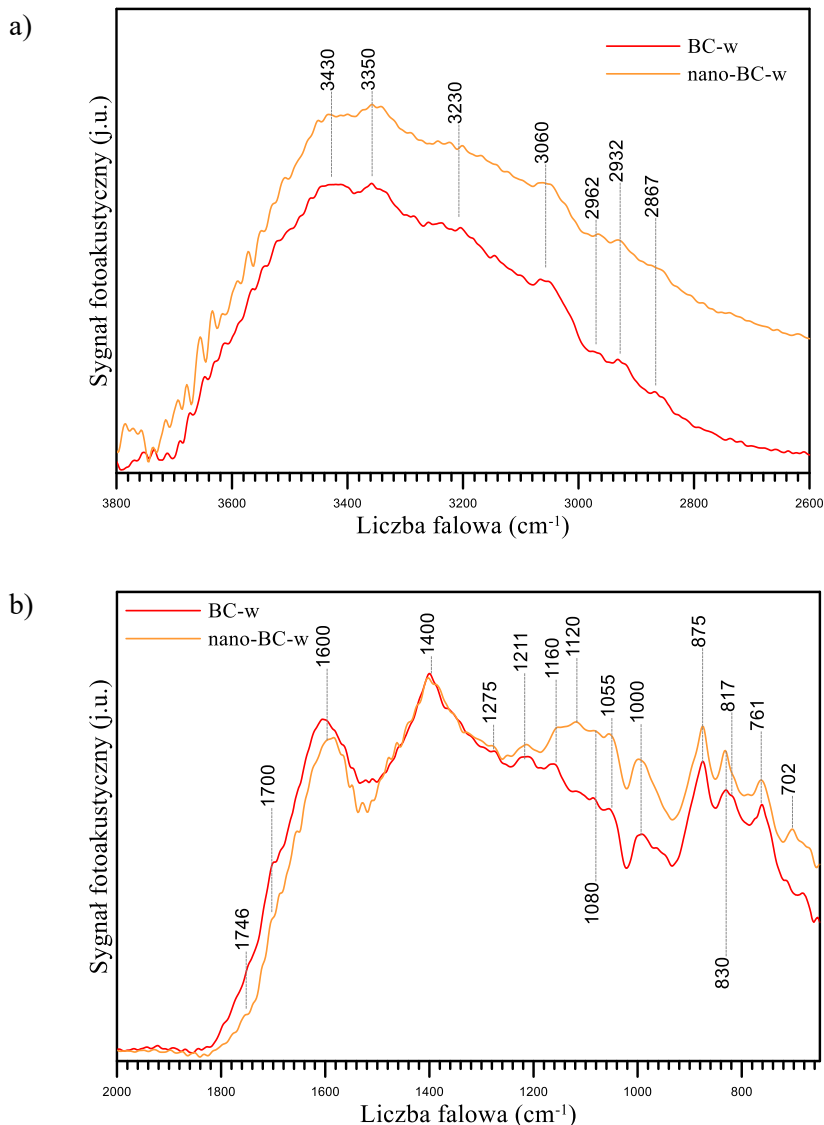
Rys. 27. Widma FT-IR/PAS makro (*BC-s*) i nano-biowęgla (*nano-BC-s*), otrzymanego ze słomy w zakresie: a) $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Pasiczna-Patkowska i Ćwikła-Bundyra, 2018)

Analiza widm FT-IR/PAS (rys. 27-29b) wskazuje, że wszystkie badane biowęgłe posiadają stosunkowo dużą ilość grup funkcyjnych zawierających tlen. Pasma przy 1700 , 1685 (ramiona) i 1620 cm^{-1} mogą wskazywać na obecność grup C=O. Drgania w zakresie $1400\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ mogą wskazywać na obecność C-H, C-O, O-H w fenolach

i kwasach karboksylowych lub C-O-C w eterach aromatycznych. Drgania deformacyjne C-H i rozciągające $\text{C}=\text{C}$ w związkach aromatycznych również pojawiają się w tym zakresie ($1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) (Qiu i in., 2008). Pojawienie się pasm w zakresie $890\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ może być związane z obecnością zginających drgań grup C-H w strukturach aromatycznych. Pasma te są najostrzejsze i najbardziej intensywne dla widm BC-s i BC-m (rys. 27, 28). Pasma w zakresie $1055\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ można dodatkowo przypisać drganiom materiałów nieorganicznych w biowęglach (Keiluweit i in., 2010).



Rys. 28. Widma FT-IR/PAS makro (*BC-m*) i nano-biowęgla (*nano-BC-m*), otrzymanego z miscanthusa (trawy słoniowej) w zakresie a) $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, b) $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Pasiczna-Patkowska i Ćwikła-Bundyra, 2018)



Rys. 29. Widma FT-IR/PAS makro (*BC-w*) i nano-biowęgla (*nano-BC-w*), otrzymanego z wikliny w zakresie a) 4000-2500 cm^{-1} , b) 2000-600 cm^{-1} (Pasieczna-Patkowska i Ćwikła-Bundyra, 2018)

Pomimo wielu podobieństw, widma makro-biowęgla (*BC*) różnią się od widm nano-biowęgla (*nano-BC*). W widmach biowęgla otrzymanych ze słomy (*BC-s* i *nano-BC-s*, rys. 27) różnice widoczne są zarówno w zakresie drgań grup C-H (alifatycznych i aromatycznych) i -OH, czyli 3600-2700 cm^{-1} , jak i w tzw. zakresie daktyloskopowym (1800-600 cm^{-1}). W pierwszym zakresie widoczna jest różnica w intensywności pasma przy 3035 cm^{-1} , czyli pasma drgań rozciągających =CH

w strukturach aromatycznych, które jest bardziej intensywne w widmie BC-s, natomiast pasma wskazujące na obecność ugrupowań alifatycznych (pasma grup C-H w zakresie 2962-2867 cm^{-1}) są intensywniejsze w widmie *nano*-BC-s. Stosunek molowy H/C w przypadku BC-s wynosi 0.392, natomiast w przypadku *nano*-BC-s to 0.667 (Oleszczuk i in., 2016). Im niższa jest wartość H/C, tym wyższy stopień aromatyczności i stopień karbonizacji biowęgla. Analiza widm IR potwierdza zatem, że węgiel *nano*-BC-s wykazuje się mniejszą aromatycznością i jest w mniejszym stopniu uwęglony niż jego makro-odpowiednik (BC-s). Różnice występują również w zakresie daktyloskopowym – potwierdzeniem wyższego stopnia aromatyzacji biowęgla w skali makro (BC-s) jest słabe pasmo przy 960 cm^{-1} (-C=C- w strukturach aromatycznych), praktycznie nieobecne w widmie *nano*-BC-s. W tym zakresie w widmie *nano*-BC-s pojawia się natomiast dodatkowe pasmo przy 1620 cm^{-1} , które wskazuje na obecność grup C=O w ketonach i chinonach, w obecności grup C=C. Interpretacja pozostałych pasm wskazujących na obecność tlenowych grup funkcyjnych (1400-1000 cm^{-1}) jest trudna, ze względu na fakt, że każda z takich grup może odpowiadać za pojawianie się wielu pasm w różnych zakresach liczb falowych, więc każde pasmo może posiadać wkład wielu grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla. Pasma w tym zakresie, widoczne na obu widmach, związane są więc najprawdopodobniej z obecnością grup C-O, O-H w fenolach i/lub C-O-C w eterach aromatycznych, bądź bezwodnikach kwasowych (Qiu i Ling, 2006). Pasma przy 1000 i 835 cm^{-1} , wskazujące na obecność drgań C-O-C (kwasy karboksylowe, bezwodniki, etery), posiadają wyższą intensywność w widmie *nano*-BC-s. Dodatkowo, w widmie tym pojawiają się intensywne pasma przy 780 i 700 cm^{-1} , mogące wskazywać na obecność zginających pasm -CH i -OH w pierścieniach fenolowych (Singh i in., 2017) (rys. 27). Większa ilość grup tlenowych w przypadku *nano*-BC-s została potwierdzona badaniami fizykochemicznymi (Oleszczuk i in., 2016).

Odwrotną tendencję można zaobserwować, gdy porównuje się widma IR makro i *nano*-biowęgla otrzymanych z trawy słoniowej (rys. 28) i wikliny (rys. 29). W widmach BC-m i *nano*-BC-m (rys. 28) położenie pasm jest praktycznie takie samo, natomiast niektóre pasma różnią się intensywnością. W widmie *nano*-BC-m zmniejsza się intensywność pasm C-H (2926, 2930, 2867 cm^{-1}) oraz pasm przy 1700 cm^{-1} (C=O, -COO⁻), 1595 i 1400 cm^{-1} . Wzrost intensywności widoczny jest natomiast w przypadku pasm wskazujących na obecność materiału nieorganicznego (maksimum przy 1055 cm^{-1} , Si-O). Nie są to znaczące zmiany, co potwierdzają również badania fizykochemiczne (podobne wartości H/C i O/C dla makro i *nano*-węgla, Oleszczuk i in., 2016). Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku widm węgla otrzymanych z wikliny (rys. 29). Położenie pasm jest podobne, natomiast widma różnią się nieznacznie intensywnością. Zmiana w intensywnościach sygnału fotoakustycznego może wynikać z różnic w wielkościach powierzchni właściwej oraz wielkości cząstek

i nanocząstek poszczególnych biowęgla. Na wielkość sygnału fotoakustycznego wpływa bowiem zarówno wielkość cząstek, jak i obecność szczelin w badanym materiale, gdzie promieniowanie absorbuje się silniej i przenoszenie ciepła między cząstkami i gazem jest efektywniejsze, co skutkuje wyższą intensywnością sygnału (Waller i Brown, 1996).

Ponieważ struktura biowęgla, w tym typ i rodzaj grup funkcyjnych, ma wpływ na efekty remediacji gleb, wybór dedykowanej struktury jest niezwykle ważny, gdyż determinuje możliwość usuwania określonych zanieczyszczeń z gleb. Określenie struktury biowęgla, grup funkcyjnych na ich powierzchni za pomocą spektroskopii IR jest zatem niezwykle istotne zarówno z punktu widzenia prowadzenia procesu pirolizy (dobór odpowiednich parametrów itp.), jak i późniejszego zastosowania biowęgla w remediacji gleb. Ważny jest również dobór właściwej techniki spektroskopowej w celu jak najlepszego scharakteryzowania grup funkcyjnych.

Przedstawione w rozdziale 8 badania wskazują, że interpretacja widm FT-IR/PAS biowęgla w skali makro i nano pozwala na oszacowanie ilości i rodzaju grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni. Dane otrzymane za pomocą spektroskopii FT-IR/PAS są zgodne z danymi uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych (Zielińska i in., 2015; Oleszczuk i in., 2016). Spektroskopia FT-IR/PAS dostarcza zatem istotnej wiedzy poszerzającej informacje uzyskane za pomocą innych analitycznych metod badawczych oraz metod fizykochemicznych, a tym samym umożliwia określenie przydatności otrzymanych biowęgla w procesach remediacji gleb.

9. Wpływ modyfikacji katalizatorów tlenkowych na ich aktywność w reakcjach usuwania trwałych zanieczyszczeń z wód – badania FT-IR/PAS

Procesy zaawansowanego utleniania (AOPs) są alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków. Większość obecnie prowadzonych badań ukierunkowanych jest na zastosowanie AOPs do usuwania substancji organicznych, niepodatnych na oczyszczanie metodami biologicznymi. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zawsze są bowiem skuteczne i efektywne, szczególnie w przypadku usuwania z nich substancji trudnobiodegradowalnych, takich jak pestycydy, związki chlorowcoorganiczne, fenole i ich pochodne, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, barwniki organiczne, bądź odcieki ze składowisk odpadów. Wymienione związki, a także pochodne ich niepełnego utleniania, już w niskich stężeniach w odprowadzanych ściekach oczyszczonych, mogą stanowić zagrożenie dla organizmów żywych oraz negatywnie wpływać na barwę, smak i zapach wody.

AOPs obejmują wiele różnych technik, które mają jeden wspólny aspekt – prowadzą do generowania rodników hydroksylowych w trakcie procesów chemicznych (np. reakcja Fentona, utlenianie przy pomocy ozonu i nadtlenku wodoru) lub fotochemicznych (m.in. fotoliza UV, UV-Fenton, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃) (Andreozzi i in., 1999; Jelonek i Neczaj, 2012). Rodniki hydroksylowe są silnymi i nieselektywnymi utleniaczami, które są zdolne do degradacji złożonych, trudnodegradowalnych struktur chemicznych (Arslan i Balcioglu, 2001). Są to głównie zanieczyszczenia antropogeniczne, słabo rozkładalne przez mikroorganizmy (Dewil i in., 2017).

W przeciwieństwie do procesów biologicznych, AOPs są uważane za drogie, gdyż wymagają znacznych ilości energii elektrycznej lub odczynników chemicznych (Oller i in., 2011). Ciągły rozwój AOPs jest związany m.in. z wdrażaniem bardziej wydajnych technik, np. nowych fotokatalizatorów (Barkul i in., 2017) oraz nowych urządzeń (np. reaktorów o bardziej wydajnym przenoszeniu masy (Shang i in., 2006)). Ponadto, AOPs nie powodują wytwarzania wtórnych strumieni odpadów (Dewil i in., 2017; Paździor i in., 2018).

Metody zaawansowanego utleniania mogą być stosowane samodzielnie, np. do usuwania farmaceutyków (Ali i in., 2018), fenolu (Sable i in., 2018) czy oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów (Deng, 2007; Jelonek i Neczaj, 2012; Xu i in., 2018), albo w układach sprzężonych, wieloetapowych. Przekłada się to na synergiczną skuteczność procesów (Di Iaconi, 2012). Oczyszczanie biologiczne poprzedzone zastosowaniem AOPs (Fahmi i in., 2003) jest szczególnie pożądane, gdy zanieczyszczenia obecne w ściekach mogą oddziaływać toksycznie na mikroorganizmy. Przekształcanie związków trudno podatnych na rozkład biochemiczny w biodegradowalne cząsteczki, a następnie monomery przyswajalne

przez mikroorganizmy, to sposób na całkowitą degradację zanieczyszczeń (Manenti i in., 2015). Połączenie chemicznej i biologicznej obróbki ścieków zapewnia korzyści zarówno ekonomiczne, jak i środowiskowe. Takie rozwiązanie jest zalecane dla ścieków o indeksie biodegradowalności BI poniżej 0.2 (Gottschalk i in., 2009). Niemniej jednak należy wziąć pod uwagę, że AOPs mogą prowadzić do powstawania toksycznych produktów, a czynniki utleniające pozostałe po procesie (np. H_2O_2) mogą powodować uszkodzenia mikroorganizmów w kolejnym etapie oczyszczania (Ganzenko i in., 2014; Punzi i in., 2015). Zamiana kolejności procesów (utlenianie poprzedzone oczyszczaniem biologicznym) bywa korzystna tylko wtedy, gdy związki chemiczne zawarte w ściekach nie są toksyczne dla mikroorganizmów w pierwszym etapie ich oczyszczania (Nadeema i in. 2017).

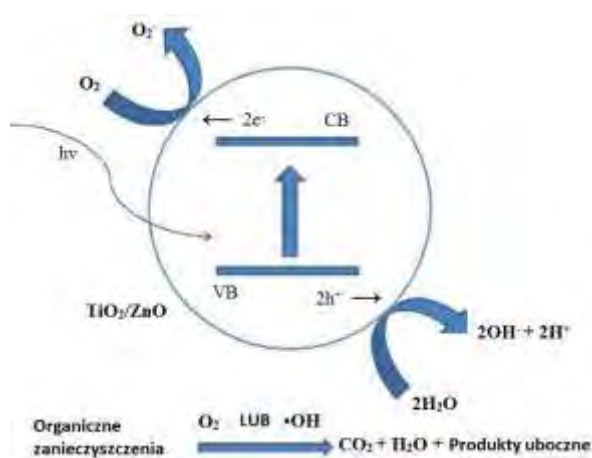
W metodach łączonych, oprócz zaawansowanych procesów utleniania, stosuje się również procesy membranowe oraz koagulację/flokulację (Vajnhandl i Vahl, 2014). Mogą one jednak, ze względu na specyfikę metody (GilPavas i in., 2017), przenosić zanieczyszczenia z jednej fazy do drugiej lub koncentrują je w jednej fazie, podczas gdy procesy biologiczne i AOPs mogą wspomagać degradację lub całkowicie usuwać zanieczyszczenia trudnodegradowalne (Bes-Piá i in., 2003; Blanco i in., 2012; Punzi i in., 2015). W przypadku silnie zanieczyszczonych wód lub ścieków kombinacja trzech etapów oczyszczania (biodegradacja-utlenianie-biodegradacja) wydaje się być obiecującą opcją. AOPs, stosowane wtedy jako obróbka wtórna, mogą przekształcać związki trudno biodegradowalne (pozostałe po pierwszym etapie biologicznym) w cząsteczki podatne na biodegradację, które mogą być rozkładane przez mikroorganizmy (Gong, 2016).

Wspomniana już w poprzednich rozdziałach kawatacja, zaliczana do zaawansowanych procesów utleniania AOPs, znakomicie nadaje się do usuwania związków opornych na degradację (Kumar i in., 2018). Innym sposobem utleniania trudnodegradowalnych zanieczyszczeń wód jest prowadzenie procesu przy użyciu katalizatorów heterogenicznych, a dokładniej fotokataliza, również zaliczana do procesów AOPs, uznawana za jedną z innowacyjnych metod usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych w wodzie (Talwar i in., 2018; Lofrano i in., 2018; Sornalingam i in., 2018).

Fotokatalizator jest specyficznym typem katalizatora, zdolnym do wielokrotnego oddziaływania z substratami i produktami, odtwarzającym się po każdym etapie przemiany chemicznej. Fotokatalizatory są półprzewodnikami. Charakterystyczną wielkością dla półprzewodnika jest szerokość pasma wzbronionego, czyli przedział energii (ΔE_g) pomiędzy pasmem walencyjnym (VB – ang. *Valence Band*), a pasmem przewodnictwa (CB – ang. *Conduction Band*) (Najbar i in., 2015). Pasma walencyjne (podstawowe) jest zdefiniowane jako zakres energii, jaką mają elektrony walencyjne związane z jądrem atomu, podczas gdy pasmo przewodnictwa to zakres energii, jaką

mają elektrony walencyjne uwolnione z atomu, będące wówczas nośnikami swobodnymi w ciele stałym.

Światło ultrafioletowe powoduje przeniesienie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, w wyniku czego na powierzchni fotokatalizatora powstają wolne elektrony oraz tzw. „dziury”. Elektrony łączą się z tlenem i tworzą aktywny tlen (O_2^-), zaś dziury (h^+) łączą się z cząsteczkami wody bądź z jonami hydroksylowymi, tworząc rodniki $OH\cdot$. Powstałe rodniki hydroksylowe są silnym utleniaczem, zdolnym do usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń, zaadsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora (Fujishima i in., 2008). Ponadto, elektrony wybite do pasma przewodnictwa mogą generować rodniki hydroksylowe, które reagują z tlenem tworząc bardzo reaktywny anionorodnik ponadtlenkowy ($\cdot O_2^-$). Schemat mechanizmu fotokatalizy dla układów TiO_2/ZnO przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Schemat mechanizmu fotokatalizy dla TiO_2/ZnO (Mondal i Sharma, 2014)

Fotokataliza bazuje zatem na generowaniu *in situ* wysoce reaktywnych rodników, głównie hydroksylowych ($OH\cdot$). Wykorzystywana jest do uzdatniania wody, oczyszczania ścieków (usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych) (Alkaim i in., 2013; Zangeneh i in., 2015), remediacji gleb oraz oczyszczania powietrza (usuwanie odorów, toksyn) (Anceno i Stuetz, 2016). Rodniki mogą być generowane przy udziale utleniaczy chemicznych (np. H_2O_2 , O_3), naświetlania (UV, Vis) czy fotokatalizatorów (głównie TiO_2 , ZnO , tlenki metali przejściowych) w warunkach temperatury i ciśnienia otoczenia, pojedynczo lub we wzajemnej kombinacji.

Rodniki charakteryzują się wysoką reaktywnością i nieselektywnym działaniem. Reagują szybko z większością związków organicznych, co prowadzi do powstania CO_2 , H_2O i prostych kwasów nieorganicznych (Zangeneh i in., 2015). Rodniki hydroksylowe wchodząc w reakcje ze związkami organicznymi tworzą rodniki typu

R·, czy też ROO·, które następnie inicjują dalsze reakcje utleniania i redukcji, zachodzące nawet po zakończeniu naświetlania. Mechanizmy poszczególnych procesów AOPs są zróżnicowane, jednak we wszystkich następuje tworzenie silnych utleniaczy (rodników), które następnie reagują z zanieczyszczeniami, prowadząc do powstania związków łatwiej biodegradowalnych. Związki te ulegają dalszemu rozkładowi (według mechanizmu wolnorodnikowego). Głównymi wadami procesów AOPs są jednak wysokie koszty, związane z ich prowadzeniem (energochłonne lampy UV) oraz niedostateczna mineralizacja zanieczyszczeń. Powstające w trakcie procesu związki przejściowe mogą wykazywać większą toksyczność niż związki wyjściowe (Zangeneh i in., 2015). Z tych powodów AOPs wykorzystywane są głównie jako metody wstępnego oczyszczania (zmniejszenie toksyczności, zwiększenie biodegradowalności) lub też doczyszczania ścieków, gdy tradycyjne metody okazują się niewystarczające.

W przypadku zastosowania fotokatalizy jako jednego z procesów AOP, konieczny jest dobór odpowiedniego fotokatalizatora. Najczęściej stosowanymi fotokatalizatorami są tlenki metali (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , itd.), siarczki, selenki i tellurki (CdS , ZnS , CdSe , CdTe itd.) (Zangeneh i in., 2015). Według danych literaturowych aktywność fotokatalityczna zależy od wielkości kryształitów i ilości miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora, dostępności tej powierzchni, jak również od wielkości przerwy energetycznej E_g oraz procesu rekombinacji elektron-dziura elektronowa (e^-/h^+). Poznanie tych zależności jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnej nauki, a odpowiedni dobór fotokatalizatora jest istotny dla efektów procesu.

Najczęściej opisywany w literaturze fotokatalizator usuwania zanieczyszczeń organicznych, TiO_2 , jest tani, stabilny i wydajny. Komercyjnie dostępny TiO_2 , który jest mieszaniną anatazu i rutyłu (w stosunku 75:25 lub 80:20), dawniej zwany Degussa P25, obecnie Evonik P25, posiada jednak pewne wady. Po pierwsze – proces rekombinacji wytwarzanych rodników obniża znacznie wydajność TiO_2 w trakcie procesu fotokatalitycznego. Inną niedogodnością jest jego stosunkowo niska powierzchnia właściwa S_{BET} ($50\text{-}55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), która wpływa na aktywność katalityczną. Kolejnym problemem jest oddzielenie TiO_2 na końcu procesu. Większość z tych problemów można rozwiązać np. poprzez stosowanie katalizatorów nośnikowych (Pasiczna-Patkowska i in., 2010; Czech i in., 2013; Zienkiewicz-Strzałka i in., 2013; Czech i in., 2015; Olejnik i in., 2016), domieszkowanie metalami np. Co, V, Cr, Fe, Mo, co zarazem pozwala uzyskać aktywność w świetle widzialnym (Dvoranová i in., 2002), zastosowanie odpowiedniej konstrukcji reaktora (Czech i Ćwikła-Bundyra, 2007), dotowanie materiałami zmniejszającymi proces rekombinacji elektronów w trakcie procesu fotokatalitycznego, co osiąga się najczęściej poprzez dodatek nanorurek węglowych (Czech i in., 2015; Bai i in., 2015), bądź też zastosowanie

procesu sprzęgania półprzewodników, np. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (Da Dalt i in., 2016; Bai i in., 2015).

Zwiększenie aktywności TiO_2 uzyskuje się poprzez szereg modyfikacji mających na celu m.in. wykorzystanie światła widzialnego, a w konsekwencji zwiększenie wydajności kwantowej (Anceno i Stuetz, 2016; Arbuj i in., 2012; Ananpattarachai i in., 2009). Można to osiągnąć np. poprzez domieszkowanie jonami metali lub niemetalu, które w największym stopniu hamują rekombinację e^-/h^+ (Dvoranová i in., 2002); rozwinięcie powierzchni fotokatalizatora, a tym samym zwiększenie liczby miejsc aktywnych w jednostce powierzchni aktywnej (zwiększona gęstość powierzchniowych grup OH^- , które uczestniczą w powstawaniu rodników OH^\cdot). Ze względu na fakt, że jednoczesne zastosowanie kilku procesów AOPs pozwala zintensyfikować powstawanie rodników, bardzo często próbuje się uzyskać wzrost skuteczności oczyszczania łącząc procesy: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, UV/Fenton czy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$, choć efekt synergetyczny nie zawsze jest obserwowany. Dobór najskuteczniejszej metody oczyszczania właściwej dla oczyszczanego medium poprzedzony jest często wieloma badaniami.

9.1. Fotokatalizatory $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ domieszkowane kobaltem i wanadem

Ważnym celem badań katalitycznych jest zwiększenie selektywności i/lub aktywności katalizatorów. Dokonuje się tego najczęściej poprzez modyfikacje powierzchni nośnika lub fazy aktywnej, co z kolei powoduje zmiany dyspersji metalu na powierzchni nośnika, zmianę kwasowości lub zasadowości powierzchni, tworzenie nowej fazy aktywnej w reakcji z modyfikatorem, zwiększenie lub zmniejszenie powierzchni właściwej, zmianę wielkości oraz rozkładu porów i inne (Ryckowski in., 2004). Otrzymanie wysokodyspergowanych kontaktów jest korzystne, nie tylko z ekonomicznego punktu widzenia (szczególnie w przypadku metali szlachetnych), ale także ze względu na możliwość uzyskania katalizatorów o dużej aktywności.

W preparatyce katalizatorów o małej zawartości składnika aktywnego (poniżej 10% wag.) stosowana jest zwykle metoda impregnacji, czyli zwilżania, bądź moczenia nośnika w roztworze jonów metalu. Jednym ze sposobów zwiększenia dyspersji fazy aktywnej w trakcie preparatyki metodą impregnacyjną jest zastosowanie modyfikatora w postaci soli disodowej EDTA na etapie preparatyki katalizatora. Nośnik wstępnie impregnuje się roztworem EDTA, a następnie (po wysuszeniu) roztworem jonów metalu. Efekt zwiększonej dyspersji uwidacznia się po obróbce termicznej prekursora i aktywacji w atmosferze wodoru. Metodę tę opisano jako podwójną impregnację (ang. *double impregnation method*, DIM) i pod taką nazwą została ona zaakceptowana w literaturze naukowej. Pierwotnie zakładano, że impregnacja nośnika roztworem EDTA aktywuje jego powierzchnię, zapewniając korzystny rozkład jonów metalu wprowadzanych w kolejnych etapach preparatyki.

Przeprowadzone badania spektroskopowe udowodniły, że oddziaływanie EDTA z powierzchnią nośnika nieorganicznego może mieć charakter złożony, a aktywacja powierzchni nośnika polega na utworzeniu form powierzchniowych z zaadsorbowanym EDTA (Ryczkowski, 2001; Pasieczna-Patkowska i Ryczkowski, 2008, Pasieczna-Patkowska i in., 2010). Impregnacja nośnika nieorganicznego jonami (solami) metalu bez użycia modyfikatora w postaci EDTA nazywana jest klasyczną metodą impregnacyjną (ang. *classical impregnation method*, CIM) (Ryczkowski, 1995).

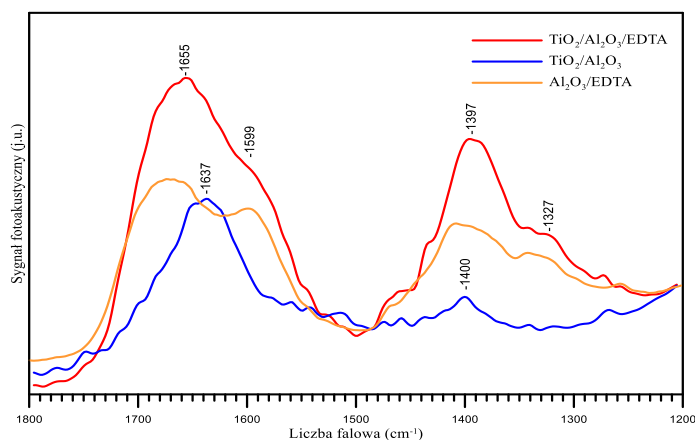
Podczas impregnacji zachodzi adsorpcja prekursora metalu (CIM), bądź najpierw EDTA, a następnie prekursora metalu (DIM), dlatego ważna jest m.in. znajomość wartości pH, przy której powierzchnia nośnika jest obojętna (PZC – *point of zero charge*). W roztworach o pH wyższym od PZC nośnika, jego powierzchnia ma ładunek ujemny i dlatego może adsorbować kationy, natomiast przy pH poniżej PZC nośnika powierzchnia jest dodatnio naładowana i adsorbuje aniony (Lekhal i in., 2004; Pinna, 1998; Reymond i Kolenda, 1999; Schreier i Regalbuto, 2004).

Domieszkowanie nośników tlenkowych jonami metali jest sposobem na podniesienie ich efektywności fotokatalitycznej. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy podjęto próbę opisu mechanizmów reakcji i zbadanie możliwych dróg oddziaływań między prekursorem katalizatora (Co, V) i powierzchnią nośnika ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) przy zastosowaniu klasycznej metody impregnacji (CIM) i metody podwójnej impregnacji (DIM), w oparciu o analizę FT-IR/PAS. Określenie mechanizmu wiązania się metalu z powierzchnią nośnika pozwala na późniejszy opis wpływu sposobu preparatyki na działanie katalityczne obiektów. Podjęto zatem również próbę określenia aktywności wytworzonych katalizatorów w reakcji fotokatalitycznego utleniania niejonowego środka powierzchniowo czynnego (Triton X-100) jako zanieczyszczenia w modelowej mieszaninie ścieków. Preparatyka katalizatorów została przedstawiona w pracy (Pasieczna-Patkowska i in., 2010).

Spektroskopia w podczerwieni dostarcza danych o składzie i strukturze związków powierzchniowych oraz obecności różnych typów związków powierzchniowych i aktywnych centrów na powierzchni katalizatorów (Davydov, 1990). Technika transmisyjną można obserwować w zasadzie objętość próbki (rozdział 4.1). Technika PAS różnicuje natomiast powierzchnię i objętość próbki. Dlatego też została wybrana do niniejszych badań adsorpcji kompleksów i jonów metali na powierzchni nośnika.

PZC spreparowanego nośnika $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosi 3,57. Podczas impregnacji nośnika roztworem, którego pH jest wyższe niż PZC, z powodu ujemnego ładunku powierzchni następuje preferencyjna adsorpcja kationów. Wartość pH soli disodowej EDTA wynosi około 4,71 (pierwszy etap impregnacji w metodzie DIM), więc adsorpcja jonów EDTA^{2-} jest utrudniona, ze względu na fakt, że na powierzchni nośnika dominują grupy $-\text{OH}$ i $-\text{O}^-$ ($\text{pH} > \text{PZC}$). Adsorpcja EDTA jednak zachodzi

i można to potwierdzić analizując widma FT-IR/PAS (rys. 31). EDTA może następnie wiązać się z powierzchnią $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bądź wiązaniami wodorowymi (Ryczkowski, 2007) bądź poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Ta ostatnia opcja jest możliwa z powodu obecności dodatnio naładowanych grup $-\text{OH}^{2+}$, które oddziałują z ujemnie naładowanymi grupami COO^- pochodzącymi z EDTA. Zjawisko to zachodzi pomimo większego stężenia grup $-\text{O}^-$ niż $-\text{OH}^{2+}$. Dane literaturowe wskazują, że mogą zachodzić również reakcje kompleksowania, a tworzące się kompleksy powierzchniowe mogą być różnorodne, ze względu na wieloprotonową i wielokleszczową budowę anionu EDTA^{2-} (Blesa i in., 2000).

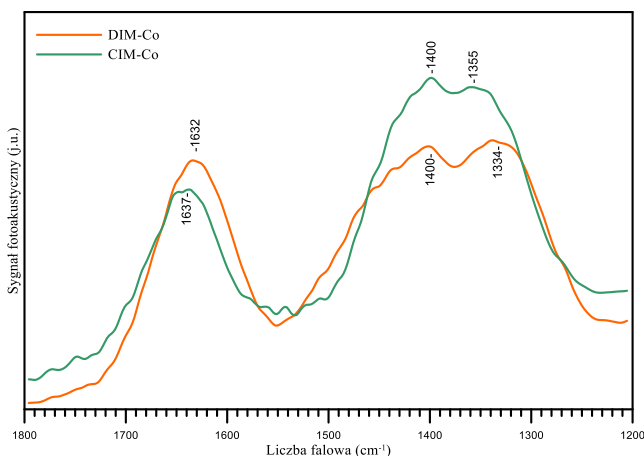


Rys. 31. Widma FT-IR/PAS nośnika $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, czystego Al_2O_3 impregnowanego roztworem soli disodowej EDTA, oraz $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnowanego roztworem EDTA (Pasiczna-Patkowska i in., 2010)

Widmowa charakterystyka EDTA zaadsorbowanego na Al_2O_3 z PZC równym 8,02 (rys. 31) potwierdza jego chemiczne oddziaływanie z powierzchnią nośnika. Wiadomo, że grupa karboksylowa charakteryzuje się silnym pasmem w zakresie $1735\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, co związane jest z drganiami rozciągającymi grup $\text{C}=\text{O}$ (Socrates, 2001). Intensywne pasma w widmach przedstawionych na rys. 31 w tym zakresie są wynikiem drgań rozciągających grup karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ (1670 cm^{-1}), asymetrycznych (1601 cm^{-1}) i symetrycznych (1409 cm^{-1}) drgań rozciągających grup karboksylowych, co z kolei związane jest z oddziaływaniem EDTA z grupami $-\text{OH}$ tlenku glinu. Podobne pasma widoczne są w widmie EDTA/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rys. 31). Widma nośników Al_2O_3 i $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ z zaadsorbowaną solą disodową EDTA (rys. 31) potwierdzają, że wartość PZC ma silny wpływ na ich właściwości adsorpcyjne.

Na rys. 32 przedstawiono widma PAS prekursorów katalizatorów DIM-Co i CIM-Co (przed kalcynacją). Obecność azotanu kobaltu jest potwierdzona pasmami przy 1400 i ok. 1340 cm^{-1} . Obydwa widma (DIM-Co i CIM-Co) są podobne, co może wskazywać na fakt, że procesy zachodzące podczas impregnacji z użyciem metody DIM i CIM przebiegają w podobny sposób. pH roztworu azotanu kobaltu wynosiło

4.09, więc adsorpcja kationów Co^{2+} podczas impregnacji metodą CIM zachodzi łatwiej niż podczas impregnacji metodą DIM, w trakcie której adsorbują się najpierw sól EDTA, a następnie jony Co^{2+} .



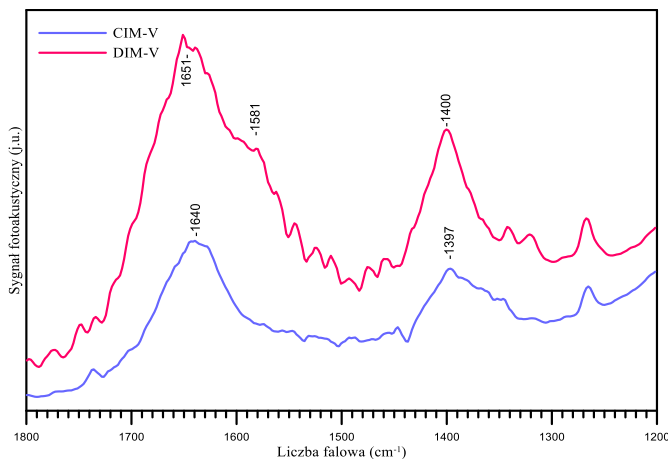
Rys. 32. Widma FT-IR/PAS prekursorów katalizatorów kobaltowych otrzymanych metodą CIM (CIM-Co) i DIM (DIM-Co) (Pasiczna-Patkowska i in., 2010)

Analizując widma FT-IR/PAS na rys. 32 można stwierdzić, że brak jest pasm wskazujących na utworzenie się kompleksu Co-EDTA. Jednym z powodów może być fakt, że podczas drugiego etapu impregnacji metodą DIM jony Co^{2+} tworzą kompleks ze słabo zaadsorbowaną solą EDTA i taki kompleks Co-EDTA desorbuje się z powierzchni $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Równocześnie procesy adsorpcji Co^{2+} na tlenku $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ zachodzą tak, jak w trakcie preparatyki metodą CIM. Drugim z powodów jest fakt, że istnieje możliwość desorpcji z powierzchni nośnika wcześniej tam zaadsorbowanej soli EDTA, spowodowana preferencyjną adsorpcją kationów Co^{2+} , które wiążą się silniej z powierzchnią nośnika z powodu ładunku dodatniego. Zawartość kobaltu jest podobna zarówno w katalizatorach CIM-Co, jak i DIM-Co (tab. 6).

Tab. 6. Fizykochemiczne właściwości badanych katalizatorów (Pasiczna-Patkowska i in., 2010)

Katalizator	Zawartość Ti (% wag.)	Zawartość Co lub V (% wag.)	Powierzchnia S_{BET} (m^2/g)
CIM-Co	2.73	2.69	75
DIM-Co	2.68	2.55	94
CIM-V	2.62	0.54	92
DIM-V	2.74	4.40	71

Odmierna sytuacja występuje w przypadku katalizatorów wanadowych. pH roztworu wanadanu wynosi około 8,42, jest zatem wyższe niż PZC nośnika, którego powierzchnia ma ładunek ujemny. Może więc wystąpić preferencyjna adsorpcja kationów, a adsorpcja jonów wanadanowych jest utrudniona. Na rys. 33 przedstawiono widma PAS prekursorów katalizatorów DIM-V i CIM-V (przed kalcynacją). Widać wyraźnie, że widmo CIM-V jest bardzo podobne do czystego widma $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rys. 31), a widmo DIM-V jest podobne do widma $\text{EDTA}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (rys. 31).

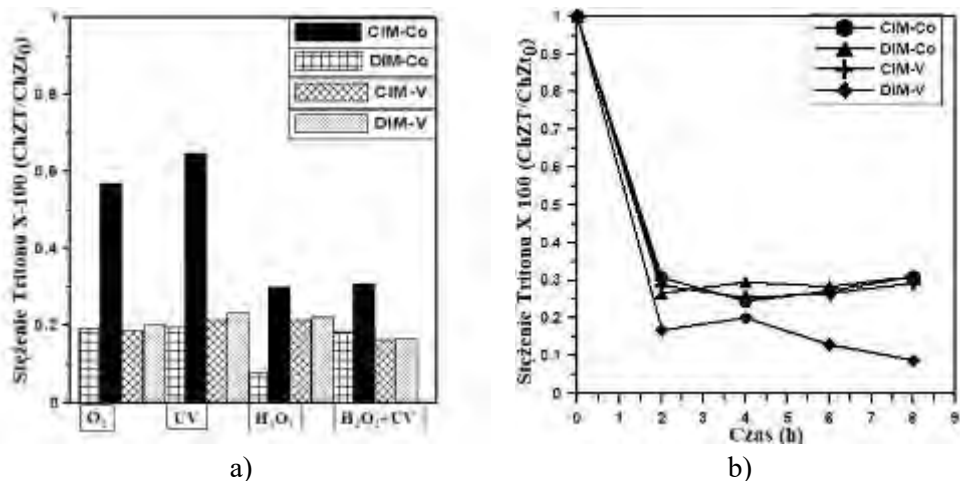


Rys. 33. Widma FT-IR/PAS prekursorów katalizatorów wanadowych otrzymanych metodą CIM (CIM-V) i DIM (DIM-V) (Pasiczna-Patkowska i in., 2010)

Nie ma spektralnych dowodów na to, że kompleks V-EDTA powstaje podczas preparatyki metodą DIM. Co więcej, EDTA nie desorbuje się podczas drugiego etapu impregnacji, jak to ma miejsce w przypadku katalizatorów kobaltowych wykonanych metodą DIM. Zawartość wanadu w katalizatorze jest znacznie niższa w CIM-V niż w katalizatorze DIM-V (tab. 6). Przyczyną znacznie wyższej zawartości wanadu w przypadku katalizatora wytworzonego przy użyciu DIM może być obecność uprzednio zaadsorbowanej soli EDTA. W tym przypadku obecność EDTA zwiększa adsorpcję jonów wanadu. Jednak mechanizm występujących oddziaływań nie jest jasny.

Aktywność wytworzonych katalizatorów zbadano podczas fotokatalitycznego usuwania Tritonu X-100 w wodzie. Skuteczność usuwania zmierzono w następujących konfiguracjach: dodatkowe nasycanie roztworu tlenem O_2 , naświetlanie UV, dodatek H_2O_2 oraz UV/ H_2O_2 . Ubytek Tritonu X-100 oznaczano za pomocą wskaźnika ChZT. Pełny opis metody znajduje się w pracy (Pasiczna-Patkowska i in., 2010). Wszystkie badane katalizatory, oprócz CIM-Co, umożliwiły znaczne usunięcie modelowego zanieczyszczenia (co najmniej 60%, rys. 34). Stopnie

usunięcia Tritonu X-100 na katalizatorach wanadowych są podobne. Efekt oczyszczania ścieków jest zadowalający, obserwuje się co najmniej 75% redukcję ChZT. Największe zmiany i najbardziej widoczny wpływ sposobu przygotowania katalizatorów na jego aktywność obserwuje się w przypadku katalizatorów kobaltowych (rys. 34a).



Rys. 34. Stopień degradacji Tritonu X-100 w obecności fotokatalizatorów przygotowanych techniką CIM (CIM-Co i CIM-V) oraz DIM (DIM-Co i DIM-V): a) w konfiguracjach – nasycenie roztworu tlenem O₂, naświetlanie UV, dodatek H₂O₂ oraz UV/H₂O₂, b) ubytek Tritonu X-100 w czasie

Podczas usuwania Tritonu X-100 w funkcji czasu (rys. 34b) znaczące zmiany zaobserwowano w ciągu pierwszych dwóch godzin. Wydłużenie czasu reakcji fotokatalitycznej nie spowodowało widocznych efektów w usuwaniu środka powierzchniowo czynnego. Niewielki spadek skuteczności tej reakcji po czterech lub sześciu godzinach może być spowodowany desorpcją zanieczyszczeń (wcześniej zaadsorbowanego środka powierzchniowo czynnego) z katalizatorów. Jedynie w przypadku DIM-V efekt degradacji Tritonu w określonym przedziale czasowym jest lepszy, ale jego stężenie zmienia się tylko w zakresie około 5-10%, co wskazuje, że wydłużenie reakcji fotokatalitycznej powyżej 2 godzin jest nieuzasadnione ekonomicznie (Pasieczna-Patkowska i in., 2010).

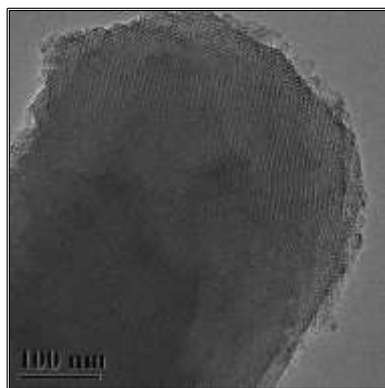
Przedstawione badania dowodzą, że katalizatory wytworzone przy użyciu DIM są lepsze do usuwania środków powierzchniowo czynnych ze ścieków niż przy użyciu CIM w przypadku katalizatorów kobaltowych. Badania spektroskopowe wskazują, że zastosowanie DIM w przygotowaniu katalizatorów wanadowych na nośniku TiO₂/Al₂O₃ nie jest konieczne, ponieważ oba katalizatory CIM-V i DIM-V, pomimo różnej zawartości wanadu, są podobnie aktywne w usuwaniu zanieczyszczeń z wody, a stosując bardziej skomplikowaną metodę podwójnej impregnacji, nie wytwarza się

katalizatorów o lepszej zdolności usuwania zanieczyszczeń. Po przeanalizowaniu informacji uzyskanych za pomocą FT-IR/PAS na etapie analizy prekursorów można stwierdzić, że spektroskopia IR jest niezwykle cennym narzędziem umożliwiającym przewidywanie innych właściwości fizykochemicznych kontaktów.

9.2. Fotokatalizatory $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$

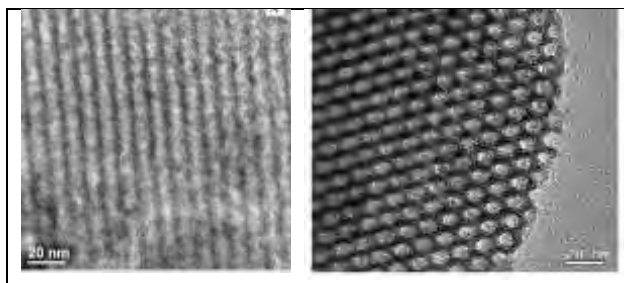
Jedną z trudności pojawiających się przy stosowaniu katalizatorów TiO_2 jest oddzielenie katalizatora pod koniec procesu fotokatalitycznego. Ten problem można wyeliminować stosując fotokatalizatory na nośniku, w których tlenki metali są unieruchamiane na różnych materiałach adsorbujących. Mezoporowate materiały krzemionkowe (MCM, SBA) są szeroko stosowane jako katalizatory i biorą udział w syntezie nanomateriałów ze względu na ich wysoce uporządkowane i jednorodne mezoporowate kanały oraz dużą powierzchnię S_{BET} . Uporządkowanie kanałów materiałów mezoporowatych pomaga kontrolować rozmiar cząstek TiO_2 wprowadzanych na etapie preparatyki i skutecznie zapobiegać ich aglomeracji (Yang i Deng, 2009). Czysta krzemionka sama w sobie nie jest aktywna fotokatalitycznie, nie ma żadnych aktywnych miejsc w strukturze, które mogłyby działać jako fotokatalizator. W związku z tym ważne jest wprowadzenie TiO_2 (jako właściwego fotokatalizatora) do struktury krzemionki. Metody syntezy tlenków mieszanych $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obejmują grafting (Yan i in., 2006), strącanie (Hanprasopwattana i in., 1996) lub impregnację, a następnie odparowanie rozpuszczalnika (Hsien i in., 2001).

Jednym z najpopularniejszych mezoporowatych materiałów krzemionkowych jest MCM-41. Struktura MCM-41 charakteryzuje się jednowymiarowymi sześciokątnymi, eliptycznymi lub sferycznymi układami kanałów równoległych, których średnica może wynosić nawet do 10 nm. Grubość ścian porów wynosi od 0,8 do 1,2 nm. Mezoporowaty MCM-41 posiada heksagonalną symetrię porów (Bahumik i Tatsumi, 2000) (rys. 35).



Rys. 35. Obraz TEM materiału typu MCM-41 (<https://www.acsmaterial.com/mcm-1067.html>)

Innym rodzajem materiału krzemionkowego, który jest bardzo interesujący jako nośnik, jest SBA-15, również posiadający heksagonalną symetrię porów (Segura i in., 2004). SBA-15 charakteryzuje się bardzo dużymi objętościami porów, grubymi ściankami porów oraz połączonymi mikro- i mezoporami o dużej powierzchni. Średnica porów wynosi zwykle około 10 nm (rys. 36). Normalne cząstki SBA-15 mają morfologię podobną do pszenicy, której wielkość mieści się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. W porównaniu ze średnicą porów długość kanału jest niezwykle duża.



Rys. 36. Obraz TEM materiału typu SBA-15 (Olejnik i in., 2016)

W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy wykorzystano technikę FT-IR/PAS w celu określenia struktury wytworzonych fotokatalizatorów $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$, otrzymanych metodą impregnacji oraz określenia wpływu tej struktury na aktywność w reakcji rozkładu modelowych zanieczyszczeń (błękit metylenowy, fenol) w wodzie, którą porównano z aktywnością komercyjnego fotokatalizatora P25 (Evonik P25).

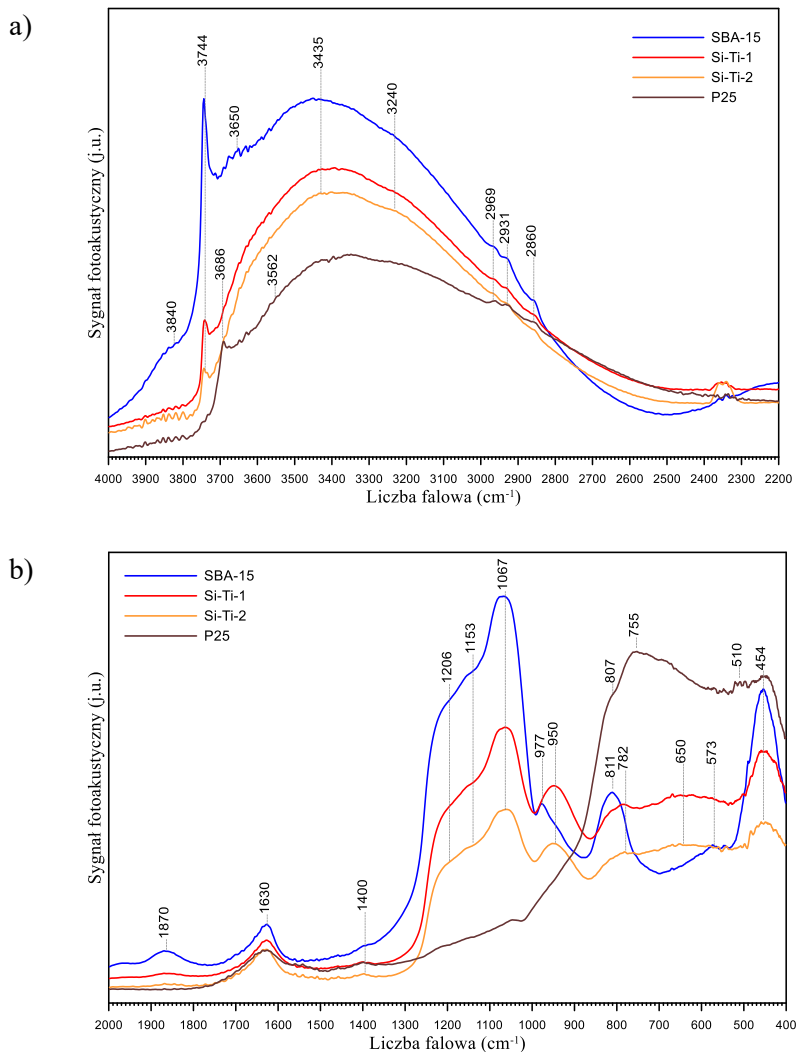
SBA-15 otrzymano według procedury opisanej w pracy (Zhao i in., 1998). Następnie SBA-15 został zaimpregnowany alkoholowym roztworem izopropanolanu tytanu (ang. *titanium isopropoxide*, TTIP). Próbkę różniły się zawartością TiO_2 (Ti-Si-1, Ti-Si-2). Dokładny opis preparatyki opisany jest w pracy (Olejnik i in., 2016). Właściwości fizykochemiczne badanych próbek przedstawia tabela 7.

Tab. 7. Właściwości fizykochemiczne układów Ti-Si oraz czystego SBA-15 (Olejnik i in., 2016)

Próbka	Powierzchnia S_{BET} (m^2/g)	Srednia szerokość porów (\AA)	Całkowita objętość porów (cm^3/g)	Rozmiar krystalitów (nm)	Zawartość Ti (% wag.)
SBA-15	756,9	98	1,1	-	-
Ti-Si-1	327,6	75	0,4	24	25%
Ti-Si-2	255,1	61	0,2	29	35%

Widma FT-IR/PAS badanych obiektów przedstawiono na rys. 37. Dla lepszej widoczności widma podzielono na dwa zakresy: 4000–2200 cm^{-1} (gdzie widoczne są głównie pasma grup hydroksylowych –OH oraz pasma C–H) oraz 2000–400 cm^{-1} . W pierwszym zakresie (rys. 37a), w widmach czystego SBA-15 oraz próbek Si-Ti-1 i Si-Ti-2 widoczne jest pasmo przy 3744 cm^{-1} , które przypisywane jest drganiom izolowanych grup silanolowym $\equiv\text{SiOH}$ (Legrand, 1998; Corma i in., 1994, Nawrocki, 1997). Izolowane grupy hydroksylowe na powierzchni TiO_2 (P25) są widoczne w postaci pasma przy 3686 cm^{-1} . Ich obecność odgrywa ważną rolę w procesie fotodegradacji poprzez ich interakcje z fotogenerowanymi dziurami (Xie i Yuan, 2003).

Pasma w zakresie 3700–3000 cm^{-1} są przypisywane drganiom grup –OH połączonych wiązaniami wodorowymi z różnymi odległościami $\text{OH}\cdots\text{H}$ (Nawrocki, 1997). Pasma przy około 3435 i 1630 cm^{-1} , widoczne we wszystkich widmach, można przypisać drganiom rozciągającym grup hydroksylowych i zaadsorbowanym cząsteczkom wody (Yang i in., 2006). Pasma drgań alifatycznych grup C–H (2970–2860 cm^{-1}) są widoczne we wszystkich prezentowanych widmach. Ich obecność wskazuje na niepełne usunięcie prekursora bądź surfaktanta użytego w trakcie syntezy. Pasma te są widoczne zarówno w widmach TiO_2 , jak i krzemionki. Jest to sytuacja niekorzystna, ponieważ pozostające w strukturze substancje organiczne mogą absorbować pewną ilość światła (UV) i tym samym stać się konkurencją dla absorpcji światła przez fotokatalizator.

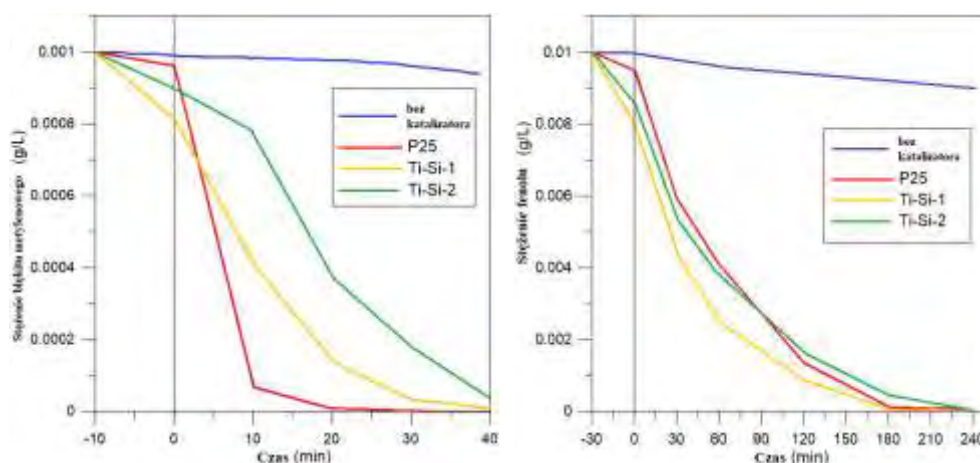


Rys. 37. Widma FT-IR/PAS badanych fotokatalizatorów w zakresie: a) 4000-2200 cm^{-1} , b) 2000-400 cm^{-1} (Olejnik i in., 2016)

Szerokie, intensywne, podwójne pasma pojawiające się w zakresie 1290-1000 cm^{-1} przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym mostków Si-O-Si. Pasma przy 1085 cm^{-1} związane jest z asymetrycznymi drganiemi rozciągającymi Si-O-Si, pasmo przy 811 cm^{-1} odpowiada drganiom symetrycznym Si-O-Si, natomiast pasmo przy 454 cm^{-1} odpowiada zarówno symetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si, jak i drganiom zginającym O-Si-O. Pasma przy 811 cm^{-1} może być także rezultatem drgań rozciągających Si-OH, deformacyjnych -OH i O-Si-OH (Legrand, 1998; Buccuzzi i in., 1978). Pasma przy ok. 580 cm^{-1} jest wstępnym kryterium tworzenia uporządkowanej sieci krystalicznej (Gavrilko i in., 2000). Pasma w zakresie

980-910 cm^{-1} można przypisać zarówno drganiom Si-O-Ti, jak i Si-O-Si (Xiao i in., 2009). W przypadku próbek SBA-15 z TiO_2 (Si-Ti-1, Si-Ti-2) można zaobserwować przesunięcie tego pasma o ok. 27 cm^{-1} w kierunku niższych liczb falowych, a to z kolei świadczy o przyłączeniu jonów tytanu w strukturę krzemionki.

Przegląd literatury przedmiotu wskazuje również, że może istnieć związek między intensywnością pasma przy ok. 940 cm^{-1} , a intensywnością pasma przy ok. 800 cm^{-1} . Stosunek ten jest (950/811 cm^{-1}) jest znacznie wyższy w przypadku materiałów krzemionkowych z jonami wbudowanymi w strukturę krzemionki. Wzrost intensywności pasma przy 940 cm^{-1} względem pasma przy 800 cm^{-1} może zatem świadczyć o przyłączaniu jonów tytanu do sieci krystalicznej krzemionki (Karge i Geidel, 2004). Badania za pomocą spektroskopii UV-Vis (DRS) oraz TEM potwierdziły, że jony tytanu są obecne w strukturze krzemionki (Olejnik i in., 2016).



Rys. 38. Fotokatalityczna degradacja błękitu metylenowego i fenolu na katalizatorach Ti-Si-1 i Ti-Si-2 w porównaniu z komercyjnym katalizatorem P25

Przeprowadzone badania rozkładu błękitu metylenowego oraz fenolu jako substancji testowych (rys. 38) wykazały, że najslabsze właściwości fotokatalityczne posiada katalizator Ti-Si-2, który zawiera wprawdzie więcej TiO_2 w strukturze niż Ti-Si-1, jednakże występuje on w postaci większych krystalitów (tab. 7). Aktywność fotokatalityczna zależy od średniej wielkości krystalitów ze względu na wpływ na dynamikę procesu rekombinacji e^-/h^+ (Zhang i in., 1998). Im większa jest wielkość krystalitów, tym większa rekombinacja e^-/h^+ .

Dobór katalizatora dedykowanego do usuwania odpowiedniego rodzaju zanieczyszczeń z wody lub ścieków jest niezwykle istotny dla efektywności procesu degradacji tych zanieczyszczeń. Znajomość charakterystyki katalizatora pomaga w skutecznym jego wykorzystaniu w procesach zaawansowanego utleniania. Zastosowanie spektroskopii FT-IR/PAS do badania prekursorów fotokatalizatorów

jest niezwykle cennym narzędziem umożliwiającym wyjaśnienie oddziaływania prekursorów z powierzchnią nośnika tlenkowego. Ponadto, spektroskopia pozwala na określenie struktury wytworzonych fotokatalizatorów, co przekłada się na ich aktywność w reakcjach katalitycznych.

10. Rozkład komercyjnych opakowań polietylenowych w różnych rodzajach gleb – badania FT-IR/PAS

Obecność mikroplastików w środowisku jest następstwem nastania ery plastików blisko 60 lat temu, kiedy to po raz pierwszy polimery zostały wykorzystane jako materiał opakowaniowy. Mimo podejmowania szeregu działań, związanych z przetwarzaniem odpadowych tworzyw sztucznych, bardzo duża ich ilość trafia i nadal trafia do środowiska. Jednym z takich tworzyw sztucznych jest polietylen.

Polietylen (PE), ze względu na swoje wyjątkowe właściwości użytkowe jest często stosowany jako materiał opakowaniowy. Dość powszechnym jest stwierdzenie, że poliolefiny, do których zalicza się również polietylen, nie ulegają biodegradacji, gdyż biodegradacji ulegają te polimery, które mają masę cząsteczkową mniejszą niż 500 daltonów. Polietylen jest niezwykle odporny na biodegradację, ponieważ oprócz dużej masy cząsteczkowej zawiera również przeciwutleniacze i stabilizatory, chroniące tworzywo przed utlenianiem powietrzem atmosferycznym. Zwykle handlowe opakowania polietylenowe rzeczywiście nie ulegają biodegradacji, co stwierdzono prawie pół wieku temu (Eggins i in., 1971). Okazało się jednak, że dodatek pewnych substancji sprawia, że polietylen staje się podatny na foto- (działanie UV) oraz biodegradację (mikroorganizmy). Są to tzw. prooksydanty (prodegradanty), które sprawiają, że produkty z PE stają się podatne zarówno na degradację, jak i późniejszą ich okso-biodegradację (Eggins i in., 1971; Jakubowicz, 2003; Bonhomme i in., 2003). Obecnie substancje te, w mniejszej lub większej ilości, są obecne we wszystkich opakowaniowych tworzywach sztucznych dostępnych na rynku. Przyczyniają się one do inicjacji i propagacji wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych, zachodzących w obecności tlenu atmosferycznego, które prowadzą do stopniowego zmniejszenia masy cząsteczkowej polimeru (Koutny i in., 2006). Procesy te powodują zmianę hydrofilowości powierzchni polimerów, co umożliwia przemiany biologiczne z udziałem mikroorganizmów (Scott, 1997; Koutny i in., 2006). Produktami takich przemian są substancje humusowe, woda i CO₂. Niestety, szybka konwersja do ditlenku węgla nie jest "odzyskiem", ponieważ ma on negatywny wpływ na środowisko. Z drugiej jednak strony, konwersja rozkładalnego opakowania poliolefinowego do biomasy komórkowej, jest wartością dodaną.

Warunkiem biodegradacji polietylenu w obecności mikroorganizmów jest jego wcześniejsza abiotyczna degradacja (Roy i in., 2008; Ojeda i in., 2009; Koutny i in. 2009). Wykazano, że wstępne starzenie za pomocą światła lub ciepła jest niezbędnym abiotycznym prekursorem dla procesów biodegradacji, a produkty o niższej masie cząsteczkowej są szybko bioasymilowane przez termofilne mikroorganizmy. Albertsson i współpracownicy wykazali, że w procesie abiotycznego utlenienia powstaje szeroka gama biodegradowalnych produktów (Albertsson i in., 1995). Najaktywniejszymi prodegradantami są związki zawierające jony metali o podobnej stabilności i liczbie utlenienia różniące się o 1, np. Mn²⁺/Mn³⁺ (Sipinen i Rutheford,

1992), jony metali przejściowych, zwykle w formie stearynianów (najczęściej związki Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} (Weiland i in., 1995; Pablos i in., 2010, Abrusci i in., 2011), stearynianów wapnia (Pablos i in., 2010, Abrusci i in., 2011) lub kompleksów organicznych. Obecność związków Fe^{3+} odgrywa rolę w procesach fotooksydacji (Koutny i in., 2006), gdyż są one źródłem rodników do zapoczątkowania wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych, które wymagają obecności promieniowania UV, natomiast związki Mn^{2+} i Co^{2+} są niezbędne w procesach utleniania polietylenu bez dostępu światła (Koutny i in. 2006). Pocięte w ten sposób łańcuchy polietylenowe kończą się najczęściej grupami karboksylowymi, estrowymi, ketonowymi i alkoholowymi. Mogą również pojawić się wiązania podwójne (Koutny i in., 2006; Pasieczna-Patkowska i Lesiuk, 2013). Dodatek proooksydanta stosuje się zwykle w ilości 1-5% masowych (Scott, 2000; Koutny i in., 2009). Czas rozkładu polimerów z prodegradantami wynosi od 60 dni do 5 lat i zależy od wielu czynników, m.in. warunków środowiskowych (dostęp tlenu, promieniowanie UV, temperatura, ciśnienie) oraz ilości i stopnia rozdrobnienia folii (Shah i in., 2008; Kijęński i in., 2011).

Spektroskopia w podczerwieni jest techniką, która umożliwia monitorowanie szlaków rozkładu tworzyw sztucznych w środowisku. Analiza widm IR pozwala na obserwowanie zmian w strukturze polimeru, zachodzących pod wpływem czynników środowiskowych. Pozwala również określić stopień procesu degradacji, więc jest to łatwy sposób na śledzenie fazy rozkładu badanego polimeru.

Celem badań prezentowanych w niniejszym rozdziale była ocena stopnia degradacji wybranych opakowań handlowych zawierających proooksydanty, w warunkach naturalnych. Były to polietylenowe opakowania jednorazowe, powszechnie stosowane w handlu do pakowania zakupionych towarów, dodawane do zakupów lub sprzedawane. Umieszczono je w glebach o różnej charakterystyce (las iglasty, łąka, pole uprawne, ugór) (Pasieczna-Patkowska i Lesiuk, 2013). Stopień degradacji tworzyw badano przy pomocy spektroskopii FT-IR, która jest doskonałą techniką do badania degradacji polietylenu (Sowmya Ramalingappa i in., 2014; Nowak i in., 2011; Husarowa i in., 2010; Das i Kumar, 2015; Ndahebwa Muhonja i in., 2018). Niewiele jest jednak doniesień literaturowych o zastosowaniu techniki PAS w badaniu degradacji polietylenu (Bonhommea i in., 2003).

Badane opakowania, komercyjne folie LDPE (*low density polyethylene*) oznaczono symbolami A, B i C. Opakowania zostały umieszczone w glebie po co najmniej kilku tygodniach użytkowania w warunkach abiotycznych. Próbkę folii zostały zakopane na głębokości około 15 centymetrów. Gwarantuje to obecność mikroorganizmów oraz innych czynników niezbędnych do procesu biodegradacji. W każdym miejscu zakopano szesnaście próbek, po cztery z każdego rodzaju. Widma FT-IR/PAS próbek tworzyw wykonano zarówno przed rozpoczęciem badań terenowych (widma wyjściowe, rys. 39), a następnie po 3, 6, 9 i 12 miesiącach

przebywania w warstwie glebowej. Szczegółowa metodyka badań została opisana w pracy (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013).

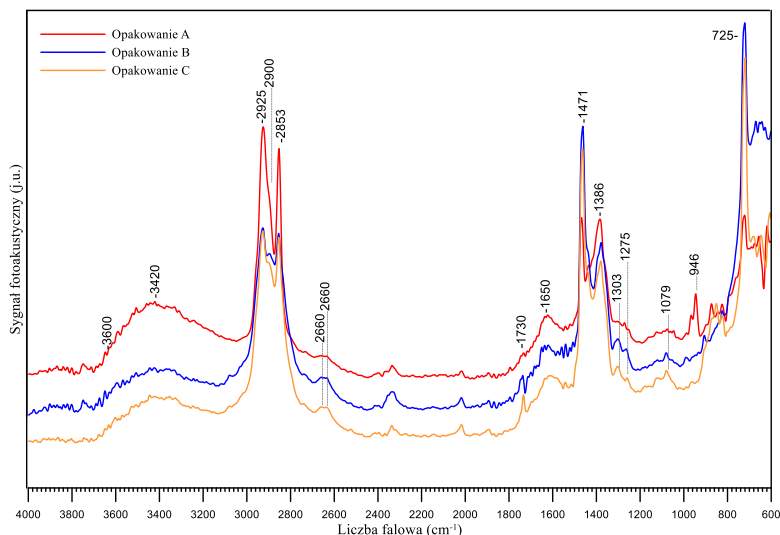
Na biodegradację opakowań polimerowych mają wpływ takie czynniki jak dostępność tlenu w glebie, temperatura, wilgotność, zawartość soli mineralnych oraz pH. Określono zatem pH, wilgotność oraz zawartość materii organicznej w glebach, co ma duży wpływ na rozwój mikroorganizmów (bakterie, grzyby) i ich potencjał biodegradacyjny, gdyż właściwy proces biodegradacji przebiega w wyniku kolonizacji wstępnie utlenionego polimeru przez grzyby mikroskopowe i bakterie. W warunkach sprzyjających dla ich rozwoju, mikroorganizmy wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy inicjujące proces depolimeryzacji (Łabużek i Pająk, 2005). W tabeli 8 zestawiono właściwości fizykochemiczne miejsca prowadzenia badań.

Tab. 8. pH, wilgotność oraz zawartość materii organicznej w miejscu prowadzenia badań

Kierunek użytkowania gleby	pH gleby w H ₂ O*	średnia wilgotność [%]	średnia zawartość związków organicznych [%]
las	5,9	8,2	0,3
łąka	7,7	21,9	3,2
pole rolne	6,9	19,5	2,0
ugór	7,3	19,2	1,1

* czynna kwasowość gleby

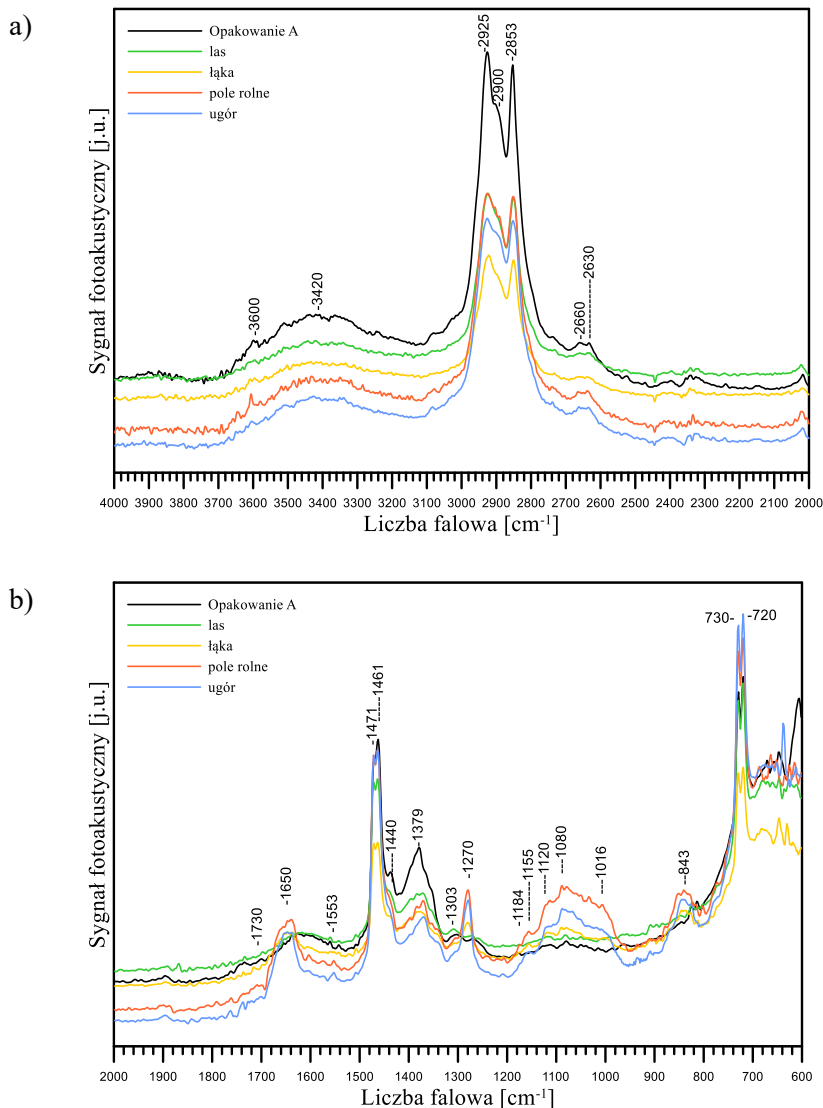
Na podstawie analizy widm PAS wyjściowych opakowań (rys. 39) stwierdzono, że opakowania wykonano z polietylenu o małej gęstości (LDPE). We wszystkich widmach widoczne są również pasma grup tlenowych (1300-1000 cm⁻¹), świadczące o obecności zarówno prodegradantów, jak i o wstępnej abiotycznej degradacji polimeru (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013).



Rys. 39. Widma FT-IR/PAS wyjściowych opakowań, przed poddaniem ich procesowi biodegradacji (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013)

Nie stwierdzono żadnych widocznych zmian materiału opakowań po 3 i 6 miesiącach zalegania próbek w glebie. Zauważalne zmiany widoczne były dopiero w widmach próbek po 9 i 12-miesięcznym ich przebywaniu w glebie. Z tego powodu na kolejnych rysunkach umieszczono jedynie widma materiału wyjściowego i opakowań po 12 miesiącach przebywania w glebie. Na rys. 40. przedstawiono widma FT-IR/PAS materiału opakowania A po 12-miesięcznym zaleganiu w różnych glebach.

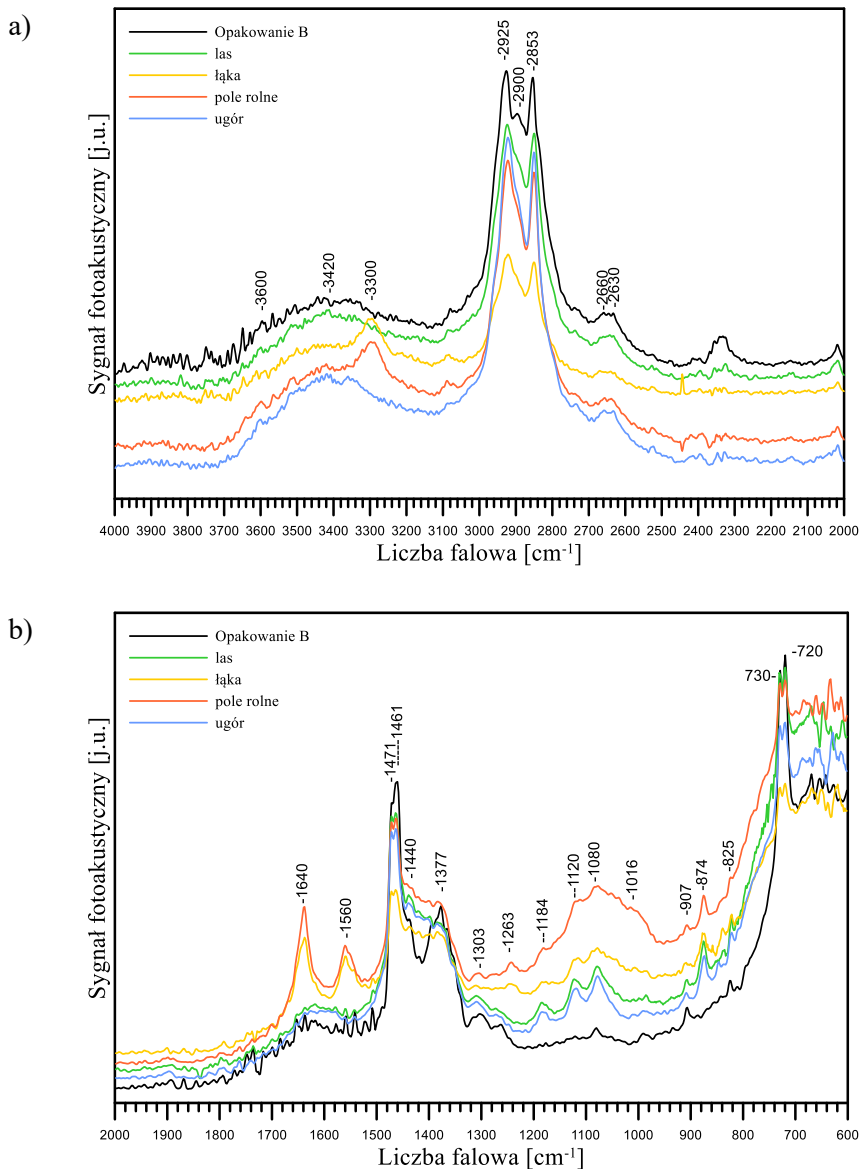
Widma w zakresie $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ opakowania wyjściowego A oraz po 12 miesiącach przebywania w glebach nie różnią się znacząco (rys. 40a). Zmianom ulegają intensywności pasma przy 3420 cm^{-1} (grupy hydroksylowe połączone wiązaniami wodorowymi). Można również zaobserwować niewielki spadek intensywności pasm przy liczbach falowych 2925 cm^{-1} (drżania asymetryczne rozciągające grupy metylenowej CH_2) oraz 2853 cm^{-1} (drżania symetryczne grupy CH_2), a także spadek intensywności pasma przy 2634 cm^{-1} , które odpowiada drżaniom rozciągającym grupy C-H. Większe zmiany pojawiają się natomiast w widmach w zakresie liczb falowych $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 40b). Zaobserwowano zmniejszenie intensywności pasma przy 1380 cm^{-1} (drżania zginające symetryczne grup $-\text{CH}$) w stosunku do pasma 1470 cm^{-1} (drżania deformacyjne asymetryczne grup $-\text{CH}$). Zmiana dotyczy wszystkich opakowań, niezależnie od rodzaju gleby, w której przebywały.



Rys. 40. Widma FT-IR/PAS wyjściowego opakowania A oraz po 12 miesiącach przebywania w poszczególnych rodzajach gleb: a) zakres $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), b) zakres $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013)

Największe różnice zaobserwowano w widmach opakowań zalegających w ugorze i polu rolnym. Pojawiają się pasma przy ok. $1730, 1650\text{ cm}^{-1}$, które wskazują na obecność wiązań C=O w strukturze polimeru (rys. 40b). Pasma przy 1650 cm^{-1} świadczy dodatkowo o obecności grup C=O sprzężonych z wiązaniami podwójnymi grupy winylowej C=C. Nowe pojawiające się pasmo przy ok. 1553 cm^{-1} to prawdopodobnie wynik drgań grup C=C. Pojawienie się pasma przy 1270 cm^{-1} wskazuje na obecność w strukturze wiązań estrowych C-O, bądź C-O-C. Obecność

wiązań tlenowych widoczna jest również w zakresie 1190-950 cm^{-1} (C-O, C-OH) oraz przy liczbie falowej 843 cm^{-1} (Łabuźek i in. 2005). Pasma tlenowe o mniejszej intensywności widoczne są również w widmie próbki przebywającej w glebie łąkowej. Nie stwierdzono natomiast praktycznie żadnych zmian w zakresie drgań grup tlenowych w próbce przebywającej w glebie leśnej.

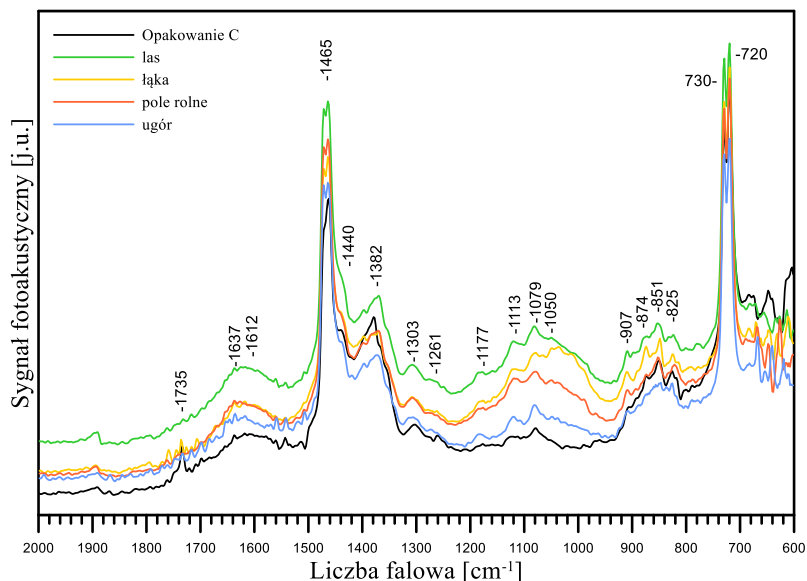


Rys. 41. Widma FT-IR/PAS wyjściowego opakowania B oraz po 12 miesiącach przebywania w poszczególnych rodzajach gleb: a) zakres 4000-2000 cm^{-1} , b) zakres 2000-600 cm^{-1} (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013)

Większe zmiany w strukturze polietylenu można zaobserwować analizując widma opakowania B (rys. 41). W zakresie $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (rys. 41a) najsubtelniejsze zmiany zaobserwowano w widmach próbek opakowania B przebywającego w ugorze oraz glebie leśnej. Widma próbek folii przebywających w glebie łąkowej oraz polu rolnym ujawniają dodatkowe pasma przy ok. 3300 cm^{-1} , wskazujące na obecność w strukturze grup -OH pochodzących od kwasów karboksylowych (Socrates, 2001).

W zakresie $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 41b) można zaobserwować zmniejszenie intensywności pasm przy liczbach falowych 1470 cm^{-1} i 1380 cm^{-1} , gdzie spadek intensywności drugiego pasma jest znaczny. Pojawiają się również nowe pasma przy liczbach falowych $1303, 1263\text{ cm}^{-1}$, w zakresie $1190\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (grupy C-O) oraz przy 874 cm^{-1} (drżania deformacyjne grup C-H). Najbardziej intensywne pasma widoczne są w widmach folii zalegającej w glebie łąkowej i polu rolnym. Pochodzą one, podobnie jak w przypadku opakowania A, od drgań grup tlenowych. W przypadku materiału opakowania B są one jednakże dużo bardziej intensywne nawet wtedy, gdy opakowanie zalegało w glebie leśnej. We wszystkich widmach (rys. 41b) obecne jest również pasmo przy ok. 907 cm^{-1} (grupy -OH).

W widmach PAS opakowania C w zakresie $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ nie zaobserwowano znaczących zmian. Natomiast zmiany te pojawiły się w zakresie $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (rys. 42), ale jedynie w zakresie $1190\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, a różnice dotyczą zmian intensywności pasm grup tlenowych. Najwyższe intensywności stwierdzono dla próbek folii umieszczonych w glebie leśnej, łąkowej i polu rolnym. Praktycznie żadnych zmian nie obserwowano dla folii umieszczonej w ugorze. W widmach nie pojawiają się pasma wskazujące na obecność grup C=O , co ma miejsce dla opakowań A i B. Sugeruje to prawdopodobnie inny mechanizm degradacji.



Rys. 42. Widma FT-IR/PAS wyjściowego opakowania C oraz po 12 miesiącach przebywania w poszczególnych rodzajach gleb w zakresie 2000-600 cm^{-1} (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013)

W każdym z przedstawionych przypadków pojawianie się pasm tlenowych w widmach FT-IR/PAS świadczy o degradacji polietylenu (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013). Okazuje się, że najlepsze warunki do biorozkładu badanych opakowań, po wstępnej degradacji abiotycznej, zapewnia gleba intensywnie użytkowana (pole rolne), o dobrej kondycji biologicznej, czyli posiadająca wysoką zawartość związków próchnicznych. Zawiera ona prawdopodobnie szeroką gamę mikroorganizmów, poddawana jest zabiegom agrotechnicznym wpływającym na poprawę jej parametrów fizycznych, a tym samym lepsze natlenienie. Najłabsze warunki dla procesu biodegradacji występują w glebie leśnej i w ugorze. Na niewielki stopień degradacji opakowań w glebie leśnej wpływa prawdopodobnie niski odczyn pH gleby oraz niska zawartość związków organicznych, co może ograniczać ilość mikroorganizmów sprzyjających biodegradacji. Mała ilość związków organicznych znajduje się również w ugorze.

Niska aktywność mikrobiologiczna gleby leśnej i ugoru jest przypuszczalnie najważniejszym czynnikiem, decydującym o niewielkim stopniu rozkładu badanych tworzyw w warunkach środowiskowych (Pasiczna-Patkowska i Lesiuk, 2013). Analiza spektroskopowa przedstawiona w niniejszym rozdziale pozwala uznać spektroskopię IR za doskonałe narzędzie zarówno do identyfikacji polimerów, jak i wyjaśnienia mechanizmów przemian, którym podlegają w różnych rodzajach gleb. Spektroskopia IR pozwala na śledzenie szlaków rozkładu, co jest niezwykle istotne

w badaniu procesów degradacji tworzyw sztucznych w warunkach środowiskowych.

11. Wnioski

Badania przedstawione w niniejszej pracy umożliwiają poszerzenie wiedzy na temat zastosowania spektroskopii IR w inżynierii środowiska, w procesach kawitacji i współfermentacji, przy produkcji biowęgla, w katalizie oraz w szacowaniu stopnia rozkładu tworzyw sztucznych. Spektroskopia w podczerwieni, ze względu na szybkość, uniwersalność i stosunkowo niski koszt analiz, stanowi doskonałą alternatywę dla innych, dużo kosztowniejszych i bardziej czasochłonnych metod analitycznych. Zastosowania techniki FT-IR/PAS w ocenie efektywności kawitacji jako wstępnej obróbki odcieku ze składowiska odpadów, czy młóta browarnianego przed procesem współfermentacji metanowej z osadami ściekowymi są pierwszymi takimi doniesieniami w literaturze. Po raz pierwszy porównano również cztery techniki spektroskopii IR (PAS, ATR, DRS i TS) w analizie materiałów węglowych. Wyniki przeprowadzonych badań spektroskopowych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- spektroskopia IR jest doskonałym narzędziem do oceny stopnia rozkładu trudnodegradowalnych związków w odciekach z ustabilizowanych składowisk odpadów – badania FT-IR/PAS potwierdziły korzystny wpływ procesu kawitacji hydrodynamicznej na przekształcenie tych związków w związki łatwiej biodegradowalne i umożliwiły wskazanie prawdopodobnego mechanizmu kawitacji;
- spektroskopia IR wspomagana badaniami termogravimetrycznymi potwierdziła fragmentację złożonych związków organicznych zawartych w młócie browarnianym rozcieńczonym ściekami komunalnymi (przy zastosowaniu procesu kawitacji hydrodynamicznej) i ujawniła brak ubocznych produktów kawitacji, czyli nowych związków, mogących negatywnie wpłynąć na dalsze procesy biochemiczne (współfermentację); umożliwiła także wskazanie prawdopodobnego mechanizmu kawitacji;
- analiza widm młóta browarnianego rozcieńczonego odciekami z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych pozwala stwierdzić, że w wyniku kawitacji hydrodynamicznej nastąpiła fragmentacja materii organicznej, co potwierdzają dane uzyskane za pomocą mikroskopii SEM; zaobserwowano również powstawanie związków aromatycznych, jako produktów ubocznych kawitacji; także w tym przypadku analiza FT-IR/PAS umożliwiła wskazanie prawdopodobnego mechanizmu kawitacji;
- analiza danych spektroskopowych umożliwiła ocenę efektywności współfermentacji kawitowanej mieszaniny młóta i odcieków ze składowiska o długim wieku z substratem podstawowym w postaci osadów ściekowych oraz ocenę jakości odpadów pofermentacyjnych;

- analiza danych spektroskopowych umożliwiła ocenę efektywności współfermentacji wieloskładnikowej, z substratami w postaci kawitowanej mieszaniny młóta i odcieków ze składowiska o długim wieku oraz osadów ściekowych, a także ocenę jakości odpadów pofermentacyjnych wytworzonych w tym układzie.

Wykazano, że najlepszymi technikami niedestrukcyjnej analizy biowęgla są techniki: fotoakustyczna (PAS) oraz technika całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR), które zapewniają uzyskanie widm dobrej jakości, z łatwymi do odróżnienia pasmami. Ponadto, spektroskopia FT-IR/PAS pozwala na:

- ocenę przydatności struktury biowęgla w procesach remediacji gleb różnego rodzaju, a w szczególności gleb na terenach zdegradowanych, a następnie wyboru dedykowanej struktury biowęgla do remediacji gleb określonego rodzaju;
- szybką identyfikację grup funkcyjnych tworzących się na powierzchni biowęgla podczas procesu pirolizy, co umożliwi korekcję warunków operacyjnych bez konieczności użycia innych, czasochłonnych i kosztownych technik analitycznych;
- określenie wpływu biowęgla w skali nano na proces remediacji gleb; zaobserwowanie różnic w rodzaju i ilości grup funkcyjnych, obecnych na powierzchni biowęgla otrzymanych z różnych surowców, w ich frakcji makro i nano; dane spektroskopowe są zgodne z danymi uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych.

Ponadto wykazano, że:

- spektroskopia IR, poprzez badanie struktury katalizatorów, umożliwi dobór katalizatora dedykowanego do usuwania odpowiednich zanieczyszczeń z wód lub ścieków w procesach zaawansowanego utleniania, ponieważ pozwala przewidzieć aktywność katalizatorów w reakcjach fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń z wód;
- spektroskopia FT-IR/PAS jest niezwykle cennym narzędziem umożliwiającym wyjaśnienie oddziaływania prekursorów z powierzchnią nośnika tlenkowego.

Spektroskopia FT-IR/PAS pozwala również na:

- ocenę efektywności rozkładu tworzyw sztucznych i poznanie szlaków ich rozkładu w środowisku;
- zaobserwowanie zmian zachodzących w tworzywach sztucznych pod wpływem działania czynników środowiskowych, w trakcie ich przebywania w glebach o różnym użytkowaniu.

Bibliografia

1. Abbas A. A., Jingsong G., Ping L.Z., Ya P.Y., Al-Rekabi W.S., 2009, Review on Landfill Leachate Treatments. *Am. J. Appl. Sci.* 6, 672-684.
2. Abdulrazaq H., Jol H., Husni A., Abu-Bakr R., 2014, Characterization and stabilization of biochar obtained from empty fruit bunch, wood and rice husk. *BioResources* 9, 2888-2898.
3. Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Husin W.N.W., Sahu J.N., 2011, Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass Bioenergy* 35, 1863-1872.
4. Abood A.R., Bao J., Du J., Zheng D., Luo Y., 2014, Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Manage.* 34, 439-447.
5. Agyarko-Mintah E., Cowie A., Singh B.P., Joseph S., Van Zwieten L., Cowie A., Harden S., Smillie R., 2017, Biochar increases nitrogen retention and lowers greenhouse gas emissions when added to composting poultry litter. *Waste Manag.* 61, 138-149.
6. Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos E., 2013, Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101, 72-78.
7. Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.-K., Yang J.E., Ok Y.S., 2012, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118, 536-544.
8. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S., 2014, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99, 19-33.
9. Albertsson A.-C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T., 1995, Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene, *Polymer* 36, 3075-3083.
10. Alemdar A., Sain M., 2008, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. *Bioresour. Technol.* 99, 1664-1671.
11. Ali F., Ali Khan J., Shah N.S., Sayed M., Khan H. M., 2018, Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations. *Process Saf. Environ. Prot.* 117, 307-314.
12. Aliyu S., Bala M., 2011, Brewer's spent grain: a review of its potentials and applications. *Afr. J. Biotechnol.* 10 (3), 324-331.
13. Alkaim A. F., Kandiel T.A., Hussein F. H., Dillert R., Bahnemann D.W., 2013, Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ by pH control: a case study for the degradation of EDTA. *Catal. Sci. Technol.* 3, 3216-3222.

14. Al-Wabel M.I., Al-Omran A., El-Naggar A.H., Nadeem M., Usman A.R.A., 2013, Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, *Bioresour. Technol.* 131, 374-379.
15. Ananpattarachai J., Kajitvichyanukul P., Seraphin S., 2009, Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, *J. Hazard. Mater.* 168, 253-261.
16. Anceno A.J., Stuetz R.M., 2016, Photocatalytic odor abatement by platinized TiO₂ under optically transmitted LED-UV light. *Appl. Catal. B Environ.* 181, 661-671.
17. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53, 51-59.
18. Angin D., 2013, Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour. Technol.* 128, 593-597.
19. Antón-Herrero R., García-Delgado C., Alonso-Izquierdo M., García-Rodríguez G., Cuevas J., Eymar E., 2018, Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: looking for the most effective adsorbent. *Appl. Clay Sci.* 160, 162-172.
20. Arbuj S.S., Hawaldar R.R., Varma S., Waghmode S.B., Wani B.N., 2012, Synthesis and characterization of ATiO₃ (A =Ca, Sr and Ba) perovskites and their photocatalytic activity under solar irradiation, *Sci. Adv. Mater.* 4, 568-572.
21. Arrigone G.M., Hilton M., 2005, Theory and practice in using Fourier transform infrared spectroscopy to detect hydrocarbons in emissions from gas turbine engines. *Fuel* 84, 1052-1058.
22. Arrojo S., Benito Y., 2008, A theoretical study of hydrodynamic cavitation. *Ultrason. Sonochem.* 15, 203-211.
23. Arrojo S., Benito Y., Martinez Tarifa A., 2008, A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation. *Ultrason. Sonochem.* 15, 903-908.
24. Arslan I., Balcioglu A.I., 2001, Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 53-60.
25. Arumugam K., Rnganathan S., Babalola O.O., Muthunarayanan V., 2018, Investigation on paper cup waste degradation by bacterial consortium and *Eudrillus eugineia* through vermicomposting, *Waste Manage.* 74, 185-193.
26. Avio C.G., Cardelli L.R., Gorbi S., Pellegrini D., Regoli F., 2017, Microplastics pollution after the removal of the Costa Concordia wreck: first evidences from a biomonitoring case study. *Environ. Pollut.* 227, 207-214.

27. Aziz H.A., Alias S., Adlan M.N., Asaari F.A.H., Zahari M.S., 2007, Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresour. Technol.* 98, 218-220.
28. Bacsik Z., Mink J., Keresztury G., 2004, FTIR spectroscopy of the atmosphere I. Principles and methods. *Appl. Spectrosc. Rev.* 39, 295–363.
29. Bacsik Z., Mink J., Keresztury G., 2005, FTIR spectroscopy of the atmosphere Part 2. Applications. *Appl. Spectrosc. Rev.* 40, 327–390.
30. Bacsik Z., Mink J., 2007a, Photolysis-assisted, long-path FT-IR detection of air pollutants in the presence of water and carbon dioxide. *Talanta* 71, 149–154.
31. Bacsik Z., McGregor J., Mink J., 2007b, FTIR analysis of gaseous compounds in the mainstream smoke of regular and light cigarettes. *Food Chem. Toxicol.* 45, 266–271.
32. Bai H., Zan X., Zhang L., Delai Sun D., 2015, Multi-functional CNT/ZnO/TiO₂ nanocomposite membrane for concurrent filtration and photocatalytic degradation, *Sep. Purif. Technol.* 156, 922–930.
33. Balasundaram B., Harrison S.T.L., 2011, Optimising orifice geometry for selective release of periplasmic products during cell disruption by hydrodynamic cavitation. *Biochem. Eng. J.* 54, 207–209.
34. Barkul R.P., Patil M.K., Patil S.M., Shevale V.B., Delekar S.D., 2017, Sunlight-assisted photocatalytic degradation of textile effluent and Rhodamine B by using iodine doped TiO₂ nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 349, 138–147.
35. Bartolomè B., Santos M., Jimenez J.J., del Nozal M.J., Gomez-Cordoves C., 2002, Pentoses and hydroxycinnamic acids in brewers' spent grain. *J. Cereal Sci.* 36, 51–58.
36. Becidan M., Skreiberg Ø., Hustad J.E., 2006, An experimental study of nitrogen species release during municipal solid waste (MSW) and biomass pyrolysis and combustion. W: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Ed. Bridgwater A.V., Boocock D.G.B., CPL Press.
37. Becidan M., Skreiberg Ø., Hustad J.E., 2007, Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 207-213.
38. Beesley L., Moreno-Jiménez E., Gomez-Eyles J.L., 2010, Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282-2287.
39. Begum P., Ikhtiar R., Fugetsu B., 2014, Potential impact of multiwalled carbon nanotubes exposure to the seedling stage of selected plant species. *Nanomaterials* 4, 203–221.

40. Bellamy T.L.J., 1980, The infrared spectra of complex molecules, Vol. 2, Advances in Infrared Group Frequencies, Chapman and Hall, London.
41. Bes-Piá A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I., 2003, Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination* 157, 81–86.
42. Bhaumik A., Tatsumi T., 2000, Organically Modified Titanium-Rich Ti-MCM-41, Efficient Catalysts for Epoxidation Reactions. *J. Catal.*, 189, 31–39.
43. Bis M., Montusiewicz A., Ozonek J., Pasieczna-Patkowska S., 2015, Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrason. Sonochem.* 26, 378-387.
44. Blanco J., Torrades F., De la Varga M., García-Montaña J., 2012, Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination* 286, 394–399.
45. Blesa M.A., Weisz A.D., Morando P.J., Salfity J.A., Magaz G.E., Regazzoni A.E., 2000, The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coord. Chem. Rev.* 196, 31-63.
46. Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40 (2002) 145-149.
47. Bonhomme S., Cuer A., Delort A.M., Lemaire J., Sanclème M., Scott G., 2003, Environmental biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 81,441-452.
48. Borowski S., Kucner M., 2015, Co-digestion of sewage sludge and dewatered residues from enzymatic hydrolysis of sugar beet pulp. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 65, 1354-1364.
49. Borowski S., Szopa J.S., 2007, Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 98, 1199-1207.
50. Bourke J., Manley-Harris M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., Antal M. J., 2007, Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized Charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5954-5967.
51. Brebu M., Tamminen T., Spiridon I., 2013, Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104, 531-539.
52. Brewer C.E., Schmidt-Rohr K., Satrio J.A., Brown R.C., 2009, Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28, 386-396.
53. Bu L., Wang K., Zhao Q.-L., Wei L.-L., Zhang J., Yang J.-C., 2010, Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. *J. Hazard. Mater.* 179, 1096-1105.

54. Buccuzzi F., Coluccia S., Ghiotti G., Morterra C., Zecchina A., 1978, Infrared study of surface modes on silica. *J. Phys. Chem.* 82, 1298-1303.
55. Cantrell K.B., Hunt P.G., Uchimiya M., Novak J.M., Ro K.S., 2012, Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.* 107, 419-428.
56. Cao J.P., Li L.Y., Morishita K., Xiao X.B., Zhao X.Y., Wei X.Y., Takarada T., 2013, Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. *Fuel* 104, 1-6.
57. Cao X., Harris W., 2010, Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222-5228.
58. Čater M., Fanel L., Malovrh Š., Marinšek Logar R., 2015, Biogas production from brewery spent grain enhanced by bioaugmentation with hydrolytic anaerobic bacteria. *Bioresour. Technol.* 186, 261-269.
59. Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K., 2016, Production and utilization of biochar: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1-15.
60. Chakinala A.G., Bremner D.H., Gogate P.R., Namkung K.C., Burgess A.E., 2008, Multivariate analysis of phenol mineralization by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Appl. Catal. B Environ.* 78, 11-18.
61. Chen B., Chen Z., Lv S., 2011, A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresour. Technol.* 102, 716-723.
62. Chen C.C., Do J.S., Gu Y., 2009, Immobilization of HRP in Mesoporous Silica and Its Application for the Construction of Polyaniline Modified Hydrogen Peroxide Biosensor. *Sensors (Basel)* 9(6), 4635-4648.
63. Chen Y., Wang J., 2012, Removal of radionuclide Sr²⁺ ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads. *Nucl. Eng. Des.* 242, 445-451.
64. Chen Y., Xiong C., 2016, Adsorptive removal of As(III) ions from water using spent grain modified by polyacrylamide. *J. Environ. Sci.* 45, 124-130.
65. Chen Z., Xiao X., Chen B., Zhu L., 2015, Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 49, 309-317.
66. Cheng C., Wang J.N., Xu L., Li A.M., 2012, Preparation of new hyper cross-linked chelating resin for adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *Chin. Chem. Lett.* 23, 245-248.
67. Cheng M., Zeng G., Huang D., Lai C., Xu P., Zhang C., Liu Y., 2016, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. *Chem. Eng. J.* 284, 582-598.

68. Chi X., Li A., Li M., Ma L., Tang Y., Hu B., Yang J., 2018, Influent characteristics affect biodiesel production from waste sludge in biological wastewater treatment systems. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 132, 226-235.
69. Chia C.H., Gong B., Joseph S.D., Marjo C.E., Munroe P., Rich A.M., 2012, Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX. *Vib. Spectrosc.* 62, 248–257.
70. Chukanov N.V., 2014, Infrared spectra of mineral species. *Extended Library*, Vol. 1, Springer.
71. Combarros R. G., Collado S., Diaz M., 2016, Toxicity of graphene oxide on growth and metabolism of *Pseudomonas putida*. *J. Hazard. Mater.* 310, 246–252.
72. Corma A., Fornés V., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., 1994, Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates. *J. Catal.* 148, 569-574.
73. Cuetos M.J., Morán A., Otero M., Gómez X., 2009, Anaerobic co-digestion of poultry blood with OFMSW: FTIR and TG-DTG study of process stabilization. *Environ Technol.* 30(6), 571-582.
74. Czech B., Buda W., Pasieczna-Patkowska S., Oleszczuk P., 2015, MWCNT–TiO₂–SiO₂ nanocomposites possessing the photocatalytic activity in UVA and UVC. *Appl. Catal. B* 162, 564–572.
75. Czech B., Ćwikła–Bundyra W., 2007, Band reactor for toxic and recalcitrant water contaminants. *Pol. J. Chem. Technol.* 9, 18–20.
76. Czech B., Pasieczna-Patkowska S., Wójcik G., 2013, The application of biodegradable chelates in the preparation of Ni-TiO₂/Al₂O₃ photocatalysts by the Double Impregnation Method. *J. Photoch. Photobio. A* 260, 14-23.
77. Da Dalt S., Kopp Alves A., Bergmann C.P., 2016, Preparation and Performance of TiO₂-ZnO/CNT Hetero-Nanostructures Applied to Photodegradation of Organic Dye. *Mat. Res.* 19, 1372-1375.
78. Das M.P., Kumar S., 2015, An approach to low-density polyethylene biodegradation by *Bacillus amyloliquefaciens*. *3 Biotech* 5, 81–86.
79. Davydov A.A., 1990, Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides. Wiley, Chichester.
80. del Río Andrade J.C., Prinsen P., Gutiérrez Suárez A., 2013, Chemical composition of lipids in brewer's spent grain: A promising source of valuable phytochemicals. *J. Cereal Sci.* 58, 248-254.
81. Demirbas A., 2004, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 243-248.
82. Deng Y., 2007, Physicochemical removal of organic contaminants in municipal landfill leachate. *Landfill Research Focus*, Nova Publishers, Inc., 5–26.
83. Devi P., Saroha A.K., 2015, Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by

- pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresour. Technol.* 192, 312–320.
84. Dewil R., Mantzavinos D., Poullos I., Rodrigo M.A., 2017, New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 195, 93–99.
 85. Di Iaconi C., 2012, Biological treatment and ozone oxidation: integration or coupling? *Bioresour. Technol.* 106, 63–68.
 86. Dias B.O., Silva C.A., Higashikawa F.S., Roig A., Sánchez-Monedero M.A., 2010, Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. *Bioresour. Technol.* 101, 1239–1246.
 87. Długosz J., 2012, Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills-a review. *Arch. Waste Manage. Environ. Prot.* 14(4), 19-30.
 88. dos Santos D.M., de Lacerda Bukzem A., Ramirez Ascheri D.P., Signini R., de Aquino G.L.B., 2015, Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain. *Carbohydr. Polym.* 131, 125-133.
 89. Duku M.H., Gu S., Hagan E.B., 2011, Biochar production potential in Ghana – A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, 3539–3551.
 90. Dvoranová D., Brezová V., Mazúr M., Malati M.A., 2002, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 37, 91–105.
 91. Eggers H.O.W., Mills J., Holt A., Scott G., Sykes G., Skinner F.A. (Eds.), 1971, *Microbial aspects of pollution.* Academic Press, London, 267-277.
 92. Elleuch A., Boussetta A., Yu J., Halouani K., Li Y., 2013, Experimental investigation of direct carbon fuel cell fueled by almond shell biochar: Part I. Physicochemical characterization of the biochar fuel and cell performance examination. *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 16590-16604.
 93. Esler M.B., Griffith D.W.T., Wilson S.R., Steele L.P., 2000, Precision Trace Gas Analysis by FT-IR Spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air. *Anal. Chem.* 72, 206-215.
 94. Fahmi M.R., Nishijima W., Okada M., 2003, Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment. *Chemosphere* 50, 1043-1048.
 95. Faix O., Böttcher J.H., 1992, The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50(6), 221-226.
 96. Fărcaș A.C., Socaci S.A., Dulf F.V., Tofană M., Mudura E., Diaconeasa Z., 2015, Volatile profile, fatty acids composition and total phenolics content of brewers' spent grain by-product with potential use in the development of new functional foods. *J. Cereal Sci.* 64, 34-42.

97. Fărcaș A.C., Tofană M., Socaci S.A., Mudura E., Scrob S., Salanță L., Mureșan V., 2014, Brewer's spent grain – a new potential ingredient for functional foods. *J. Agroalim. Proc. Technol.* 20, 137-141.
98. Foo K.Y., Hameed B.H., 2009, An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 171, 54-60.
99. Franca A.S., Oliveira L.S., Nunes A.A., Alves C.C.O., 2010, Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresour. Technol.*, 101, 1068-1074.
100. Francioso O., Rodriguez-Estrada M.T., Montecchio D., Salomoni C., Caputo A., Palenzona D., 2010, Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *J. Hazard. Mater.* 175, 740–746.
101. Freddo A., Cai C., Reid B.J., 2012, Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environ. Pollut.* 171, 18–24.
102. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., 2008, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63, 515-582.
103. Gajec M., Holewa-Rataj J., Wiśniecka M., 2016, Zastosowanie techniki spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) do oceny stanu zanieczyszczenia gleb węglowodorami. *Nafta-Gaz* 9, 729-735.
104. Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A., 2014, Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8493–8524.
105. Gao N., Li J., Qi B., Li A., Duan Y., Wang Z., 2014, Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 105, 43-48.
106. García A., Toledano A., Serrano L., Egüés I., González M., Marín F., Labidi J., 2009, Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Sep. Purif. Technol.* 68, 193-198.
107. Gascó G., Blanco C.G., Guerrero F., Méndez Lázaro A.M., 2005, The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 413-420.
108. Gavrilko T., Ignatiuk I., Puchkovska G., Goltsov Yu., Matkovskaya L., Baran J., Drozd M., Ratajczak H., 2000, Effect of encapsulation in MCM-41 type molecular sieves on vibrational spectra of liquid crystalline state. *Vib. Spectrosc.* 23, 199-206.
109. Gerasimowicz W.V., Byler D.M., Susi H., 1986, Resolution-Enhanced FT-IR spectra of soil constituents: Humic acid. *Appl. Spectrosc.* 40, 504-507.

110. Ghani W.A.K., Azlina W., Da Silva G., 2014, Sawdust-derived biochar: Characterization and CO₂ adsorption/desorption study. *J. Appl. Sci.* 14, 1450-1454.
111. GilPavas E., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.Á., 2017, Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *J. Environ. Manage.* 191, 189-197.
112. Glaser B., Lehmann J., Zech W., 2002, Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biol. Fertil. Soils* 35, 219-230.
113. Gogate P.R., Pandit A.B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8 (3–4), 501–551.
114. Gogna M., Goacher R.E., 2018, Comparison of three Fourier transform infrared spectroscopy sampling techniques for distinction between lignocellulose samples. *BioResources* 13 (1), 846-860.
115. Gomez-Serrano V., Piriz-Almeida F., Duran-Valle C.J., Pastor-Villegas J., 1999, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon* 37, 1517-1528.
116. Gong X.-B., 2016, Advanced treatment of textile dyeing wastewater through the combination of moving bed biofilm reactors and ozonation. *Sep. Sci. Technol.* 51, 1–9.
117. Gore M.M., Saharan V.K., Pinjari D.V., Chavan P.V., Pandit A.B., 2014, Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1075–1082.
118. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A., 2009, *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
119. Gregg S.J., Sing K.S.W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London.
120. Grube M., Lin J.G., Lee P.H., Kokorevicha S., 2006, Evaluation of sewage sludgebased compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* 130, 324–333.
121. Gupta R.K., Dubey M., Kharel P., Gu Z., Fan Q.H., 2015, Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors. *J. Power Sources* 274, 1300-1305.
122. Haberhauer G., Rafferty B., Strebl F., Gerzabek M.H., 1998, Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* 83, 331-342.
123. Hale S.E., Lehmann J., Rutherford D., Zimmerman A.R., Bachmann R.T., Shitumbanuma V., O'Toole A., Sundqvist K.L., Arp H.P.H., Cornelissen G., 2012, Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2830–2838.

124. Handke M., 1998, Metoda fourierowska i techniki pomiarowe stosowane w spektroskopii oscylacyjnej. Materiały I Konferencji „Metody i Techniki Pomiarowe w Spektroskopii Fourierowskiej w Podczerwieni i Ramana”, Wyd. Akapit, Kraków, 7-13.
125. Hanprasopwattana A., Srinivasan S., Saul, A.G., Datye A.K., 1996, Titania coatings on monodisperse silica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM). *Langmuir* 12(13), 3173-3179.
126. Harrick N.J., 1979, *Internal Reflection Spectroscopy*. Ossining, New York: Harrick Scientific Corporation, Ossining.
127. Harris K., Gaskin J., Cabrera M., Miller W., Das K.C., 2013, Characterization and mineralization rates of low temperature peanut hull and pine chip biochars. *Agronomy* 3 (2), 294-312.
128. Hasan J., Ahamd R., 2019, A facile synthesis of poly (methyl methacrylate) grafted alginate@Cys-bentonite copolymer hybrid nanocomposite for sequestration of heavy metals. *Groundw. Sustain. Dev.* 8, 82-92.
129. Hassan M., Wang X., Wang F., Wu D., Hussain A., Xie B., 2017, Coupling ARBbased biological and photochemical (UV/TiO₂ and UV/S₂O₈²⁻) techniques to deal with sanitary landfill leachate. *Waste Manage.* 63, 292–298.
130. Hejazifar M., Azizian S., Sarikhani H., Li Q., Zhao D., 2011, Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92, 258-266.
131. Hilber I., Blum F., Leifeld J., Schmidt H.-P., Bucheli T.D., 2012, Quantitative determination of PAHs in biochar: a prerequisite to ensure its quality and safe application. *J. Agric. Food Chem.* 60, 3042–3050.
132. Hofman M., Pasieczna-Patkowska S., Ryczkowski J., Wachowski L., 2008, Identification of functional groups on the surface of modified organic materials using the FT-IR/PAS method. *Eur. Phys. J. Special Topics* 154, 325–328.
133. Hofman M., Wachowski L., Pasieczna S., Ryczkowski J., 2006, Speciation of functional groups formed on the surface of carbonaceous materials modified by NO. *J. Phys. IV* 137, 287-290.
134. Hsien Y.H., Chang C.F., Chen Y.H., Cheng S., 2001, Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves. *Appl. Catal. B: Environ.* 31, 241-249.
135. <http://www.cavimax.co.uk/what-does-cavimax%C2%AE-do>
136. <https://www.acsmaterial.com/mcm-1067.html>
137. https://www.piketech.com/files/user-manuals/HATR_Manual.pdf
138. Huang W.E., Hopper D., Goodacre R., Beckmann M., Singer A., Draper J., 2006, Rapid characterization of microbial biodegradation pathways by FT-IR spectroscopy. *J. Microbiol. Methods*, 67, 273–280.

139. Husarowa L., Machovsky M., Gerych P., Houser J., Koutny M., 2010, Aerobic biodegradation of calcium carbonate filled polyethylene film containing pro-oxidant additives. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1794-1799.
140. Hwang I.H., Ouchi Y., Matsuto T., 2007, Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere* 68, 1913-1919.
141. Iocoli G.A., Zabaloy M.C., Pasdevicelli G., Gómez M.A., 2019, Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. *Sci. Total Environ.* 647, 11–19.
142. Jakubowicz I., 2003, Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym. Degrad. Stab.* 80, 39-43.
143. Jalbert P.A., Markham J.R., 2004, Fourier Transform Infrared for Turbine Engine Health Monitoring. *Appl. Spectrosc.* 58, 1506-1508.
144. Jelonek P., Neczaj E., 2012, The use of Advanced Oxidation Processes (AOP) for the treatment of landfill leachate. *Inżynieria i ochrona środowiska* 15(2), 203-217.
145. Jiang J., Zhang L., Wang X., Holm N., Rajagopalan K., Chen F., Ma S., 2013, Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 113, 481-489.
146. Jin H., Capareda S., Chang Z., Gao J., Xu Y., Zhang J., 2014, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresour. Technol.* 169, 622–629.
147. Jindo K., Mizumoto H., Sawada Y., Sanchez-Monedero M.A., Sonoki T., 2014, Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* 11, 6613-6621.
148. Joshi R.K., Gogate P.R., 2012, Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies. *Ultrason. Sonochem.* 19, 532–539.
149. Joško I., Oleszczuk P., 2013, Manufactured nanomaterials: the connection between environmental fate and toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 2581–2616.
150. Joško I., Oleszczuk P., Pranagal J., Lehmann J., Xing B., Cornelissen G., 2013, Effect of biochars, activated carbon and multiwalled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediment contaminated by inorganic and organic pollutants. *Ecol. Eng.* 60, 50–59.
151. Jung K.-W., Jeong T.-U., Kang H.-J., Ahn K.-H., 2016, Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 211, 108–116.

152. Kacurakova M., Smith A.C., Gidley M.J., Wilson R.H., 2002, Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by ID FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 337, 1145–1153.
153. Kalčíková G., Babič J., Pavko A., Žgajnar Gotvajn A., 2014, Fungal and enzymatic treatment of mature municipal landfill leachate. *Waste Manage.* 34, 798-803.
154. Kambo H.S., Dutta A., 2015, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45 (2015) 359-378.
155. Kang K.-H., Shin H.S., Park H., 2002, Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Res.* 36, 4023–4032.
156. Karge G.H., Geidel E., 2004, Vibrational spectroscopy. *Mol. Sieves* 4, 1-200.
157. Käppler A., Fischer D., Oberbeckmann S., Schernewski G., Labrenz M., Eichhorn K.-J., Voit B., 2016, Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 8377-8391.
158. Kęcki Z., 1998, *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
159. Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., Kleber M., 2010, Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247-1253.
160. Kijeński J., Błędzki A.K., Jeziórska R., 2011, Odzysk i recykling materiałów polimerowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, 288-301.
161. Kim K.H., Kim J.-Y., Cho T.-S., Choi J.W., 2012, Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresour. Technol.* 118, 158-162.
162. Koc-Jurczyk J., Jurczyk Ł., 2015, Optimization of advanced oxidation process of the municipal landfill leachate by Fenton's reagent. *Arch. Waste Manage. Environ. Prot.* 17(3) 1-8.
163. Kong L.L., Liu W.T., Zhou Q.X., 2014, Biochar: an effective amendment for remediating contaminated soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 228, 83–99.
164. Konwar L.J., Boro J., Deka D., 2014, Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 29, 546-564.
165. Kończak M., Oleszczuk P., Różyło K., Application of different carrying gases and ratio between sewage sludge and willow for engineered (smart) biochar production. *J. CO₂ Utilization* 29, 20-28.
166. Koutny M., Amato P., Muchova M., Ruzicka J., Delort A.-M., 2009, Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 63, 354-357.

167. Koutny M., Lemaire J., Delort A.-M., 2006, Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64, 1243-1252.
168. Kumar M.S., Sonawane S.H., Bhanvase B.A., Bethi B., 2018, Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). *J. Wat. Process. Eng.* 23, 250-256.
169. Kumari K., Suresh S., Arisutha S., Sudhakar K., 2018, Anaerobic co-digestion of different wastes in a UASB reactor. *Waste Manage.* 77, 545-554.
170. Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C., 2008, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review. *Waste Manage.* 28, 215–225.
171. Kurniawan T.A., Lo W.-H., Chan G.Y.S., 2006, Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 129, 80–100.
172. Lebiocka M., Montusiewicz A., Pasieczna-Patkowska S., Gułkowski S., 2018, Mature landfill leachate as a medium for hydrodynamic cavitation of brewery spent grain. 2nd International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability, Elsevier, 16-19.09.2018, Melia Sitges, Hiszpania.
173. Lebiocka M., Montusiewicz A., Zdeb, M., 2010, Anaerobic co-digestion of sewage sludge and old landfill leachate. *Pol. J. Environ. Stud.* 2, 141–145.
174. Legrand A.P. (Ed.), 1998, *The Surface Properties of Silicas*, Wiley, New York.
175. Lehmann J., 2007, A handful of carbon. *Nature* 447, 143-144.
176. Lehmann J., Czimczik C., Laird D., Sohi S., 2009, Stability of biochar in soil, w: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (Lehmann J., Stephen J., Eds.). Earthscan Publ.: London, 183-205.
177. Lehmann J., Joseph S. (Eds.), 2015, *Biochar for environmental management, w: Science, Technology and Implementation*, 2nd ed., Routledge, Taylor & Francis Group, London, New York.
178. Lehmann J., Joseph S., 2009, *Biochar for Environmental Management: An Introduction*. Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscans, UK, 1-12.
179. Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., Crowley D., 2011, Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biol. Biochem.*, 43, 1812-1836.
180. Lehmann J., Skjemstad J., Sohi S., Carter J., Barson M., Falloon P., Coleman K., Woodbury P., Krull E., 2008, Australian climate–carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nat. Geosci.* 1, 832-835.
181. Lekhal A., Glasser B.J., Khinast J.G., 2004, Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 59, 1063-1077.

182. Li G., Shen B., Li F., Tian L., Singh S., Wang F., 2015, Elemental mercury removal using biochar pyrolyzed from municipal solid waste. *Fuel Process. Technol.* 133, 43–50.
183. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q., 2017, Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478.
184. Li H.S., Zhou S.Q., Sun Y.B., Feng P., Li J.-D., 2009, Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant. *J. Hazard. Mater.* 172, 408–415.
185. Li H.S., Zhou S.Q., Sun Y.B., Lv J.A., 2010, Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. *Waste Manage.* 30, 2122–2129.
186. Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U., 2002, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085–2100.
187. Li Q., Chai L., Qin W., 2012, Cadmium(II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modelling and possible mechanisms. *Chem. Eng. J.* 197, 173–180.
188. Li Q., Chai L., Wang Q., Yang Z., Yan H., Wang Y., 2010, Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption. *Bioresour. Technol.* 101, 3796–3799.
189. Li W., Zhu X., He Y., Xing B., Xu J., Brookes P.C., 2013, Enhancement of water solubility and mobility of phenanthrene by natural soil nanoparticles. *Environ. Pollut.* 176, 228–233.
190. Liu G., Zheng H., Jiang Z., Zhao J., Wang Z., Pan B., Xing B., 2018, Formation and Physicochemical Characteristics of Nano Biochar: Insight into Chemical and Colloidal Stability. *Environ. Sci. Technol.* 52, 10369–10379.
191. Li J., Pan L., Yu G., Xie S., Li Ch., Lai D., Li Z., You F., Wang Y., 2019, The synthesis of heterogeneous Fenton-like catalyst using sewage sludge biochar and its application for ciprofloxacin degradation. *Sci. Total Environ.* 654, 1284–1292.
192. Liu N., Charrua A.B., Weng C.H., Yuan X., Ding F., 2015, Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. *Bioresour. Technol.* 198, 55–62.
193. Liu Y., He Z., Uchimiya M., 2015, Comparison of biochar formation from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy. *Mod. Appl. Sci.* 9, 246–253.
194. Liu Y., Lonappan L., Brar S.K., Yang S., 2018, Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Sci. Total Environ.* 645, 60–70.

195. Liu Y., Yao S., Wang Y., Lu H., Brar S.K., Yang S., 2017, Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: inter-comparison. *Bioresour. Technol.* 235, 332–337.
196. Lofrano G., Libralato G., Casaburi A., Siciliano A., Iannece P., Guida M., Pucci L., Dentice E.F., Carotenuto M., 2018, Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. *Sci. Total Environ.* 624, 461–469.
197. Lu G.Q., Low J.C.F., Liu C.Y., Lua A.C., 1995, Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel* 74, 344-348.
198. Lu H., Zhang W., Wang S., Zhuang L., Yang Y., Qiu R., 2013, Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102, 137-143.
199. Lua A.C., Yang T., Guo J., 2004, Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 279-287.
200. Łabużek S., Pająk J., Nowak B., 2005, Biodegradacja tworzyw sztucznych. *Ekologia* 27, 32-35.
201. Ma X., Li L., Yang L., Su C., Wang K., Jiang K., 2012, Preparation of hybrid CaCO₃-pepsin hemisphere with ordered hierarchical structure and the application for removal of heavy metal ions. *J. Cryst. Growth* 338, 272-279.
202. Machado da Silva A., Tavares A.P.M., Rocha C.M.R., Cristóvão R.O., Teixeira J.A., Macedo E.A., 2012, Immobilization of commercial laccase on spent grain. *Process Biochem.* 47, 1095-1101.
203. Manenti D.R., Módenes A.N., Soares P.A., Boaventura R.A.R., Palácio S.M., Borba F.H., Espinoza-Quiñones F.R., Bergamasco R., Vilar V.J.P., 2015, Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process. *Environ. Technol.* 36, 496-506.
204. Mašek O., Budarin V., Gronnow M., Crombie K., Brownsort P., 2013, Microwave and slow pyrolysis biochar – comparison of physical and functional properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100, 41-48.
205. McKendry P., 2002, Energy production from biomass (part 1); overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37-46.
206. Méndez A., Terradillos M., Gascó G., 2013, Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 102, 124-130.
207. Michaelian K.H., 2010, Photoacoustic IR spectroscopy, 2nd Ed., Wiley-VCH Verlag GMBH&Co.
208. Mirabella F.M., 1998, (Ed.), *Modern Techniques in Applied Molecular spectroscopy*. John Wiley&Sons, Inc., New York.

209. Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., C.U, Pittman Jr., 2014, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191-202.
210. Mondal K., Sharma A., 2014, Photocatalytic oxidation of pollutant dyes in wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials – a mini review. *Nanoscience & Technology for Mankind*, Red. A. Misra, J. R. Bellare, The National Academy of Sciences.
211. Montusiewicz A., 2012, Współfermentacja osadów ściekowych i wybranych kosubstratów jako metoda efektywnej biometanizacji. Monografia, vol. 98. Wydawnictwo Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin.
212. Montusiewicz A., Bis M., Pasieczna-Patkowska S., Majerek D., 2018, Mature landfill leachate utilization using a cost-effective hybrid method. *Waste Manage.* 76, 652–662.
213. Montusiewicz A., Pasieczna-Patkowska S., Lebiocka M., Szaja A., M. Szymańska-Chargot, 2017, Hydrodynamic cavitation of brewery spent grain diluted by wastewater. *Chem. Eng. J.* 313, 946-956.
214. Morgana S., Ghigliotti L., Estévez-Calvara N., Stifanese R., Wieckzorek A., Doyle T., Christiansen J.S., Faimali M., Garaventa F., 2018, Microplastics in the Arctic: A case study with sub-surface water and fish samples off Northeast Greenland. *Environ. Pollut.* 242, 1078-1086.
215. Morillo E., Villaverde J., 2017, Advanced technologies for the remediation of pesticide contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 586, 576–597.
216. Morterra C., Low M.J.D., 1982, The nature of the 1600 cm⁻¹ band of carbons. *Spectrosc. Lett.* 15, 689-697.
217. Morterra C., O’Shea M.L., Low M.J.D., 1988, Infrared studies of carbons – IX. The vacuum pyrolysis of non-oxygen-containing materials: PVC. *Mater. Chem. Phys.* 20, 123-144.
218. Mozia S., Tomaszewska M., Kosowska B., Grzmił B., Morawski A.W., Kałucki K., 2005, Decomposition of nonionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalysts under visible-light irradiation. *Appl. Catal. B* 55, 195–200.
219. Mukome F.N.D., Zhang X., Silva L.C.R., Six J., Parikh S.J., 2013, Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstock. *J. Agric. Food. Chem.* 61, 2196-2204.
220. Murrell K.A., Ghetu Ch.C., Dorman F.L., 2018, The combination of spectroscopy, microscopy, and profilometry methods for the physical and chemical characterization of environmentally relevant microplastics. *Anal. Methods* 10, 4909–4916.
221. Mussatto S.I., Dragone G., Roberto I.C., 2006, Brewers’ spent grain: generation, characteristics and potential application. *J. Cereal Sci.* 43, 1–14.

222. Mussatto S.I., Fernandes M., Dragone G., Mancilha I.M., Roberto I.C., 2007, Brewer's spent grain as raw material for lactic acid production by *Lactobacillus delbrueckii*. *Biotechnol. Lett.* 29, 1973–1976.
223. Nadeema K., Tezcanli Guyerb G., Dizge N., 2017, Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. *J. Wat. Process Eng.* 20, 29-39.
224. Najbar J., Turek A. M., Stasicka Z., 2015, Glosariusz terminologii fotokatalizy i katalizy radiacyjnej. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
225. Nawrocki J., 1997, The silanol group and its role in liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 779, 29-71.
226. Ndahebwa Muhonja Ch., Makonde H., Magoma G., Imbuga M., 2018, Biodegradability of polyethylene by bacteria and fungi from Dandora dumpsite Nairobi – Kenya. *PLoS One* 13(7) 1-17.
227. Nguyen T.H., Cho H.-H., Poster D.L., Ball W.P., 2007, Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1212–1217.
228. Niemi P., Martins D., Buchert J., Faulds C.B., 2013, Pre-hydrolysis with carbohydrases facilitates the release of protein from brewer's spent grain. *Bioresour. Technol.* 136, 529–534.
229. Novak J., Lima I., Xing B., Gaskin J., Steiner C., Das K., Ahmedna M., Rehrh D., Watts D.W. , Busscher W.J. , Schomberg H., 2009, Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.* 3, 195-206.
230. Nowak B., Pająk J., Drozd-Bratkowicz M., Rymarz G., 2011, Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, 757-767.
231. Nyquist R.A., Kagel R.O., 1997, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*. Vol. 3, Academic Press.
232. Ojeda T.F.M., Dalmolin E., Forte M.M.C., Jacques R.J.S., Bento F.M., Camargo F.A.O., 2009, Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* 94, 965-970.
233. Okewale A.O., Omoruwou F., Anih C.E., 2018, Production of Biogas from Co-Digestion of Cow Dung, Saw Dust and Maize Husk. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 8, 113-123.
234. Olejnik T., Pasieczna-Patkowska S., Lesiuk A., Ryczkowski J., 2016, Phenol and methylene blue photodegradation over Ti-SBA-15 materials under UV light. *Pol. J. Chem. Technol.* 18, 30-38.
235. Oleszczuk P., Ćwikła-Bundyra W., Bogusz A., Skwarek E., 2016, Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 121, 165.

236. Oleszczuk P., Joško I., Futa B., Pasieczna-Patkowska S., Pałys E., Kraska P., 2014, Effect of pesticides on microorganisms, enzymatic activity and plant in biochar-amended soil. *Geoderma* 214-215, 10-18.
237. Oleszkiewicz J.A., Reimers R.S., Bartoszewski K., 1998, Beztlenowa stabilizacja osadów, w : *Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów*. Materiały międzynarodowego seminarium szkoleniowego, LEM s.c., Kraków, 10-1–10-27.
238. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., 2011, Science of the total environment combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination — a review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141–4166.
239. Pablos J.L., Abrusci C., López-Marin J., Catalina F., Espi E., Corrales T., 2010, Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 2057-2064.
240. Padoley K.V., Saharan V.K., Mudliar S.N., Pandey R.A., Pandit A.B., 2012, Cavitationaly induced biodegradability enhancement of a distillery wastewater. *J. Hazard. Mater.* 219–220, 69–74.
241. Painter P., Starsinic M., Coleman M., 1985, Determination of Functional Groups in Coal by Fourier Transform Interferometry, in: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Vol. IV (J.R. Ferraro, L.L. Basile, Eds.), Academic Press, Orlando.
242. Pasieczna-Patkowska S., Ryzkowski J., 2008, FT-IR/PAS of the EDTA adsorbed on alumina with the various surface areas. *Eur. Phys. J. Special Topics* 154, 351–355.
243. Pasieczna-Patkowska S., Czech B., Ryzkowski J., Patkowski J., 2010, Removal of recalcitrant pollutants from wastewater. *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5434–5438.
244. Pasieczna-Patkowska S., Lesiuk A., 2013, Ocena rozkładu handlowych opakowań polietylenowych w glebie metodą FT-IR/PAS (Evaluation of the commercial polyethylene packaging decomposition in the soil by FT-IR/PAS). *Chemik* 67 (10), 863–872.
245. Pasieczna-Patkowska S., Ćwikła-Bundyra W., 2018, Zastosowanie spektroskopii FT-IR/PAS do badania nanocząstek biowęgli uzyskanych z różnych surowców. w: *Nauka i Przemysł, metody spektroskopowe w praktyce, praca zbiorowa pod red. Z. Hubickiego*, Wyd. UMCS, Lublin, str. 604-607.
246. Pasieczna-Patkowska S., Madej J., 2018, Comparison of photoacoustic, diffuse reflectance, attenuated total reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of biochars. *Pol. J. Chem. Technol.* 20, 75-83.
247. Paździor, K., Bilińska L., Ledakowicz S., 2018, A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in

- industrial textile wastewater treatment. Chem. Eng. J., <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>.
248. Peri J.B., 1984, *Infrared Spectroscopy in Catalytic Research*, w: *Catalysis* (J.R. Anderson, M. Boudart, Eds.), Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, str. 172-220.
249. Pinna F., 1998, Supported metal catalyst preparation. *Catal. Today* 41, 129-137.
250. Popescu M.C., Vasile C., Craciunescu O., 2010, Structural analysis of some soluble elastins by means of FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *Biopolymers* 93, 1072-1084.
251. Powlson D.S., Gregory P.J., Whalley W.R., Quinton J.N., Hopkins D.W., Whitmore A.P., Hirsch P.R., Goulding K.W.T., 2011, Soil management in relation to sustainable agriculture and ecosystem services. *Food Policy* 36, S72–S87.
252. Punzi M., Nilsson F., Anbalagan A., Svensson B.M., Jönsson K., Mattiasson B., Jonstrup M., 2015, Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: removal of acute toxicity and mutagenicity. *J. Hazard. Mater.* 292, 52–60.
253. Qambrani N.A., Rahman M.M., Won S., Shim S., Ra C., 2017, Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 79, 255–273.
254. Qiao W.T., Zhou G.W., Zhang X.T., Li T.D., 2009, Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO₂-SBA-15. *Mater. Sci. Eng. C*, 29, 1498-1502.
255. Qiu Y., Cheng H., Xu C., Sheng G.D., 2008, Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption. *Water Res.* 42, 567-574.
256. Qiu Y., Ling F., 2006, Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents. *Chemosphere* 64, 963-971.
257. Raut-Jadhav S., Saharan V.K., Pinjari D.V., Saini D.R., Sonawane S.H., Pandit A.B., 2013, Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 850–857.
258. Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X., 2011, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem. Eng. J.* 170, 395–410.
259. Renou S. J., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008, Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Hazard. Mat.* 150, 468-493.
260. Reymond J.P., Kolenda F., 1999, Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. *Powder Technol.* 103, 30-36.
261. Rodríguez-Abalde Á., Gómez X., Blanco D., Cuetos M.J., Fernández B., Flotats X., 2013, Study of thermal pre-treatment on anaerobic digestion of

- slaughterhouse waste by TGA-MS and FTIR spectroscopy. *Waste Manage. Res.* 31(12), 1195–1202.
262. Rosencwaig A., 1980, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc.
263. Roy P.K., Titus S., Surekha P., Tulsi E., Deshmukh C., Rajagopal C., 2008, Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1917-1922.
264. Ryzkowski J., 1995, EDTA interaction with γ -alumina.²⁷Al NMR studies. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 56, 241-246.
265. Ryzkowski J., 2001, IR Spectroscopy in Catalysis. *Catal. Today*, 68, 263-386.
266. Ryzkowski J., 2004, Rozprawa habilitacyjna. Wydział Chemii UMCS, Lublin.
267. Ryzkowski J., 2007, Spectroscopic evidence of EDTA interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts. *Vibr. Spectrosc.* 43, 203-209.
268. Ryzkowski J., Pasieczna S., 2003, Recent applications of FT-IR/PAS in surface science. *J. Phys. IV France* 109, 79-87.
269. Ryzkowski J., Pasieczna S., Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Borowiecki T., 2004, Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD. *J. Phys. IV France* 117, 57-64.
270. Sable S.S., Shah K.J., Chiang P.-C., Lo S.-L., 2018, Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91, 434-440.
271. Saha S., Jeon B.-H., Kurade M.B., Chatterjee P.K., Chang S.W., Markkandan K., Salama E.-S., Govindwar S.P., Roh H.-S., 2019, Microbial acclimatization to lipidic-waste facilitates the efficacy of acidogenic fermentation. *Chem. Eng. J.*, 358, 188-196.
272. Saharan V.K., Badve M.P., Pandit A.B., 2011, Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chem. Eng. J.* 178, 100–107.
273. Saharan V.K., Rizwani M.A., Malani A.A., Pandit A.B., 2013, Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G. *Ultrason. Sonochem.* 20, 345-353.
274. Sangave P.C., Pandit A.B., 2004, Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrason. Sonochem.* 11, 197–203.
275. Sawant S.S., Anil A.C., Krishnamurthy V., Gaonkar C., Kolwalkar J., Khandeparker L., Desai D., Mahulkar A.V., Ranade V.V., Pandit A.B., 2008, Effect of hydrodynamic cavitation on zooplankton: a tool for disinfection. *Biochem. Eng. J.* 42, 320–328.
276. Saxena M., Maity S., Sarkar S., 2014, Carbon nanoparticles in biochar boost wheat (*Triticum aestivum*) plant growth. *RSC Adv.* 4, 39948-39954.

277. Schreier M., Regalbuto J.R., 2004, A fundamental study of Pt tetraamine impregnation of silica. The electrostatic nature of platinum adsorption. *J. Catal.* 225, 190-202.
278. Scott G., 1997, Abiotic Control of Polymer Biodegradation. *Trends Polym. Sci.* 5, 361-368.
279. Scott G., 2000, „Green” polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 68, 1-7.
280. Segura Y., Cool P., Van Der Voort P., Mees F., Meynen V., Vansant E.F., 2004, TiO_x-VO_x mixed oxides on SBA-15 support prepared by the designed dispersion of acetylacetonate complexes: spectroscopic study of the reaction mechanisms. *J. Phys. Chem. B* 108, 3794-3800.
281. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S., 2008, Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26, 246–265.
282. Shang N.C., Chen Y.H., Yang Y.P., Chang C.H., Yu Y.H., 2006, Ozonation of dyes and textile wastewater in a rotating packed bed. *J. Environ. Sci. Health – Part A* 41, 2299–2310.
283. Shen Y., 2015, Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43, 281-295.
284. Silva T.F.C.V., Soares P.A., Manenti D.R., Fonseca A., Saraiva I., Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P., 2017, An innovative multistage treatment system for sanitary landfill leachate depuration: studies at pilot-scale. *Sci. Total Environ.* 576, 99–117.
285. Silva A.B., Bastos A.S., Justino C.I.L., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A.P., 2018, Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Anal. Chim. Acta* 1017 (2018) 1-19.
286. Singh B., Camps-Arbestain M., Lehmann J. (ed.), 2017, *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. CRC Press.
287. Singh S.K., Tang W.Z., 2013, Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Manage.* 33, 81-88.
288. Sipinen A.J., Rutheford D.R., 1992, A study of the oxidative degradation of polyolefins. *Proc. Am. Chem. Soc.* 67, 185-187.
289. Smith B.C., 1996, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC Press, Inc., Boca Raton.
290. Smidt E., Lechner P., Schwanninger M., Haberhauer G., Gerzabek M.H., 2002, Characterization of Waste Organic Matter by FT-IR Spectroscopy: Application in Waste Science. *Appl. Spectrosc.* 56, 1170-1175.
291. Smidt E., Meissl K., 2007, The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Manage.* 27, 268-276.
292. Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Bohdziewicz J., Mielczarek K., 2014, Comparison of the retention of selected PAHs from municipal landfill leachate by RO and UF processes. *Desalin. Water Treat.* 52 (19-21), 889-897.

293. Socrates G., 2001, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, England.
294. Sornalingam K., McDonagh A., Zhou J.L., Johir M.A.H., Ahmed M.B., 2018, Photocatalysis of estrone in water and wastewater: Comparison between Au-TiO₂ nanocomposite and TiO₂, and degradation by-products. *Sci. Total Environ.* 610-611, 521-530.
295. Sowmya Ramalingappa H. V., Krishnappa M., Thippeswamy B., 2014, Degradation of polyethylene by *Trichoderma Harzianum* — SEM, FTIR, and NMR analyses. *Environ. Monit. Assess.* 186, 6577–6586.
296. *stat.gov.pl, Ochrona środowiska 2018.*
297. Steiner C., Glaser B., Teixeira W.G., Lehmann J., Blum W.E.H., Zech W., 2008, Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 171, 893-899.
298. Stojceska V., Ainsworth P., 2008, The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. *Food Chem.* 110, 865–872.
299. Stuart B., George B., McIntyre P., 1996, *Modern Infrared Spectroscopy.* John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, England.
300. Tabet K., Moulin P., Vilomet J.D., Amberto A., Charbit F., 2002, Purification of landfill leachate with membrane processes: preliminary studies for an industrial plant. *Sep. Sci. Technol.* 37, 1041-1063.
301. Tag A.T., Duman G., Ucar S., Yanik J., 2016, Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120, 200-206.
302. Tagg A.S., Sapp M., Harrison J.P., Ojeda J.J., 2015, Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging. *Anal. Chem.* 87, 6032-6040.
303. Talwar S., Sangal V.K., Verma A., 2018, Feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater. *J. Photochem. Photobiol., A*, 353, 263-270.
304. Tan X.B., Lam M.K., Uemura Y., Lim J.W., Wong Ch.Y., Ramlib A., Kiew P.L., Lee K.T., 2018, Semi-continuous cultivation of *Chlorella vulgaris* using chicken compost as nutrients source: Growth optimization study and fatty acid composition analysis. *Energy Convers. Manage.* 164, 363-373.
305. Tang Z., Wu L., Luo Y., Christie P., 2009, Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils. *Environ. Geochem. Health* 31, 1–10.
306. Teng J., Wang Q., Rana W., Wu D., Liu Y., Sun S., Liu H., Cao R., Zhao J., 2019, Microplastic in cultured oysters from different coastal areas of China. *Sci. Total Environ.* 653, 1282-1292.

307. Tesar M., Prantl R., Lechner P., 2007, Application of FT-IR for assessment of the biological stability landfilled municipal solid waste (MSW) during in situ aeration. *J. Environ. Monit.* 9, 110-118.
308. Van Der Ploeg M. J., Handy R. D., Heckmann L. H., Van Der Hout A., Van Den Brink N.W., 2013, C60 exposure induced tissue damage and gene expression alterations in the earthworm *Lumbricus rubellus*. *Nanotoxicology* 7, 432-440.
309. Vangronsveld J., Herzig R., Weyens N., Boulet J., Adriaensen K., Ruttens A., Thewys T., Vassilev A., Meers E., Nehnevajova E., van der Lelie D., Mench M., 2009, Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 765-794.
310. Vajnhandl S., Valh J.V., 2014, The status of water reuse in European textile sector. *J. Environ. Manage.* 141, 29-35.
311. Waller D.J., Brown R.C., 1996, Photoacoustic response of unburned carbon in fly ash to infrared radiation. *Fuel* 75, 1568-1574.
312. Wang C., Tu Q., Dong D., Strong P.J., Wang H., Sun B., Wu W., 2014, Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *J. Hazard. Mater.* 280, 409-416.
313. Wang H., Lin K., Hou Z., Richardson B., Gan J., 2010, Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. *J. Soils Sediment* 10, 283-289.
314. Wang H., Tao Y., Temudo M., Bilj H., Kloek J., Ren N., van Lier J.B., de Kreuk M., 2015, Biomethanation from enzymatically hydrolyzed brewer's spent grain: impact of rapid increase in loadings. *Bioresour. Technol.* 190, 167-174.
315. Wang J., Pan X., Liu Y., Zhang X., Xiong Z., 2012, Effects of biochar amendment in two soils on greenhouse gas emissions and crop production. *Plant Soil* 360, 287-298.
316. Wang X., Han J., Chen Z., Jian L., Gu X., Lin C.J., 2012, Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter-biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. *Waste Manage.* 32, 2401-2405.
317. Wei J., Furrer G., Kaufmann S., Schulin R., 2001, Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2226-2232.
318. Weiland M., Daro A., David C., 1995, Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 48, 275-289.
319. Werle S., Bisorca D., Katelbach-Woźniak A., Pogrzeba M., Krzyżak J., Ratman-Kłósinska I., Burnete D., 2017, Phytoremediation as an effective method to remove heavy metals from contaminated area e TG/FT-IR analysis results of the gasification of heavy metal contaminated energy crops. *J. Energy Ins.* 90, 408-417.

320. Wessel C.C., Lockridge G.R., Battiste D., Cebrian J., 2016, Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 109, 178-183.
321. Woolf D., J.E. Amonette, F.A. Street-Perrott, J. Lehmann, S. Joseph, 2010, Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Commun.* 1, 1-9.
322. Xiaofeng L., Shuangyan Z., Delai Z., Jingping Z., Li L., 2014, Anaerobic co-digestion of food waste and landfill leachate in single-phase batch reactors. *Waste Manage.* 34, 2278-2284.
323. Xiaoli C., Yongxia H., Guixiang L., Xin Z., Youcai Z., 2013, Spectroscopic studies of the effect of aerobic conditions on the chemical characteristics of humic acid in landfill leachate and its implication for the environment. *Chemosphere* 91, 1058-1063.
324. Xie B., Lv Z., Lv B.Y., Gu Y.X., 2010, Treatment of mature landfill leachate by biofilters and Fenton oxidation. *Waste Manage.* 30, 108-2112.
325. Xie Y., Yuan C., 2003, Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation. *Appl. Catal. B: Environ* 46, 251-259.
326. Xu L., Wang J.N., Meng Y., Li A.M., 2012, Fast removal of heavy metal ions and phytic acids from water using new modified chelating fiber. *Chin. Chem. Lett.* 23, 105-108.
327. Xu Q., Siracusa G., Di Gregorio S., Yuan Q., 2018, COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Process. Saf. Environ.* 120, 278-285.
328. Yan W., Chen B., Mahurin S.M., Hagaman E.W., Dai S., Overbury S.H., 2004, Surface sol-gel modification of mesoporous silica materials with TiO₂ for the assembly of ultrasmall gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 108(9), 2793-2796.
329. Yang C.Q., Simms J.R., 1995, Comparison of photoacoustic, diffuse reflectance and transmission infrared spectroscopy for the study of carbon fibers. *Fuel* 74, 543-548.
330. Yang H., Deng Y., Du C., 2009, Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 339, 111-117.
331. Yang H.P., Yan H., Chen H.P., Zheng C.G., Lee D.H., 2007, Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781-1788.
332. Yang J., Zhang J., Zhu L., Chen S., Zhang Y., Tang Y., Zhu Y., Li Y., 2006, Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. *J. Hazard. Mater. B* 137, 952-958.
333. Yarwood, J., 1993, Fourier Transform Infrared Reflection Spectroscopy for surface analysis *Analytical Proceedings. Surf. Anal.* 30, 13-18.

334. Yavari S., Malakahmad A., Sapari N.B., 2015, Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 13824–13841.
335. Yenisoy-Karakaş S., Aygün A., Güneş M., Tahtasakal E., 2004, Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon* 42, 477–484.
336. You S., Ok Y.S., Chen S.S., Tsang D.C.W., Kwon E.E., Lee J., Wang C.-H., 2017, A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications. *Bioresour. Technol.* 246, 242–253.
337. Yu D., Kurolo J.M., Lähde K., Kymäläinen M., Sinkkonen A., Romantschuk M., 2014, Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. *J. Environ. Monit.* 143, 54–60.
338. Yu J., Zhao Y., Li Y., 2014, Utilization of corn cob biochar in a direct carbon fuel cell. *J. Power Sources* 270 (2014) 312–317.
339. Yuan J.H., Xu R.K., Zhang H., 2011, The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488–3497.
340. Yue Y., Cui L., Lin Q., Li G., Zhao X., 2017, Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. *Chemosphere* 173, 551–556.
341. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., Hasnain Isa M., 2015, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J. Ind. Eng. Chem.* 26, 1–36.
342. Zawadzki J., 1989, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 21 (P.A. Thrower, Ed.), New York: Dekker, 147–380 i prace tam cytowane.
343. Zhang L., Loh K.-Ch., Zhang J., 2018, Food waste enhanced anaerobic digestion of biologically pretreated yard waste: Analysis of cellulose crystallinity and microbial communities. *Waste Manage.* 79, 109–119.
344. Zhang Z., Wang C.C., Zakaria R., Ying J.Y., 1998, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* 102(52), 10871–10878.
345. Zhang S., Cui M., Chen J., Ding Z., Wang X., Mu Y., Meng Ch., 2019, Modification of synthetic zeolite X by thiourea and its adsorption for Cd (II). *Mater. Lett.* 239, 233–235.
346. Zhao D.Y., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., 1998, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120(24), 6024–6036.

-
347. Zhou D., Liu D., Gao F., Li M., Luo X., 2017, Effects of Biochar-Derived Sewage Sludge on Heavy Metal Adsorption and Immobilization in Soils. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, 681.
348. Zięba-Palus J., 1998, Zastosowanie techniki mikroskopowej FT-IR w badaniach kryminalistycznych. Materiały I Konferencji „Metody i Techniki Pomiarowe w Spektroskopii Fourierowskiej w Podczerwieni i Ramana”, Wyd. Akapit, Kraków, 103-114.
349. Zielińska A., Oleszczuk P., 2015, The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content. *Biomass & Bioenergy* 75, 235–244.
350. Zielińska A., Oleszczuk P., Charnas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasieczna-Patkowska S., 2015, Effect of sewage sludges properties on the biochar characteristic. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 112, 201-213.
351. Zienkiewicz-Strzałka M., Pasieczna-Patkowska S., Kozak M., Pikus S., 2013, Silver nanoparticles incorporated onto ordered mesoporous silica from Tollen's reagent. *Appl. Surf. Sci.* 266, 337–343.
352. Zornoza R., Moreno-Barriga F., Acosta J.A., Muñoz M.A., Faz A., 2016, Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere* 144, 122-130.
353. Zupanc M., Kosjek T., Petkovšek M., Dular M., Kompore B., Širok B., Blažeka Z., Heath E., 2013, Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrason. Sonochem.* 20, 1104–1112.
354. Zupanc M., Kosjek T., Petkovšek M., Dular M., Kompore B., Širok B., Stražar M., E. Heath, 2014, Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1213–1221.

**MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

- NR 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU
WÓD PODZIEMNYCH
Krystyna Olańczuk-Neyman
Gdańsk 2001
- NR 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA
KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Artur Wieczysty
Kraków 2001
- NR 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI
ZDEGRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA
MODELOWE
Mariola Chomczyńska
Lublin 2001
- NR 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE
STRUKTURY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA
ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO
Tadeusz J. Chmielewski
Lublin 2001
- NR 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH
W ODCIEKACH Z WYSYPISK
Joanna Surmacz-Górska
Lublin 2001
- NR 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY –
WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2001
- NR 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ
CHROMATOGRFII GAZOWEJ
Krystyna Pomorska
Lublin 2001
- NR 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB
INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2002
- NR 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY
ROZWOJU
(MATERIAŁY NA KONGRES)
Lublin 2002
- NR 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
RERERATY PROBLEMOWE
Lublin 2002

- NR 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB
OCHRONY ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2003
- NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH
DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH:
OSADY ŚCIEKOWE - GLEBA
Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2003
- NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY - SUPLEMENT
Lublin 2003
- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE
UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciecko
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ
REKULTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ
SKAŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL
ENGINEERING
Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich, Henryk Wasąg
Lublin 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA *CHLORELLA VULGARIS*
W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004
- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY
ROZWÓJ
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla
Kraków 2004

- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004
- NR 26 Suplement PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES
OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004
- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA
W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH
OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA
Z CYKLU
PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ W REGIONACH
ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH
MATERIAŁY
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY
ZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ.
MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER
PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk
Lublin 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI
DESZCZOWEJ
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździej-Mazur, A. Butarewicz
Białystok 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2006

- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI
WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL
MEASUREMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH
BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII
UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA
WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM
Marcin K. Widomski
Lublin 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH
ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GLABACH MAŁEJ
ZLEWNI LESSOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POŁA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH
PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
Lublin 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska
Lublin 2007
- Nr 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ
OZONU W TECHNICIE
J. Ozonek, S. Fijałkowski
Lublin 2007
- Nr 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES.
INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.
Waldemar Wójcik
Lublin 2008
- Nr 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008
- Nr 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO
PROCESU OSADU CZYNNEGO.
Z. Dymaczewski
Poznań 2008

- Nr 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. Pawłowski
Lublin 2008
- Nr 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO
METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008
- Nr 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I
OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek
Sozański
Poznań 2008
- Nr 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY
EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH
WĘGLOWODORAMI
A. Małachowska-Jutsz, K. Miksch
Gliwice 2008
- Nr 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW
DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008
- Nr 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA
EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009
- Nr 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO
OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009
- Nr 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009
- Nr 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO
UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ
I WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI
ŚCIEKÓW
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF.
DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Konieczny
Gliwice 2009

- Nr 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010
- Nr 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman
Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk- Gdynia 2010
- Nr 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA Tom 1
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010
- Nr 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA Tom 2
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010
- Nr 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- Nr 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010
- Nr 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010
- Nr 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010
- Nr 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski
Lublin 2010
- Nr 72 MODELOWANIE PRZEPIYWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel
Lublin 2010
- Nr 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód
Lublin 2010
- Nr 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010
- Nr 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010
- Nr 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010

- Nr 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumala, Mariusz Skwarczyński
Lublin 2010
- Nr 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD
ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010
- Nr 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. Nalewaj, J. Diatczyk, R. Jaroszyńska
Lublin 2010
- Nr 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
P. Komoda
Lublin 2010
- Nr 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH
ENERGETYCZNYCH
W. Surtel, P. Komoda
Lublin 2010
- Nr 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE
W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH
TECHNOLOGIACH EERGETYCZNYCH
P. Kacejko, S. Adamek
Lublin 2010
- Nr 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. Horyński
Lublin 2010
- Nr 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. Gromaszek, T. Ławicki
Lublin 2010
- Nr 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010
- Nr 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH DO
ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH PROJEKTOWANIEM
I EKSPLOATACJĄ
Dariusz Kowalski
Lublin 2010
- Nr 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI
LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- Nr 90 TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI
LUBELSKIEJ
Lublin 2010

- Nr 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011
- Nr 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI
M. Kabsch-Korbutowicz
Lublin 2012
- Nr 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki
Lublin 2011
- Nr 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
A. Zdyb
Lublin 2012
- Nr 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 1
K. Konieczny, I. Korus
Gliwice 2012
- Nr 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
M. Bodzek, J. Pelczara
Gliwice 2012
- NR 97 PROFESOR JANUARY BIENI CZTERDZIEŚCI LAT W DYDAKTYCE I NAUCE
L. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 98 WSPÓLFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
A. Montusiewicz
LUBLIN 2012
- NR 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
LUBLIN 2012
- NR 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH JAKO FORMA RECYKLINGU ORGANICZNEGO
D. Kulikowska
LUBLIN 2012
- NR 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY I ŚCIEKÓW
W. Franus
LUBLIN 2012
- NR 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE ZASOBNIKA CIEPŁEJ WODY ZE STRATYFIKACJĄ TERMICZNĄ WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ NISKOTEMPERATUROWĄ
A. Siuta-Olcha
LUBLIN 2012

- NR 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W WODACH I GLEBACH
M. Włodarczyk-Makuła
LUBLIN 2012
- NR 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI KOMUNNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z. Sadecka
LUBLIN 2013
- NR 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W OCZYSZCZALNIACH HYDROFITOWYCH
E. Wojciechowska
GDĄSK 2013
- NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH DEZODORYZACJI I KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA
H. Wasąg
LUBLIN 2013
- NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA POMOCĄ ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW UTLENIANIA
E. Flis
GLIWICE 2013
- NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI
I. Skoczko
BIAŁYSTOK 2013
- NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH W REKULTYWACJI TERENÓW ZDEGRADOWANYCH
M. Chomczyńska
LUBLIN 2013
- NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING
G. Łagód, Z. Suchorab
LUBLIN 2013
- NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA - POZIOMY - PROBLEMY
M. Dudzińska
LUBLIN 2013
- NR 113 SEPARACJA UCIAŹLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK MEMBRANOWYCH
K. Majewska-Nowak
WROCŁAW 2013
- NR 114 ŹRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO USUWANIA AZOTU I FOSFORU
W. Janczukowicz, J. Rodziewicz
LUBLIN 2013
- NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIEM I ZMIANOWANIEM
G. Żukowska
LUBLIN 2013
- NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH
B. Poednik
LUBLIN 2013

- NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS
G. Płaza
LUBLIN 2014
- NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. 1
K Konieczny, I. Korus
LUBLIN 2014
- NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. II
M. Bodzek, J. Pelczar
LUBLIN 2014
- NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO₂ I Hg Z GAZÓW ODLOTOWYCH W PROCESACH WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA
M. Wdowin
LUBLIN 2015
- NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus, A. Pawłowski
LUBLIN 2015
- NR 122 OBIEG WYBRANYCH MAKROPIERWIASTKÓW I ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI
J. Grochowska
LUBLIN 2015
- NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN
J. W. Bujak
LUBLIN 2015
- NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE OGNIWO
LUBLIN 2016
- NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH OPARTA NA ANALIZIE CYKLU ŻYCIA
A. Żelazna
LUBLIN 2016
- NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR
S. Gnapowski
LUBLIN 2017
- NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND SELECTED PROPERTIES OF CLAY
M. Widomski
LUBLIN 2016
- NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA: 70 ROCZNICA URODZIN 4.06.2016R.
LUBLIN 2016
- NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA
A. Anielak, M. Cimochoicz-Rybicka
LUBLIN 2016
- NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT CIEPŁA W BUDOWNICTWIE I CIEPŁOWNICTWIE
K. Wojdyga
WARSZAWA 2016

- NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO ^{137}Cs I NATURLANEGO ^{40}K ORAZ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I W OSADACH DENNYCH AKWENÓW WODNYCH NA OBSZARACH POLSKI POŁUDNIOWEJ
A. Kubica
LUBLIN 2016
- NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI SPIEKANYCH KRUSZYW LEKKICH
M. Franus
LUBLIN 2016
- NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE CZASU DO OCENY STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH
Z. Suchorab
LUBLIN 2016
- NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH
T. Olszowski
LUBLIN 2017
- NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus
LUBLIN 2017
- NR 136 BIOINDYKACJA W KONTROLI PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
G. Łagód
LUBLIN 2017
- NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW ODWODNIENIA
P. Licznar
LUBLIN 2018
- NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH TECHNOLOGICZNYCH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH W ASPEKTCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH ZAGOSPODAROWANIA
E. Kulbat
GDAŃSK 2018
- NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM
J. Danielewicz
LUBLIN 2018
- NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR ZMIENIONYCH ANTROPOGENICZNIE NA TLE WYBRANYCH FIZYKO-CHEMICZNYCH I MIKROBIOLOGICZNYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH KSZTAŁTUJĄCYCH PROCESY JEGO WYMIANY POMIĘDZY OSADAMI A WODĄ
R. Augustyniak
LUBLIN 2018
- NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ W REJONIE WYSTĘPOWANIA PODMORSKIEGO DRENAŻU WÓD PODZIEMNYCH
K. Jankowska
GDAŃSK 2018

- NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIEŃ ORGANICZNĄ W STOSUNKU DO BARWNIKÓW
A. Dzieniszewska, J. Kyzioł-Komosińska
LUBLIN 2018
- NR 143 ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW DENNYCH METALAMI CIĘŻKIMI - METODY OCENY
E. Kulbat, A. Sokołowska
LUBLIN 2018
- NR 144 ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE: STAN, PRZYCZYNY, SKUTKI
L. Pawłowski
LUBLIN 2018
- NR 145 ZASTOSOWANIE ZIELONEJ INFRASTRUKTURY DO OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZEŃ POWIERZCHNIOWYCH W ZLEWNI MIEJSKIEJ
E. Wojciechowska
GDAŃSK 2018
- NR 146 METODY WYZNACZANIA ZASIĘGU STREF ZAGROŻENIA POWODOWANEGO PRZEZ ROZSZCZELNIENIE PODZIEMNYCH PRZEWODÓW WODOCIĄGOWYCH
M. Iwanek
Lublin 2018