



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Materiały hybrydowe na bazie  
naturalnych minerałów warstwowych  
jako wysokowydajne, bakteriobójcze  
adsorbenty do filtrów powietrza**

mgr inż. Katarzyna Wal

Promotor:

dr hab. inż. Piotr Rutkowski, prof. PWr

Opiekun pomocniczy:

dr hab. Joanna Cybińska, prof. UWr

Słowa kluczowe: adsorpcja, lotne związki organiczne, materiały hybrydowe, benzen, izopropanol, właściwości antybakteryjne

WROCLAW 2025



# Ministerstwo Edukacji i Nauki

---

---

Badania wchodzące w skład niniejszej rozprawy doktorskiej zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” nr. DWD/3/17/2019 „Materiały hybrydowe na bazie naturalnych minerałów warstwowych jako wysokowydajne, bakteriobójcze adsorbenty do filtrów powietrza”.

## Podziękowania

Przede wszystkim dziękuję mojemu Promotorowi **dr hab. inż. Piotrowi Rutkowskiemu, prof. PWr** za wszelką pomoc, ukierunkowanie i wsparcie podczas realizacji badań i pisania niniejszej pracy.

Dziękuję **dr hab. inż. Joannie Cybińskiej, prof. UWr** za wsparcie merytoryczne oraz szansę, dzięki której mogłam zrealizować ten projekt.

Dziękuję **dr Wojciechowi Stawińskiemu** za inspirację, wsparcie merytoryczne i dyskusję wyników.

Dziękuję **dr hab. inż. Ewie Lorenc-Grabowskiej** za wsparcie merytoryczne i dyskusję wyników.

Podziękowania składam również:

- **dr inż. Hannie Faltynowicz** za wykonanie badań adsorpcji par benzenu i dyskusję wyników
- **dr inż. Bartłomiejowi Kryszakowi** za pomoc w przygotowaniu adsorbentów w postaci pregranulatu
- **dr inż. Katarzynie Winiarskiej** za wykonanie analiz XRF
- **dr Sandeepowi Gorantla** za wykonanie obrazowania TEM
- **dr inż. Katarzynie Chomiak** za wsparcie merytoryczne i dyskusję wyników
- **mgr Marii Kochel** za wykonanie obrazowania SEM/EDS, analizy XRF i XRD
- **mgr inż. Magdalenie Dulskiej** z wykonanie analiz ICP-OES
- **pracownikom laboratorium Diag-Lab** za wykonanie analiz aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej

Dziękuję koleżankom i kolegom z pracy – **Kasi, Marii, Marcie i Jakubowi** za przyjazną atmosferę w pracy i wsparcie.

Dziękuję **Mojej Rodzinie i Przyjaciółom** za motywowanie w dążeniu do celu.

## Streszczenie w języku polskim

Motywacją do otrzymania proponowanych wkładów do filtrów powietrza jest wciąż nierozwiązany problem zanieczyszczenia powietrza. Pogorszenie jakości powietrza jest zjawiskiem stanowiącym zagrożenie dla ludzkiego życia.

Rezultat projektu udoskonala istniejące rozwiązania filtracji powietrza. Wentylacja, systemy klimatyzacyjne oraz przenośne oczyszczacze powietrza odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu czystego powietrza w pomieszczeniach. W celu uzyskania odpowiednich standardów często konieczne jest stosowanie złożonych, wielostopniowych systemów składający się z filtra wstępnego, filtra HEPA i filtra węglowego. Dodatkowo systemy klimatyzacje mogą również stać się potencjalnym podłożem do wzrostu szkodliwej pleśni i bakterii, stanowiących poważne zagrożenie dla zdrowia. Główne strategie eliminowania lub zapobiegania rozwojowi mikroorganizmów w systemach klimatyzacyjnych opierają się na częstym czyszczeniu, zastosowaniu powłok o właściwościach antybakteryjnych lub na ich doposażeniu w lampy UV. Wadą takich układów jest ich wysoki koszt. Dzięki temu zamiast dwóch filtrów – przykładowo filtru węglowego oraz jonowego, będzie możliwe użycie jednego rodzaju filtru. Ponadto, w przeciwieństwie do lampy UV, fotokatalizatora, plazmy lub ozonu, proponowane rozwiązanie nie wymaga oddzielnego źródła mocy, adsorbenty są uniwersalne i mogą być wykorzystywane w różnych rodzajach filtrów. Wpłynie to w sposób znaczący na obniżenie ceny systemów filtracyjnych lub przenośnych oczyszczaczy powietrza. Warstwa adsorpcyjna będzie miała przedłużony cykl życia, dzięki możliwej regeneracji na drodze desorpcji termicznej. Wynalazek opiera się na naturalnych i bezpiecznych materiałach jak wermikulit, który jest minerałem i nie ma szkodliwego wpływu na środowisko oraz na nietoksycznym i biodegradowalnym chitozanie. Proces otrzymywania adsorbentów jest prostą i przyjazną dla środowiska metodą syntezy.

Rozprawa obejmuje przegląd literatury dotyczący zanieczyszczeń powietrza, metod jego oczyszczania oraz stosowanych adsorbentów. W części eksperymentalnej przedstawiono modyfikację kwasową wermikulitu, otrzymanie i charakterystykę materiałów hybrydowych zawierających cynk oraz srebro, a także ocenę ich właściwości adsorpcyjnych względem lotnych związków organicznych (VOCs) i dwutlenku węgla. Otrzymane materiały poddano analizie pod kątem efektywności usuwania zanieczyszczeń w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, zdolności do regeneracji oraz aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej. Uzyskane wyniki potwierdzają wysoką skuteczność opracowanych adsorbentów, łączącą zdolność wychwytywania VOCs z działaniem

przeciwdrobnoustrojowym. Materiały te stanowią obiecującą alternatywę dla klasycznych systemów filtracji powietrza, cechując się większą trwałością, ograniczonym oddziaływaniem na środowisko przy niższym koszcie wytwarzania.

## **Streszczenie w języku angielskim**

The motivation for developing the proposed air filter inserts stems from the persistent and unresolved problem of air pollution. The deterioration of air quality represents a phenomenon that poses a direct threat to human life. The outcome of the project enhances existing air filtration solutions. Ventilation, air conditioning systems, and portable air purifiers play a crucial role in maintaining clean indoor air. To achieve the required standards, it is often necessary to employ complex, multi-stage systems consisting of a pre-filter, a HEPA filter, and an activated carbon filter. In addition, air conditioning systems may also serve as potential substrates for the growth of harmful molds and bacteria, which constitute a serious health risk. The main strategies for eliminating or preventing microbial growth in air conditioning systems are based on frequent cleaning, the use of antibacterial coatings, or the integration of UV lamps. However, such systems are associated with high costs. The proposed approach allows for the replacement of two filters – for example, an activated carbon filter and an ion filter – with a single type of filter. Moreover, unlike UV lamps, photocatalysts, plasma, or ozone-based systems, the proposed solution does not require a separate power source; the adsorbents are universal and can be applied in different types of filters. This will significantly reduce the cost of filtration systems and portable air purifiers. The adsorptive layer will also exhibit an extended service life due to the possibility of regeneration through thermal desorption. The invention is based on natural and safe materials such as vermiculite, a mineral that has no harmful environmental impact, and chitosan, which is non-toxic and biodegradable. The synthesis of the adsorbents involves a simple, environmentally friendly method.

The dissertation includes a literature review on air pollutants, purification methods, and applied adsorbents. The experimental section presents the acid modification of vermiculite, the synthesis and characterization of hybrid materials containing zinc and silver, as well as the evaluation of their adsorption properties toward volatile organic compounds (VOCs) and carbon dioxide. The obtained materials were analyzed in terms of pollutant removal efficiency under conditions approximating real environments, regeneration capacity, and antibacterial and antifungal activity. The results confirm the high effectiveness of the developed adsorbents, combining VOCs capture capability with antimicrobial performance. These materials therefore represent a promising alternative to conventional air filtration systems, characterized by greater durability, reduced environmental impact, and lower production costs.

## Spis treści

Podziękowania.....	3
Streszczenie w języku polskim.....	4
Streszczenie w języku angielskim .....	6
Wykaz skrótów .....	10
1. Część literaturowa .....	12
1.1 Zanieczyszczenia powietrza.....	12
1.2 Metody oczyszczania powietrza zewnętrznego z zanieczyszczeń lotnych.....	16
1.3 Metody oczyszczania powietrza w pomieszczeniach z zanieczyszczeń lotnych..	17
1.4 Metody oczyszczania powietrza w pomieszczeniach z zanieczyszczeń biologicznych.....	19
1.5 Metody oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych.....	20
1.5.1 Węgłe aktywne .....	20
1.5.2 Aktywowane włókna węglowe .....	23
1.5.3 Biowęgiel .....	24
1.5.4 Nanorurki węglowe .....	26
1.5.5 Grafen i jego pochodne .....	28
1.5.6 Zeolity .....	30
1.5.7 Szkieletowe struktury metaliczno-organiczne (MOFs).....	32
1.5.8 Porowate polimery organiczne.....	34
1.5.9 Minerale ilaste.....	36
1.6 Czynniki wpływające na adsorpcję lotnych związków organicznych.....	41
1.7 Ocena właściwości antybakteryjnych materiałów sorpcyjnych .....	46
1.8 Cel pracy .....	49
2. Część eksperymentalna .....	50
2.1 Materiały .....	50

2.2	Odczynniki chemiczne i sprzęt pomocniczy .....	50
2.3	Zakres i schemat badań.....	50
2.4	Metody wytwarzania materiałów.....	54
2.4.1	Procedura modyfikacji kwasowej wermikulitu.....	54
2.4.2	Procedura otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających cynk .....	55
2.4.3	Procedura otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających srebro .....	57
2.4.4	Procedura wytwarzania pregranulatu z materiałów hybrydowych .....	58
2.5	Metody charakterystyki badanych materiałów .....	58
2.5.1	Adsorpcja – desorpcja azotu w 77K.....	58
2.5.2	Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR).....	58
2.5.3	Analiza morfologii powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)/EDS .....	59
2.5.4	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) .....	59
2.5.5	Oznaczenie składu pierwiastkowego metodą ICP-OES.....	59
2.5.6	Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	60
2.5.7	Spektrometria rentgenowska (XRF).....	60
2.5.8	Analiza termogravimetryczna (TGA) .....	60
2.5.9	Ocena aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej .....	60
2.6	Badania właściwości adsorpcyjnych materiałów .....	61
2.6.1	Adsorpcja względem par izopropanolu.....	61
2.6.2	Adsorpcja względem par benzenu.....	62
2.6.3	Adsorpcja względem dwutlenku węgla.....	62
2.6.4	Modelowanie izoterm adsorpcji .....	62
2.6.5	Testy regeneracji materiałów .....	63
3.	Wyniki i dyskusja.....	65
3.1	Modyfikacja kwasowa wermikulitu.....	65

3.2	Właściwości adsorpcyjne zmodyfikowanego wermikulitu .....	80
3.3	Charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających cynk.....	81
3.4	Charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających srebro .....	92
3.5	Właściwości adsorpcyjne materiałów zawierających cynk względem VOCs....	104
3.6	Właściwości adsorpcyjne materiałów zawierających srebro względem VOCs .	113
3.7	Ocena efektywności materiałów hybrydowych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych.....	122
3.8	Testy regeneracji materiałów hybrydowych.....	126
3.9	Ocena aktywności antibakteryjnej i przeciwgrzybiczej materiałów hybrydowych .....	129
3.10	Właściwości adsorpcyjne wermikulitu i materiałów hybrydowych względem dwutlenku węgla.....	133
4.	Podsumowanie i wnioski.....	137
5.	Spis rysunków .....	140
6.	Spis tabel .....	145
7.	Bibliografia.....	148
8.	Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych .....	173

## Wykaz skrótów

AC (z ang. *Activated Carbon*) – węgiel aktywny

ACF (z ang. *Activated Carbon Fiber*) – aktywowane włókna węglowe

ATR (z ang. *Attenuated Total Reflectance*) – przystawka wykorzystująca zjawisko osłabionego całkowitego odbicia promieniowania z zakresu IR

BET– metoda Brunauer-Emmett-Teller

CMPs (z ang. *Conjugated Microporous Polymers*) – sprzężone polimery mikroporowate

CNTs (z ang. *Carbon Nanotubes*) – nanorurki węglowe

COFs (z ang. *Covalent Organic Frameworks*) – kowalencyjne sieci organiczne

CVD (z ang. *Chemical Vapour Deposition*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

EDS (z ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) - spektroskopia dyspersji energii

EISA (z ang. *Evaporation-Induced Self-Assembly*) - proces samoorganizowania indukowanego odparowaniem

EPA (z ang. *United States Environmental Protection Agency*) – Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska

FT-IR (z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – spektroskopia w podczerwieni

GAC (z ang. *Granular Activated Carbon*) – granulowany węgiel aktywny

GO (z ang. *Graphene Oxide*) – tlenek grafenu

HCPs (z ang. *Hyper-Crosslinked Polymers*) – wysoko usieciowane polimery

HEPA (z ang. *High Efficiency Particulate Air Filter*) – wysokosprawny filtr powietrza

HVAC (z ang. *Heating, Ventilation, Air Conditioning*) – ogrzewanie, wentylacja i klimatyzacja

ICP-OES (z ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) – spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

JCDPS - Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych

MIL (z ang. *Materials of Institut Lavoisier*) – materiały z Instytutu Lavoisier

MOFs (z ang. *Metal Organics Frameworks*) - szkieletowe struktury metaliczno-organiczne

MWNTs (z ang. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) – wielościenne nanorurki węglowe

NLDFT (z ang. *Non Localized Density Functional Theory*) - teoria funkcjonału gęstości  
NLDFT

NMVOC (z ang. *Non – Methane Volatile Organic Compounds*) – niemetanowe lotne związki organiczne

PAFs (z ang. *Porous Aromatic Frameworks*) – porowate sieci aromatyczne

PIMs (z ang. *Polymers of Intrinsic Microporosity*) – polimery o wewnętrznej mikroporowatości

POPs (z ang. *Porous Organic Polymers*) – porowate polimery organiczne

rGO (z ang. *Reduced Graphene Oxide*) – zredukowany tlenek grafenu

SEM (z ang. *Scanning Electron Miscoscope*) – skaningowy mikroskop elektronowy

$S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa

$S_{\text{ext}}$  – powierzchnia zewnętrzna

$S_{\text{micro}}$  – powierzchnia mikroporów

SWNTs (z ang. *Single-Walled Carbon Nanotubes*) – jednościenne nanorurki węglowe

TEM (z ang. *Transmission Electron Microscopy*) – transmisyjna mikroskopia elektronowa

TGA (z ang. *Thermogravimetric Analysis*) – analiza termogravimetryczna

UiO (z ang. *The University of Oslo*) – materiały z Uniwersytetu w Oslo

$V_{\text{micro}}$  – objętość mikroporów

VOCs (z ang. *Volatile Organic Compounds*) – lotne związki organiczne

$V_{\text{total}}$  – całkowita objętość mikroporów

WHO (z ang. *World Health Organization*) – Światowa Organizacja Zdrowia

XRD (z ang. *X-ray diffraction*) – dyfrakcja rentgenowska

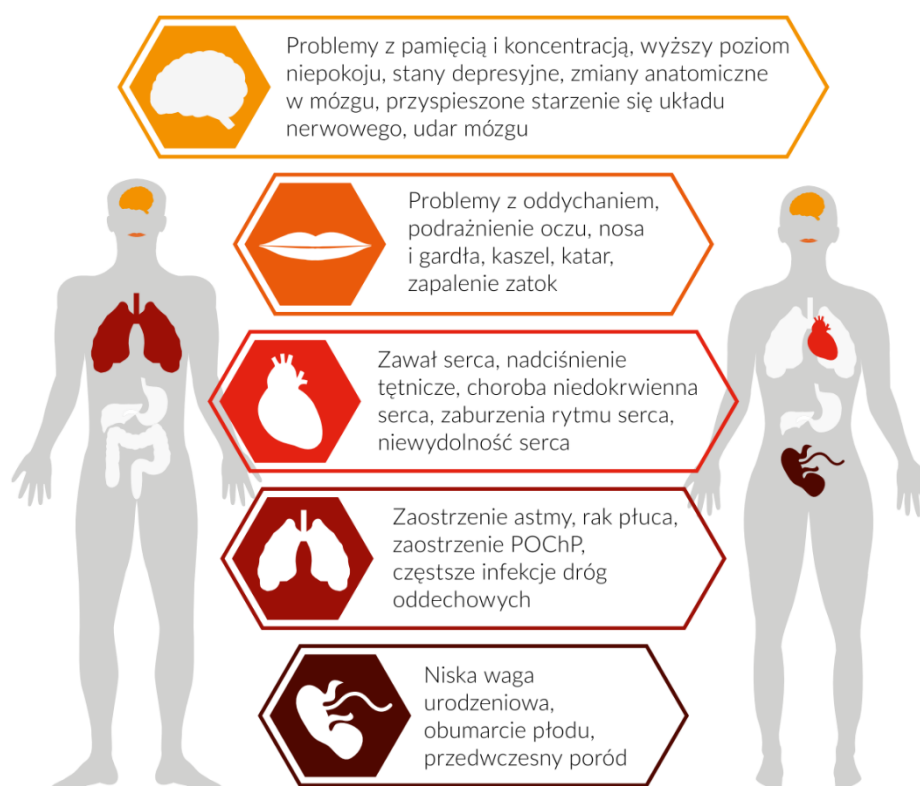
XRF (z ang. *X-ray fluorescence*) – spektrometria rentgenowska

ZiF (z ang. *Zeolitic Imidazolate Framework*) – zeolitowe szkielety imidazolowe

# 1. Część literaturowa

## 1.1 Zanieczyszczenia powietrza

Jakość powietrza jest jednym z kluczowych czynników oddziałujących na zdrowie i jakość życia człowieka [1]. Atmosfera ziemska stanowi mieszaninę gazów: w większości azotu (78,09%) oraz tlenu (20,95%). Ich zawartość w atmosferze w niewielkim stopniu zmienia się w czasie, dlatego też nazywane są gazami stałymi. Pozostały 1% stanowią gazy, takie jak m.in. argon (0,93%) oraz dwutlenek węgla (0,039%) [2,3]. Większość innych związków i substancji występuje w atmosferze tylko w śladowych ilościach [4]. Jednakże, pomimo fundamentalnej roli czystego powietrza dla funkcjonowania ludzkości, na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować znaczące pogorszenie jego jakości [1]. Zła jakość powietrza prowadzi to do jego zanieczyszczenia, co zgodnie z definicją opracowaną przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (*United States Environmental Protection Agency* – EPA) wiąże się z obecnością zanieczyszczeń w powietrzu, które wpływają niekorzystnie na zdrowie człowieka i powodują szkodliwe skutki dla środowiska [1]. Zanieczyszczenie powietrza wpływa nie tylko na układ oddechowy człowieka, ale także na funkcjonowanie prawie wszystkich jego narządów (Rysunek 1) [5,6].



Rysunek 1. Wpływ zanieczyszczenia powietrza na zdrowie człowieka [7].

Zgodnie z raportem Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) niemal 99% globalnej populacji ma kontakt z powietrzem zawierającym wysokie poziomy zanieczyszczeń przewyższających normy jakości powietrza. Szacuje się, że w 2019 roku 6,7 mln przedwczesnych zgonów było związanych z zanieczyszczeniem powietrza [8]. Niemal 4,2 mln zgonów wynikało z kontaktu z zanieczyszczonym powietrzem na zewnątrz, który prowadził m.in. do rozwoju choroby niedokrwiennej serca i udaru mózgu (68%), ostrej infekcji dolnych dróg oddechowych (14%), przewlekłej obturacyjnej choroby płuc (14%) oraz raka płuc (4%) [8–10]. Źródła zanieczyszczenia powietrza ze względu na ich pochodzenie dzielą się naturalne i antropogeniczne. Do pierwszej grupy zaliczają się emisje pochodzące z erupcji wulkanów, pożarów lasów czy wietrzenia skał, podczas gdy drugą grupę stanowią zanieczyszczenia będące wynikiem działalności człowieka pochodzące z takich sektorów jak energetyka, przemysł, komunikacja oraz rolnictwo [1,11]. Ekspozycja na zanieczyszczone powietrze wewnątrz budynków mieszkalnych jest równie niebezpieczna dla ludzkiego życia, co zła jakość powietrza zewnętrznego. Jest powodem szeregu chorób układu oddechowego i układu krążenia m.in. choroby niedokrwiennej serca czy przewlekłej obturacyjnej choroby płuc. Jako główne czynniki generujące zanieczyszczenie powietrza w pomieszczeniach wyróżnia się urządzenia grzewcze, materiały budowlane i wykończeniowe, środki czystości, zwierzęta domowe, dym tytoniowy, zanieczyszczenie powietrza zewnętrznego i niewydolną lub zanieczyszczoną wentylację [8,12–14].

Pojęcie zanieczyszczenia powietrza jest znane w Unii Europejskiej już od drugiej połowy XX wieku [15]. Od lat osiemdziesiątych Unia Europejska prowadzi politykę ukierunkowaną na poprawianie jakości powietrza, wprowadzając szereg przepisów i dyrektyw mających na celu ograniczenie emisji szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery. Obecnie wdrażany jest plan „zero zanieczyszczeń” zakładający na rok 2030 poprawę jakości powietrza i zmniejszenie ilości przedwczesnych zgonów o 55% w porównaniu z danymi na rok 2005. Jego podstawą jest dyrektywa NEC (*National Emission Reduction Commitments Directive*) opisująca zobowiązania państw członkowskich Unii Europejskiej w kwestii redukcji emisji pięciu głównych zanieczyszczeń powietrza: drobnego pyłu zawieszonego (PM<sub>2,5</sub>), tlenków azotu (NO<sub>x</sub>), dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>), niemetanowych lotnych związków organicznych (*Non – Methane Volatile Organic Compounds – NMVOC*) oraz amoniaku (NH<sub>3</sub>) [16]. Wiele krajów walczy z problemem zanieczyszczania powietrza zamieniając energię z paliw kopalnych na energię z alternatywnych źródeł takich jak energia wody, energia słoneczna, energia wiatrowa lub energia jądrowa. Dodatkowo, w wielu gałęziach przemysłu dochodzi do wymiany urządzeń generujących duże nakłady zanieczyszczeń

m.in. silników lub turbin na urządzenia spełniające standardy niskoemisyjne [17]. Kolejnym sposobem na walkę z pogarszającą się jakością powietrza jest modernizacja transportu drogowego poprzez poprawę transportu publicznego, zapewnienie zrównoważonych usług transportowych oraz rozbudowę infrastruktury rowerowej [18].

Jednym z kryteriów klasyfikacji zanieczyszczeń powietrza jest ich pochodzenie. Wyróżnia się zanieczyszczenia pierwotne, czyli emitowane bezpośrednio ze źródeł zanieczyszczeń. Tę grupę stanowią m.in.: tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ), tlenek węgla (CO), węglowodory, tlenki siarki ( $\text{SO}_x$ ) oraz pył zawieszony ( $\text{PM}_{2,5}$ ). Natomiast do drugiej grupy należą zanieczyszczenia wtórne, powstające podczas reakcji chemicznych zanieczyszczeń pierwotnych. Przykładem jest ozon [19].

Emisje tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) do atmosfery powstają głównie podczas spalania paliw kopalnych w procesach przemysłowych, w energetyce i transporcie [20]. Tlenki azotu występują w większości w postaci tlenku azotu (II) (NO), w niewielkich ilościach w formie tlenku azotu (IV) ( $\text{NO}_2$ ) oraz tlenku azotu (I) ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [21].  $\text{NO}_x$  działają niekorzystnie na środowisko przyczyniając się do powstawania kwaśnych deszczy niszczących ekosystemy wodne i materiały budowlane. Szkodzą również ludzkiemu zdrowiu poprzez rozwój chorób układu oddechowego, w tym astmy i doprowadzając do uszkodzeń płuc [22].

Dwutlenek siarki ( $\text{SO}_2$ ) jest generowany głównie przez przemysł chemiczny, procesy rafinacji ropy naftowej oraz spalanie paliw kopalnych [23,24]. Określany jest jako gaz korozyjny. Atmosferyczny  $\text{SO}_2$  wchodzi w reakcję z parą wodną prowadząc do powstania kwaśnych deszczy, działających szkodliwie na ekosystemy i budynki [25]. Uznaje się, że nawet krótki czas ekspozycji na działanie tego gazu podrażnia układ oddechowy i utrudnia oddychanie [20].

Zanieczyszczenie powietrza amoniakiem ( $\text{NH}_3$ ) jest wynikiem działania czynników naturalnych oraz antropogenicznych [1]. Aż 90% całkowitej emisji  $\text{NH}_3$  na terenie Unii Europejskiej pochodzi z sektora rolnego, z czego 60% jest związane z hodowlą zwierząt [26]. W przypadku kontaktu z powietrzem o wysokiej zawartości amoniaku dochodzi do rozwoju chorób układu oddechowego, takich jak astma i przewlekłe zapalenie oskrzeli [27,28]. Amoniak wpływa na stopień zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym poprzez tworzenie aerozoli organicznych i nieorganicznych głównie w postaci  $\text{PM}_{2,5}$  i  $\text{PM}_{1,0}$  [29]. Dodatkowo emisja amoniaku ma negatywny wpływ na środowisko, ponieważ prowadzi do eutrofizacji wód i zakwaszenia gleb [26].

Niemetanowe lotne związki organiczne są gazami kancerogennymi, toksycznymi i niebezpiecznymi dla ludzkiego życia [24,30]. Do tej grupy należą lotne związki organiczne,

z wyjątkiem metanu, o temperaturze wrzenia mieszczącej się w przedziale 50-260 °C w temperaturze pokojowej oraz ciśnieniu parowania wyższym niż 133,32 kPa [31]. Alkohole, alkany, aldehydy, ketony, związki aromatyczne, halogenopochodne węglowodorów stanowią przykłady NMVOC [32]. Emisje niemetanowych lotnych związków organicznych przyczyniają się m.in do powstawania smogu fotochemicznego i uszkadzają warstwę ozonu. Do głównych źródeł zanieczyszczeń NMVOC należą sektor przemysłowy a w szczególności przemysł petrochemiczny oraz branża lakiernicza. Duże ilości zanieczyszczeń pochodzą również z transportu, rolnictwa i codziennej działalności człowieka [33]. NMVOC są jedną z głównych przyczyn problemu zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniach, poprzez wydzielanie się ich oparów ze środków czyszczących czy materiałów budowlanych takich jak materiały izolacyjne, farby i lakiery [12]. NMVOC powodują problemy zdrowotne w wyniku długotrwałego narażenia na ich działanie, w tym mogą przyczyniać się do podrażnień skóry, drgawek, uszkodzeń mózgu, wątroby lub nerek [34,35].

Pył zawieszony stanowi mieszaninę cząstek występujących w fazie ciekłej lub stałej, które mogą być zawieszone w atmosferze [36]. Część z nich jest widocznych gołym okiem np. drobinki sadzy, brudu, kurzu czy kropelki cieczy. Można też wyróżnić cząstki pyłu o średnicy mniejszej niż 10 mm ( $PM_{10}$ ) lub cząstki drobne o średnicy mniejszej niż 2,5 mm ( $PM_{2,5}$ ). Źródłem zanieczyszczeń pyłu zawieszonego są przede wszystkim spaliny samochodowe, elektrownie i obiekty przemysłowe [37].  $PM_{2,5}$  powstaje również jako produkt reakcji utleniania takich prekursorów jak  $SO_2$ ,  $NO_x$  oraz lotnych związków organicznych (*Volatile Organic Compounds* – VOCs) [38]. Stanowi szczególnie duże zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, ponieważ ze względu na mały rozmiar cząstek może łatwo przenikać do dróg oddechowych docierając bezpośrednio do pęcherzyków płucnych [12]. Długotrwałe narażenie na wysoki poziom pyłu zawieszonego w powietrzu może prowadzić do zarówno niewielkich problemów zdrowotnych takich jak podrażnienie oczu, gardła, nosa i oskrzeli lub znacznie poważniejszych, m.in. astmy, zwłóknień płuc i nowotworu płuc [10].

Ozon ( $O_3$ ), sklasyfikowany jako zanieczyszczenie wtórne, powstaje w reakcji utleniania lotnych związków organicznych w obecności  $NO_x$  [39]. Ozon stanowi główną część składową smogu fotochemicznego. Występuje w postaci bezwonnego, bezbarwnego gazu [19]. Wysoki poziom ozonu w powietrzu może skutkować rozwojem chorób układu sercowo-naczyniowego oraz oddechowego, zwłaszcza astmy [40].

Metan (CH<sub>4</sub>) należy do grupy gazów cieplarnianych wpływających na zmianę klimatu i globalne ocieplenie. Dodatkowo może przyczyniać się do powstawania ozonu. Działalność człowieka jest źródłem aż 60% całkowitej emisji metanu, z czego 1/3 zanieczyszczeń jest wynikiem działalności sektora energetycznego [16]. Oprócz czynników antropogenicznych, metan powstaje również na skutek czynników naturalnych m.in. podczas beztlenowej degradacji materii organicznej w odpadach, na terenach podmokłych, bagnach i w lasach [1].

Drugim głównym gazem cieplarnianym jest dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>), generowany głównie podczas spalania paliw kopalnych w elektrowniach ciepłych, przemyśle chemicznym, cementowym i stalowym [41,42].

Jako zanieczyszczenia powietrza wymieniane są również zanieczyszczenia biologiczne, które unoszą się powietrzem i są określane jako bioarezole. Do tej grupy należą m.in. bakterie, wirusy, organizmy jednokomórkowe, endotoksyny, mykotoksyny, grzyby, glony [43,44]. Źródłem ich obecności w powietrzu są przede wszystkim zwierzęta domowe, rośliny, czy materiały budowlane [45]. Dodatkowo, również i sam człowiek przyczynia się do wzrostu ilości bioarezoli w powietrzu poprzez przykładowo – kichanie, kaszel, mówienie, mycie się. Część mikroorganizmów dostaje się też do pomieszczeń przez wentylację [46]. Natomiast stężenie tych zanieczyszczeń jest związane z warunkami panującymi w pomieszczeniach, takimi jak rodzaj i skuteczność zastosowanej wentylacji, temperatura oraz poziom wilgotności względnej [45]. Systemy klimatyzacyjne, wentylatory, nawilżacze powietrza są siedliskiem grzybów (np. *Aspergillus*, *Penicilium*), bakterii (*Legionella pneumophilla*, *Streptococcus pneumoniae*, *Bacillus spp.*) [47]. Ponadto urządzenia te są uznawane za główne źródła rozprzestrzeniania się mikroorganizmów w budynkach. Wysokie stężenia bioarezoli w powietrzu są przyczyną alergii, chorób układu oddechowego, chorób zakaźnych, ostrej toksyczności lub nowotworów [44,48–50].

## **1.2 Metody oczyszczania powietrza zewnętrznego z zanieczyszczeń lotnych**

W celu poprawy jakości powietrza opracowano i wprowadzono technologie mające na celu kontrolę zanieczyszczenia powietrza [51]. Ze względu na zasady, na których się opierają te technologie, dzielą się one na 3 kategorie. Pierwsza z nich dotyczy tzw. metod prewencyjnych skupiających się na ograniczeniu emisji szkodliwych zanieczyszczeń na początku procesu produkcyjnego. Do tej grupy należy zgazowanie węgla, hydroodsiarczanie lub wybór paliw alternatywnych o niskiej zawartości azotu np. sprężonego gazu ziemnego. Pozostałe kategorie opierają się na działaniach w odniesieniu do istniejących zanieczyszczeń. Drugą grupę metod stanowią procesy

destrukcyjne, w czasie których na drodze przemian chemicznych lub reakcji rozkładu zanieczyszczenia są przekształcane w mniej szkodliwe lub nieszkodliwe związki przed ich emisją do atmosfery. Przykładami takich metod są odsiarczanie, procesy redukcji, utleniania i biofiltracji spalin. Ostatnią grupę metod oczyszczania powietrza stanowią technologie oparte na procesach odzysku lotnych zanieczyszczeń m.in. adsorpcja, absorpcja, separacja na membranach i kondensacja [52].

### **1.3 Metody oczyszczania powietrza w pomieszczeniach z zanieczyszczeń lotnych**

Wyróżnia się trzy podstawowe metody zmniejszenia zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniach. Pierwszą z nich jest eliminacja poszczególnych źródeł zanieczyszczeń, osiągnięta m.in. przez zastosowanie alternatywnych materiałów budowlanych, które nie emitują szkodliwych gazów, wprowadzenie zakazu palenia papierosów w budynkach lub wyregulowanie urządzeń spalających paliwa w taki sposób, żeby generowały jak najmniejszą ilość zanieczyszczeń [53]. Druga metoda dotyczy zastosowania wentylacji, natomiast trzecia zakłada wykorzystanie oczyszczaczy powietrza, co obejmuje użycie zarówno zwykłych filtrów powietrza, jak i zaawansowanych, wielofunkcyjnych systemów oczyszczania powietrza [43,53]. Wspomniane techniki często łączą się ze sobą, w celu zapewnienia odpowiedniej jakości powietrza w pomieszczeniach [10,14,54,55]. Istnieją dwie podstawowe kategorie oczyszczaczy powietrza: przenośne oczyszczacze powietrza lub filtry powietrza stosowane w systemach HVAC (*Heating, Ventilation, Air Conditioning*) [56]. W ramach obydwu wspomnianych kategorii stosuje się jedną lub więcej technologii oczyszczania powietrza, w zależności od tego, do jakich celów urządzenie ma być przeznaczone [53]. Jako podstawowe techniki oczyszczania powietrza w pomieszczeniach wymienia się filtrację mechaniczną, filtrację elektrostatyczną, fotolizę UV, adsorpcję, utlenianie fotokatalityczne i technologię plazmową [10,12,43,57].

Zarówno technologia mechanicznej, jak i elektrostatycznej filtracji ma zastosowanie do usuwania cząstek stałych [43]. Niemniej jednak, najczęściej wykorzystywana do tego celu jest filtracja mechaniczna, która opiera się na przepływie powietrza przez włóknisty materiał mający za zadanie zatrzymanie zanieczyszczeń [10]. Najbardziej znanym typem filtra wykorzystującym tą technikę są filtry HEPA (*High Efficiency Particulate Air Filter*), czyli wysokosprawne filtry powietrza o co najmniej 99,97% skuteczności usuwania cząstek stałych o wielkości równej lub większej niż 0,3  $\mu\text{m}$  [14,58–60]. Wśród zanieczyszczeń usuwanych przez te systemy znajdują się cząsteczki smogu, dymu, bakterie i wirusy. Filtry HEPA usuwają zanieczyszczenia biologiczne z powietrza w pomieszczeniach, jednak ich

nie neutralizują, co może prowadzić do ich dalszego rozmnażania w urządzeniach oczyszczania powietrza i stanowić zagrożenia dla zdrowia ludzi [61]. Technologia filtracji elektrostatycznej wymaga większych nakładów finansowych niż filtracja mechaniczna i opiera się na usuwaniu cząstek zanieczyszczeń, dzięki wykorzystaniu pola elektrostatycznego [10,62]. Wśród urządzeń wykorzystujących tę technikę wyróżnia się dwa typy filtrów: oczyszczacze elektrostatyczne, które jonizują cząsteczki zanieczyszczeń i generatory jonów/jonizatory rozpraszające w powietrzu jony przylączające się do cząsteczek. Wadą tych układów jest generowanie szkodliwych produktów ubocznych podczas procesu filtracji powietrza tj. ozon lub VOCs. Filtry UV bazują na promieniowaniu ultrafioletowym i są dedykowane do trwałego usuwania zanieczyszczeń biologicznych oraz VOCs. Pozostałe technologie oczyszczania powietrza, tj. adsorpcja, fotokatalityczne utlenianie oraz technologia plazmowa, usuwają gazy lub przekształcają je w mniej szkodliwe substancje na drodze procesów fizycznych i chemicznych [10,43,53]. W technologii utleniania fotokatalitycznego zanieczyszczenia ulegają degradacji i mineralizacji poprzez wykorzystanie katalitycznego semikonduktora oraz źródła promieniowania w obecności tlenu [43]. Najczęściej w roli katalizatora występuje dwutlenek tytanu ( $TiO_2$ ), jako najbardziej skuteczny katalizator, wyróżniający się na tle innych także ze względu na niski koszt, biokompatybilność i nietoksyczność [10]. Plazmowe oczyszczacze powietrza wykorzystują technologię plazmową, czyli chmurę wysoce zjonizowanego gazu składającego się z elektronów, jonów dodatnich i neutralnych cząstek do błyskawicznego usuwania zanieczyszczeń biologicznych oraz przekształcenia VOCs w mniej szkodliwe substancje takie, jak np. woda [43,60].

Filtry adsorpcyjne bazujące na procesie adsorpcji są najczęściej stosowane do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych i nieprzyjemnych zapachów. Do ich głównych zalet zalicza się wysoką efektywność oczyszczania powietrza oraz niski koszt. Dodatkowo adsorbenty mogą być wykorzystywane wielokrotnie, ponieważ ulegają procesom regeneracji na drodze desorpcji termicznej lub próżniowej [63–67].

Ze względu na charakter oddziaływań pomiędzy adsorbatami a adsorbentami, wyróżnia się adsorpcję fizyczną i chemiczną [68,69]. Przebieg adsorpcji fizycznej jest związany ze słabymi siłami międzycząsteczkowymi tj. oddziaływania van der Waalsa, dipol-dipol, elektrostatyczne, hydrofobowe czy mostki wodorowe, w wyniku których dochodzi do formowania wielowarstwy adsorbentu na powierzchni adsorbentu [57,68,70]. Adsorpcja fizyczna jest procesem odwracalnym, nieselektywnym, może zachodzić w niskich temperaturach i nie wymaga energii aktywacji [71]. Natomiast w trakcie chemisorpcji

na skutek reakcji chemicznej pomiędzy adsorbatem a powierzchnią adsorbentu powstają nowe wiązania chemiczne [68,72]. Proces adsorpcji chemicznej jest procesem jednowarstwowym, selektywnym i praktycznie nieodwracalnym, ze względu na silne oddziaływania chemiczne [71].

Oczyszczacze powietrza pomagają w redukcji zanieczyszczenia powietrza, niemniej jednak trzeba pamiętać, że znajdujące się w nich filtry nie eliminują wszystkich zanieczyszczeń. Poszczególne filtry powietrza są dedykowane do usuwania cząstek stałych albo gazów, albo mikroorganizmów. Z tego względu często urządzenia do oczyszczania powietrza są wyposażone w więcej niż jeden rodzaj filtra [73]. Komercyjnie dostępne komercyjnie przenośne oczyszczacze powietrza składają się zwykle z filtra wstępnego, filtra węglowego, filtra antybakteryjnego oraz filtra HEPA [14].

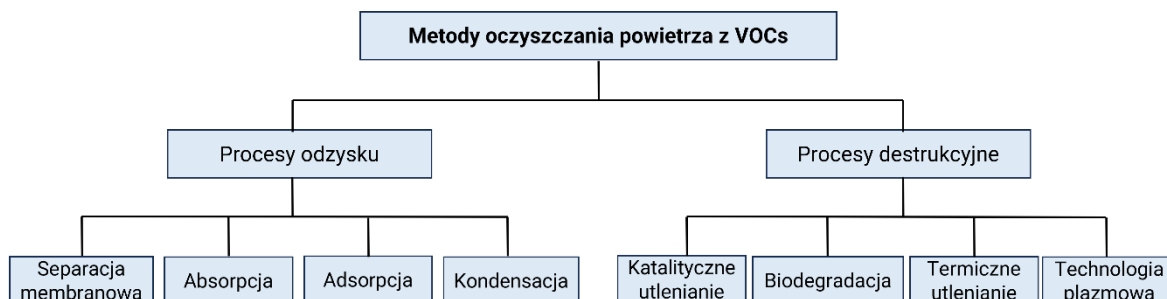
#### **1.4 Metody oczyszczania powietrza w pomieszczeniach z zanieczyszczeń biologicznych**

Usuwanie zanieczyszczeń biologicznych z pomieszczeń jest kluczowe do zapewnienia dobrej jakości powietrza. Najczęściej stosowane do oczyszczania powietrza filtry włókniste bazujące na filtracji mechanicznej wychwytyują mikroorganizmy zawieszony w powietrzu, jednak zatrzymują je w swojej strukturze, nie eliminując ich. Nagromadzone w filtrach zanieczyszczenia mikrobiologiczne mogą się dalej namnażać, stwarzając jeszcze większe zagrożenie dla ludzkiego zdrowia [48,61,74]. Z tego względu konieczne jest regularne czyszczenie przenośnych oczyszczaczy powietrza i systemów klimatyzacyjnych [75]. Ponadto dodanie powłok antybakteryjnych na powierzchni filtrów, mogłoby również pozytywnie wpłynąć na jakość powietrza [47]. Kolejnym istotnym działaniem ograniczającym rozwój mikroorganizmów w pomieszczeniach jest utrzymywanie w nich optymalnego poziomu wilgotności, nieprzekraczającego 50% oraz zapewnienie poprawnie działającej wentylacji [75,76].

Doposażenie systemów oczyszczania powietrza w filtry usuwające mikroorganizmy tj. filtry UV, filtry fotokatalityczne, oczyszczacze elektrostatyczne oraz oczyszczacze plazmowe stanowi jedną z głównych strategii eliminacji zanieczyszczeń biologicznych [46,60,77]. Możliwe jest również użycie tzw. filtrów antybakteryjnych, w których mediach filtracyjnych zastosowano substancje o działaniu bakteriobójczym [78]. Przykładami takich czynników są nanocząstki srebra [79], miedzi [80], tlenku cynku [81,82] i triklosan [83].

## 1.5 Metody oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych

Do ograniczenia zanieczyszczenia powietrza lotnymi związkami organicznymi, co stanowi jeden z głównych celów niniejszej pracy najczęściej wykorzystuje się procesy destrukcyjne oraz procesy odzysku lotnych zanieczyszczeń (Rysunek 2).



Rysunek 2. Metody oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych (VOCs) [84].

Metoda adsorpcji jest jedną z najbardziej obiecujących technik redukcji emisji lotnych związków organicznych spośród szeregu stosowanych technologii. Do najczęściej wymienianych w literaturze adsorbentów VOCs należą węgle aktywne, aktywowane włókna węglowe, biowęgiel, nanorurki węglowe, grafen, zeolity, szkieletowe struktury metaliczno-organiczne, polimery oraz materiały ilaste.

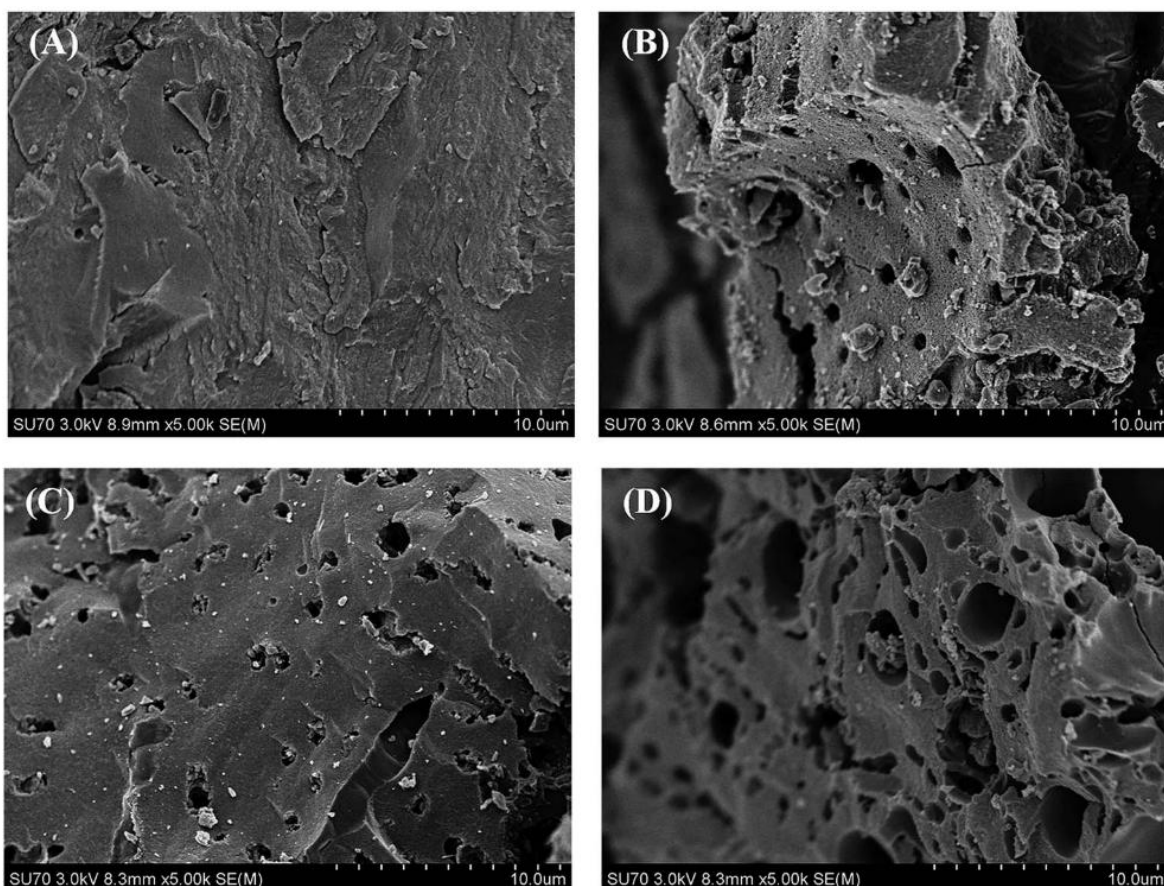
### 1.5.1 Węgłe aktywne

Najpopularniejszym adsorbentem VOCs jest węgiel aktywny (*Activated Carbon* – AC). Powstaje on w procesach karbonizacji i aktywacji materiałów bogatych w węgiel, takich jak węgiel brunatny, torf, drewno, łupiny orzechów i inne odpady organiczne [34]. Etap aktywacji w kluczowy sposób zwiększa powierzchnię właściwą oraz wprowadza na jego powierzchnię grupy funkcyjne. Wyróżnia się aktywację fizyczną i chemiczną. Aktywacja fizyczna polega na wygrzewaniu skarbonizowanego materiału w wysokiej temperaturze w obecności czynnika zgazowującego, np. pary wodnej, powietrza lub dwutlenku węgla. Ta metoda jest przede wszystkim wykorzystywana do produkcji granulowanego węgla aktywnego (*Granular Activated Carbon* – GAC). Natomiast aktywacja chemiczna jest metodą wytwarzania węgla aktywnych, w której prekursor reaguje z czynnikiem aktywującym charakteryzującym się działaniem korozyjnym lub odwadniającym. Do najpowszechniej stosowanych czynników aktywujących zalicza się silne kwasy i zasady, np. NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i ZnCl<sub>2</sub>. Po procesie aktywacji chemicznej konieczne jest wymywanie aktywatora z uzyskanego węgla aktywnego [85]. Jako alternatywne metody otrzymywania węgla aktywnego podaje się reakcje prowadzone w promieniowaniu

mikrofalowym oraz modyfikację powierzchni materiału poprzez jej utlenianie i redukcję [86].

Węgiel aktywny charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą sięgającą nawet  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , objętością porów wynoszącą  $0,41\text{--}1,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , strukturą porowatą oraz zdolnością do regeneracji i ponownego wykorzystania w kolejnych cyklach adsorpcji [63,85,87,88].

Yu wraz z zespołem [89] otrzymali serię węgli aktywnych na bazie łupin kokosa. W celu oceny wpływu obecności poszczególnych grup funkcyjnych oraz struktury porów na właściwości adsorpcyjne materiałów, surowiec traktowano 30-procentowym roztworem  $\text{HNO}_3$  w temperaturze  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  w czasie 2 godzin (AC-N), 30-procentowym roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  w temperaturze  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  w czasie 2 godzin (AC-O) lub wygrzewano w temperaturze  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  w atmosferze azotu przez 2 godziny (AC-T) (Rysunek 3).



Rysunek 3. Zdjęcia SEM próbek: A – niemodyfikowany węgiel aktywny, B - AC-N, C - AC-O, D - AC-T [89].

Zmodyfikowane próbki wykazały zwiększoną pojemność adsorpcyjną względem acetonu w porównaniu z próbką referencyjną, tj. niemodyfikowanym węglem aktywnym, którego pojemność adsorpcyjna wyniosła  $196 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Najwyższą pojemność adsorpcyjną

odnotowano dla próbki AC-N – 318 mg·g<sup>-1</sup>. Nieco niższe wartości uzyskano dla próbki wygrzewanej w wyższej temperaturze (AC-T) – 252 mg·g<sup>-1</sup> oraz dla próbki modyfikowanej H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AC-O) – 242 mg·g<sup>-1</sup>. Stwierdzono, że kluczowym parametrem wpływającym na właściwości adsorpcyjne badanych materiałów względem acetonu jest ilość mikroporów. Próbką AC-T, pomimo największej powierzchni właściwej, ale mniejszej niż dla AC-N powierzchni mikroporów nie usuwała najbardziej efektywnie zanieczyszczeń. Dodatkowo, stwierdzono, że wzrastająca ilość grup karboksylowych określona za pomocą miareczkowania Boehma na powierzchni ACs może wpływać pozytywnie na adsorpcję acetonu.

Węgłe aktywne domieszkowane MgO były przedmiotem badań zespołu Zhou i wsp. [90]. Materiały otrzymano stosując octan magnezu w procesie samoorganizowania indukowanego odparowaniem (*Evaporation-Induced Self-Assembly – EISA*). Uzyskane węgle aktywne różniły się zawartością MgO, która wynosiła 5% (AC-MgO-5%), 10% (AC-MgO-10%), 20% (AC-MgO-20%) oraz 30% (AC-MgO-30%). Najwyższa wartość pojemności adsorpcyjnej wyniosła 433 mg·g<sup>-1</sup> dla próbki o 10-procentowej zawartości MgO (AC-MgO-10%). Modyfikacja powierzchni węgla większą ilością MgO doprowadziła do zmniejszenia mikroporowatości próbek i w rezultacie do obniżenia ich właściwości adsorpcyjnych.

Hou i wsp. [91] wykorzystali łupiny kokosa jako surowiec do produkcji węgla aktywnych (AC). Materiały dodatkowo zmodyfikowano poprzez wprowadzenie do ich struktury roztworów amoniaku o stężeniu: 5% oraz 10% lub roztworów glicyny o stężeniu: 2%, 5%, 7% oraz 10% jako niepolarnego aminokwasu. Po impregnacji, w przypadku obydwu zastosowanych modyfikacji, próbki były podgrzewane w łaźni olejowej w 80 °C przez 12 godzin. Obróbka chemiczna z użyciem glicyny spowodowała przyłączenie łańcuchów peptydowych na powierzchni AC, co miało bezpośrednie przełożenie na zmniejszenie jej polarności. Natomiast zastosowanie amoniaku w większym stopniu wpłynęło na zwiększenie porowatości struktury węgla aktywnych. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki połączono obydwie metody i zsyntezowano kompozyt na bazie węgla aktywnych/glicyny/amoniaku. Otrzymany materiał wykazał najwyższą pojemność adsorpcyjną względem toluenu, która wyniosła 415,62 mg·g<sup>-1</sup>.

Węgłe aktywne są szeroko stosowanymi adsorbentami do wychwytywania lotnych związków organicznych. Ich właściwości adsorpcyjne w zależą od ich powierzchni właściwej oraz rozkładu wielkości porów. Jednakże wciąż te materiały wykazują kilka wad,

które utrudniają ich zastosowanie w skali przemysłowej, takich jak wysoka palność, higroskopijność oraz blokowanie porów [63].

### 1.5.2 Aktywowane włókna węglowe

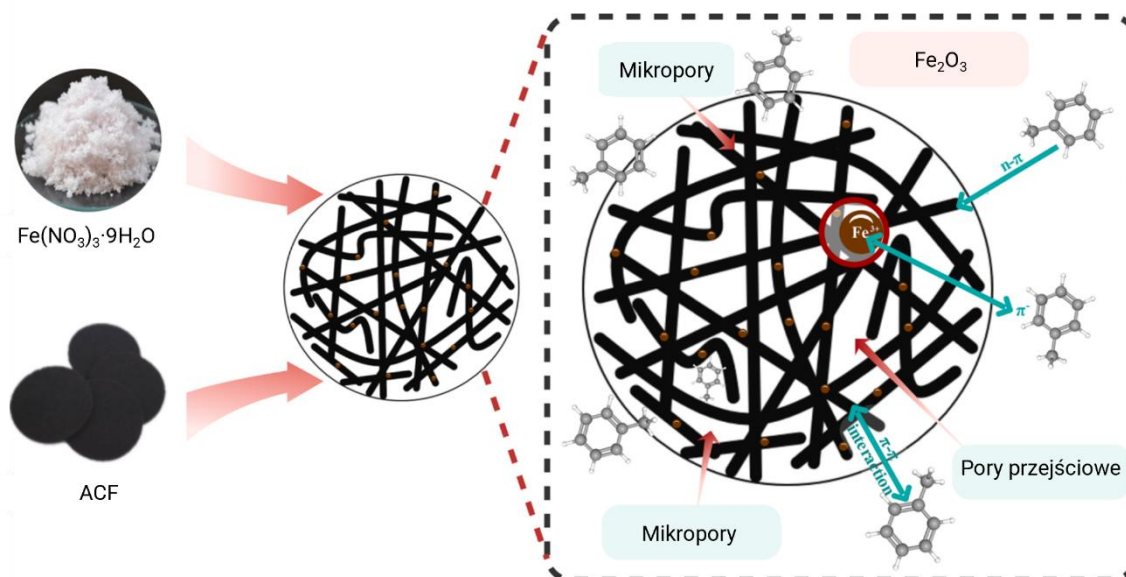
Nową grupę materiałów węglowych stanowią aktywowane włókna węglowe (*Activated Carbon Fiber* – ACF), odkryte w latach sześćdziesiątych XX wieku, otrzymane w wyniku karbonizacji oraz aktywacji włókien organicznych takich jak m.in. włókna celulozy, poliakrylonitrylu czy żywic fenolowych [86]. Materiały te mogą występować m.in. w postaci przędzy, nici, filców oraz tkanin [92]. Posiadają dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, sięgającą powyżej  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz charakteryzują się wąskim rozkładem wielkości porów i zdolnością do regeneracji [55,93,94]. Ponadto ze względu na swoją włóknistą strukturę, nie wykazują ograniczeń charakterystycznych dla AC stosowanego jako złoża adsorpcyjne, związanych ze spadkami ciśnienia oraz ograniczeniem transferu masy [93].

Meng i wsp. [93] wykorzystali ligninę do otrzymania włókien węglowych metodą elektroprzędzenia, przeznaczonych do zastosowania jako adsorbenty VOCs. Okazało się, że głównym czynnikiem warunkującym właściwości adsorpcyjne materiałów była polarność adsorbatów. Najwyższą pojemność adsorpcyjną zaobserwowano wobec toluenu ( $169,41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), nieco mniejsze wartości uzyskano w przypadku adsorpcji acetonu ( $105,48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz metanolu ( $133,06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Stwierdzono, że proces adsorpcji polarnych przedstawicieli VOCs, tj. acetonu i metanolu zachodzi na drodze adsorpcji fizycznej poprzez oddziaływania van der Waalsa. Natomiast mechanizm adsorpcji toluenu jest kontrolowany na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji a obecne na powierzchni materiału grupy laktonowe sprzyjają adsorpcji par tego gazu.

Liu i wsp. [95] testowali aktywowane włókna węglowe pod kątem ich wykorzystania w procesie adsorpcji izobutanu. Pomiary powierzchni właściwej materiałów wykazały obecność mikroporów o średnicy 0,61-0,69 nm oraz skuteczność ponad 99% w usuwaniu izobutanu.

Wu wraz z zespołem [96] modyfikowali aktywowane włókna węglowe pod kątem ich zastosowania jako adsorbenty toluenu. Jako metodę modyfikacji zastosowali wspomaganą ultradźwiękami impregnację przy użyciu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a następnie kalcynację w atmosferze beztlenowej. Najwyższą pojemność adsorpcyjną względem toluenu w wysokości  $218 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  uzyskano dla próbki zawierającej 3% żelaza i kalcynowanej w  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zastosowana modyfikacja pozwoliła na poprawę właściwości adsorpcyjnych

materiału w porównaniu do materiału niemodyfikowanego o 24%. Na skutek domieszkowania żelazem, mechanizm adsorpcji dla nowych materiałów jest związany z oddziaływaniami powierzchniowymi typu n- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  oraz wypełnianiem porów (Rysunek 4). Dodatkowo wprowadzenie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do struktury włókien węglowych przyczyniło się do powstania nowych centrów adsorpcji.



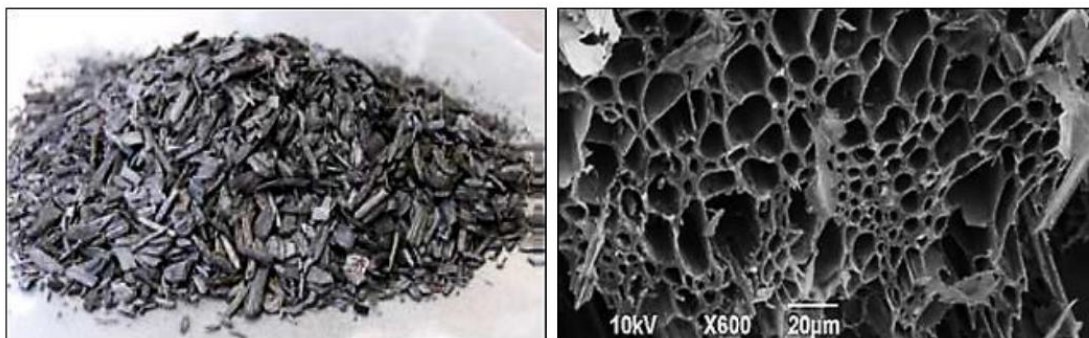
Rysunek 4. Mechanizm adsorpcji na modyfikowanych aktywowanych włóknach węglowych otrzymanych przez Wu i wsp. [96].

Hydrofobowy charakter aktywowanych włókien węglowych sprzyja adsorpcji niepolarnych lub lekko polarnych gazów, natomiast wprowadzenie grup funkcyjnych zawierających tlen zwiększa powinowactwo ACFs do polarnych adsorbatów. Niemniej jednak wysokie koszty produkcji tego typu materiałów wpływają na ich ograniczone użycie w skali przemysłowej [63].

### 1.5.3 Biowęgiel

Biowęgiel należy do grupy materiałów węglowych (Rysunek 5) [97]. Powstaje w procesie powolnej pirolizy biomasy w temperaturze poniżej 900 °C prowadzonej w atmosferze beztlenowej [98,99]. Jako surowce do otrzymywania biowęgla wykorzystywana jest szeroka gama materiałów, w tym odpady rolnicze pochodzenia organicznego (np. odpady zielone, obornik zwierzęcy), pozostałości leśne, uprawy bioenergetyczne, osady ściekowe i odpady kuchenne [100]. Biowęgiel charakteryzuje się rozwiniętą strukturą porowatą oraz obecnością różnych grup funkcyjnych na powierzchni, takich jak grupa hydroksylowa, fenolowa i karboksylowa [101]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi jego powierzchnia właściwa może sięgać ok. 200  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

[102]. Wytwarzanie biowęgla jest niskokosztowe a surowce do ich produkcji są łatwo dostępne [103,104].



Rysunek 5. Przykładowy obraz makroskopowy i mikrofotografia biowęgla [100].

Khan i inni [105] oceniali różne biowęgla pod kątem ich zastosowania jako adsorbenty benzenu. Do badań wykorzystano m.in. biowęgiel pochodzący z odpadów papierniczych posiadający właściwości magnetyczne; kompozyty biowęgla pochodzące z odpadów papierniczych z nanorurkami węglowymi; biowęgiel otrzymany w wyniku konwersji termicznej biomasy różnego pochodzenia: roślinnej, odpadów zwierzęcych, algowej; węgle aktywne otrzymane z różnych biowęgla za pomocą KOH. Najwyższą wartość pojemności adsorpcyjnej względem benzenu, wynoszącą  $144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  uzyskano dla biowęgla produkowanego z odpadów zwierzęcych poddanego aktywacji KOH przez 2 godziny. Aktywacja chemiczna biowęgla przyczyniła się do rozwinięcia powierzchni właściwej z  $228 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $1397 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Wyniki badań wskazują, że biowęgiel jest dobrym prekursorem materiałów sorpcyjnych. Biowęgla aktywowane KOH mogą stanowić obiecujący materiał do zastosowań w zakresie poprawy jakości powietrza, gdyż sorbent ten wykazuje silne właściwości sorpcyjne zarówno w obszarach niskiego, jak i wysokiego ciśnienia. Seria biowęgla otrzymanych w procesie pirolizy drewna hikorowego była poddana testom adsorpcji względem różnych VOCs, tj. etanolu, acetonu, chloroformu, toluenu i cykloheksanu przez Xiang i wsp. [105]. Do wytwarzania materiałów węglowych zastosowano różne temperatury pirolizy, tj.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  a następnie próbki zmielono w młynie kulowym. Każdy z otrzymanych materiałów wykazał zwiększone właściwości adsorpcyjne względem wszystkich testowanych VOCs w porównaniu do próbek niezmielonych. Mielenie próbek w znaczący sposób wpłynęło na strukturę materiałów – odnotowano wzrost powierzchni właściwej, hydrofilowości oraz polarności, podczas gdy średni rozmiar porów uległ zmniejszeniu. Najwyższą pojemność adsorpcyjną wynoszącą  $103,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  zmierzono podczas pomiaru adsorpcji acetonu dla próbki poddanej

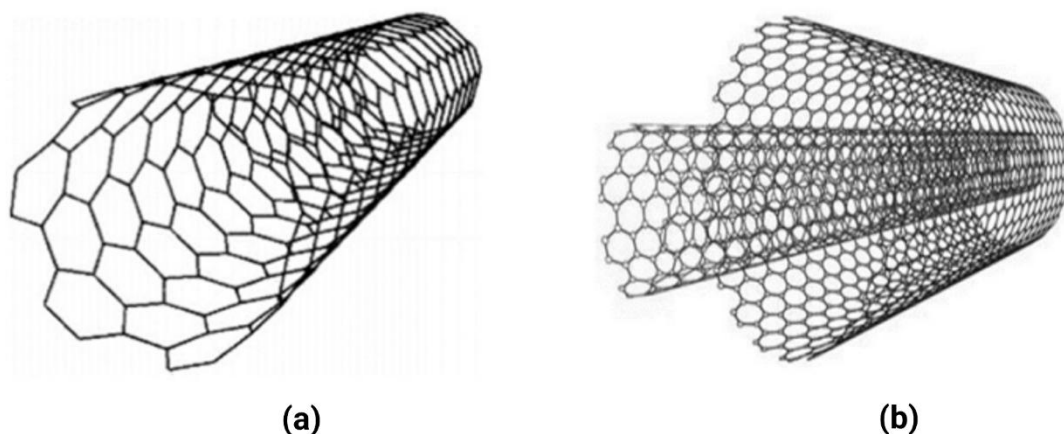
pirolizie w 450 °C. Mechanizm adsorpcji VOCs na zmielonych biowęglach jest związany z adsorpcją powierzchniową oraz mechanizmami podziału.

Kumar i wsp. [103] wybrali miodłę indyjską, trzcinę cukrową oraz bambus do produkcji nieaktywowanych biowęgla. Proces powolnej pirolizy prowadzono w temperaturach: 350 °C, 450 °C oraz 550 °C. Otrzymane materiały testowano w roli adsorbentów benzenu, toluenu, ksylenu, tetrachlorometanu, trichlorometanu oraz chlorometanu. Badania wykazały, że wszystkie biowęgla adsorbują VOC, a wartości pojemności adsorpcyjnej wyniosły odpowiednio: 1,9-54,6 mg·g<sup>-1</sup> dla benzenu; 13,8-65,5 mg·g<sup>-1</sup> dla toluenu; 1,5-60,2 mg·g<sup>-1</sup> dla ksylenu; 9,30–40,99 mg·g<sup>-1</sup> tetrachlorometanu; 9,62-30,81 mg·g<sup>-1</sup> dla trichlorometanu oraz 9,35-39,61 mg·g<sup>-1</sup> dla chlorometanu. Najwyższą efektywnością adsorpcyjną charakteryzowały się próbki otrzymane z miodły indyjskiej. Ponadto, stwierdzono, że głównymi czynnikami wpływającymi na przebieg adsorpcji są powierzchnia właściwa materiałów, temperatura procesu pirolizy oraz rodzaj zastosowanego surowca.

Biowęgiel wykazuje potencjał jako adsorbent do usuwania lotnych związków organicznych z fazy gazowej. Dodatkowo jest łatwo dostępny a jego produkcja cechuje się niskim kosztem i niskim zużyciem energii. Niestety charakteryzują go wady typowe dla węgla aktywnego takie jak zatykanie porów, higroskopijność i palność. Ponadto w trakcie produkcji biowęgla może dochodzić do emisji VOCs do atmosfery [63].

#### 1.5.4 Nanorurki węglowe

W 1991 roku Iijima po raz pierwszy opisał nanorurki węglowe (*Carbon Nanotubes* – CNTs), które składają się ze zwiniętych arkuszy grafenu (jednowarstwowych atomów węgla), w których atomy węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> są zlokalizowane w wierzchołkach sześciokąta [106–108]. Ze względu na liczbę arkuszy grafenowych nanorurki dzieli się na dwie grupy: jednościenne nanorurki węglowe (*Single-Walled Carbon nanotubes* – SWCNT) w przypadku jednej płaszczyzny grafitowej oraz wielościenne nanorurki węglowe (*Multi-Walled Carbon Nanotubes* – MWCNT), gdy struktura materiału jest złożona z wielu współosiowo zwiniętych płaszczyzn (Rysunek 6) [106,109,110]. Dodatkowo jednościenne nanorurki węglowe mogą występować w kilku konfiguracjach: spiralnej, zygzakowej lub krzeselkowej [111].



Rysunek 6. Jednościenne (a) oraz wielościenne (b) nanorurki węglowe [112].

Istnieje kilka metod otrzymywania nanorurek węglowych, które można sklasyfikować w dwóch grupach ze względu na temperaturę stosowaną podczas syntezy: metody wysokotemperaturowe, w tym ablację laserową i wyładowania łukowe oraz metody otrzymywania w umiarkowanych temperaturach opierające się m.in. na chemicznym osadzaniu z fazy gazowej (CVD) [113–115]. Nanorurki węglowe wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną, aktywność optyczną, przewodnictwo elektryczne oraz silną stabilność termiczną [63].

Hussaim i wsp. [116] poddawali wielościenne nanorurki węglowe procesowi funkcjonalizacji kowalencyjnej. Wykorzystanie reakcji karboksylacji oraz nitrowania skutkowało wprowadzeniem polarnych grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek. Nowo powstałe materiały wykazały silne właściwości adsorpcyjne wobec polarnych adsorbatów, podczas gdy w przypadku niepolarnych gazów zaobserwowano niskie pojemności adsorpcyjne.

Nanorurki węglowe wykazują również potencjał jako adsorbenty par izopropanolu. Hsu wraz z zespołem [117] przeprowadził badania nad utlenianiem jednościennej nanorurek węglowych przy użyciu HCl (SWCNTs(HCl)), HNO<sub>3</sub> (SWCNTs(HNO<sub>3</sub>)) oraz NaClO (SWCNTs(NaClO)). Maksymalna pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu obliczona na podstawie izotermy Langmuira wyniosła odpowiednio: 63,48 mg·g<sup>-1</sup> dla SWCNTs, 54,34 mg·g<sup>-1</sup> dla SWCNTs(HCl), 72,99 mg·g<sup>-1</sup> dla SWCNTs(HNO<sub>3</sub>) oraz 103,56 mg·g<sup>-1</sup> dla SWCNTs(NaClO). Modyfikacja przy użyciu NaClO doprowadziła do syntezy materiału o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych, dla którego mechanizm adsorpcji zmienia się wraz ze stężeniem par izopropanolu podczas pomiaru. Przy niskich stężeniach jest związany z adsorpcją fizyczną, natomiast, przy wyższych stężeniach przebiega na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji.

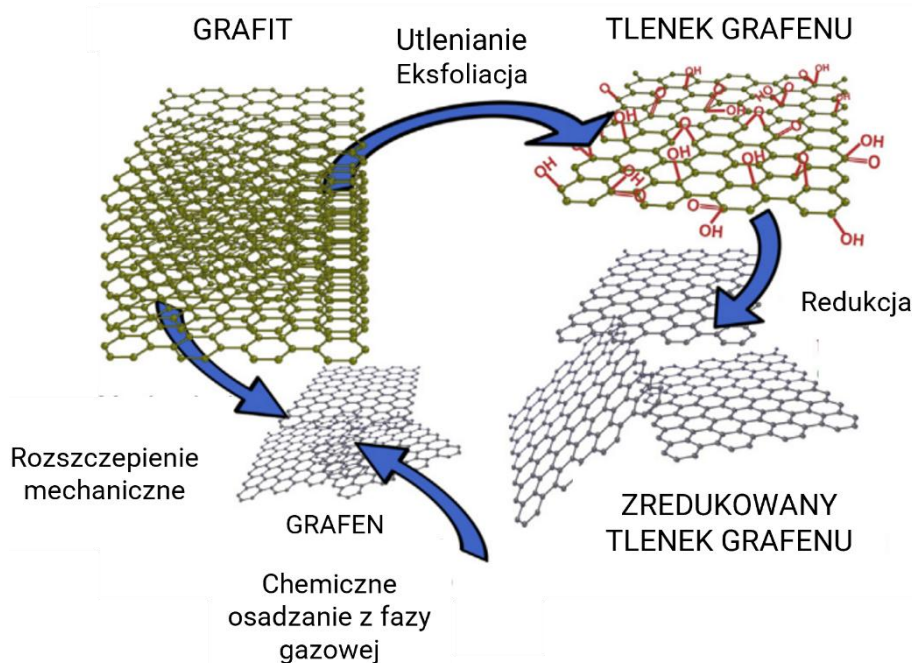
Yang i wsp. [118] zastosowali metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) do wzrostu *in situ* nanorurek na włóknie z węgla aktywnego. Otrzymany materiał testowano do roli adsorbentów formaldehydu, prowadząc pomiary w warunkach niskiego stężenia adsorbentu. Badania wykazały, że wprowadzenie nanorurek węglowych do włókien węgla aktywnego zwiększyło pojemność adsorpcyjną materiału z 19,11 mg·g<sup>-1</sup> dla próbki referencyjnej do 62,49 mg·g<sup>-1</sup>.

Nanorurki węglowe wykazują potencjał jako adsorbenty lotnych związków organicznych, jednakże w porównaniu z innym adsorbentami, charakteryzują się stosunkowo słabymi właściwościami adsorpcyjnymi [63].

### 1.5.5 Grafen i jego pochodne

Jedną z alotropowych odmian węgla jest grafen, złożony z jednej warstwy atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> [119,120]. Atomy węgla łączą się ze sobą, tworząc pierścienie heksagonalne, dzięki czemu struktura grafenu przypomina plaster miodu. Odkrycia grafenu w 2004 roku dokonał zespół naukowców pod kierownictwem Novosolova i Geima, za co zostali uhonorowani nagrodą Nobla w 2010 roku [121,122]. Dzięki swojej unikatowej strukturze grafen ma niezwykle duży stosunek powierzchni do objętości i charakteryzuje się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i chemicznymi, jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności [107,123,124]. Według danych literaturowych powierzchnia właściwa grafenu wynosi do 2600 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, co jest jednym z powodów jego zastosowania jako adsorbentu [125]. Metody otrzymywania grafenu dzielą się na dwie grupy: metody typu „bottom up”, obejmujące wzrost epitaksjalny na węgliku krzemu i osadzanie z fazy gazowej (CVD) oraz metody typu „top down”, do których należy m.in. eksfoliacja z fazy ciekłej, oksydacyjna lub elektrochemiczna [126,127].

Produktem reakcji utleniania grafenu jest tlenek grafenu (*Graphene Oxide* – GO) [128]. Na skutek reakcji na powierzchni arkuszy grafenowych zostają wprowadzone różne grupy funkcyjne zawierające tlen, m.in. grupy hydroksylowe, karbonylowe, epoksydowe oraz karboksylowe a poszczególne atomy węgla zmieniają hybrydyzację z sp<sup>2</sup> na sp<sup>3</sup> [129–131]. Uzyskany materiał, dzięki obecności grup tlenowych w przeciwieństwie do materiału wyjściowego wykazuje lepszą rozpuszczalność i zdolność do dalszej funkcjonalizacji powierzchni [128,132]. Proces otrzymywania tlenku grafenu składa się z dwóch etapów, najpierw grafit jest poddawany utlenianiu zgodnie z pierwszymi doniesieniami opisanymi przez Hummersa [133] a następnie tlenek grafitu ulega procesowi eksfoliacji (Rysunek 7) [134].



Rysunek 7. Schemat przedstawiający możliwe sposoby otrzymywania grafenu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu [134].

Kolejnym przedstawicielem z grupy materiałów grafenowych jest zredukowany tlenek grafenu (*reduced Graphene Oxide* – rGO) powstający w wyniku redukcji tlenku grafenu, która może nastąpić na drodze obróbki termicznej, elektrochemicznej lub chemicznej [128,135]. Otrzymany materiał posiada strukturę o hybrydyzacji  $sp^2$  zawierającą resztkowe grupy funkcyjne oraz wiele defektów strukturalnych [114,124].

Materiały grafenowe są często opisywane w literaturze jako adsorbenty do wychwytywania lotnych związków organicznych [136]. Kim i wsp. [137] poddali modyfikacji tlenek grafenu na drodze promieniowania mikrofalowego oraz aktywacji KOH w celu wytworzenia mikroporów w jego strukturze. Zastosowane metody obróbki wstępnej doprowadziły do znacznego wzrostu powierzchni właściwej z  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na  $491 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz zwiększenia maksymalnej pojemności objętościowej adsorpcji toluenu i acetaldehydu. W przypadku pierwszego adsorbentu wartość ta wzrosła z  $1710 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $3510 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , natomiast dla drugiego z  $405 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $630 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Analiza wyników otrzymanych podczas testów adsorpcyjnych i porowatości wykazała, że polarność adsorbentu ma wpływ na właściwości adsorpcyjne uzyskanych materiałów, ponieważ wykazują one wyższe powinowactwo do cząsteczek gazów niepolarnych.

Yu i wsp. [138] zmodyfikowali metodę Hummersona w celu otrzymania tlenku grafenu i zredukowanego tlenku grafenu. Zsyntezowane próbki badano pod kątem ich wykorzystania jako adsorbenty toluenu i benzenu. Wyższe wartości pojemności adsorpcyjnej odnotowano dla zredukowanego tlenku grafenu, tj.  $304,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  w przypadku toluenu

oraz  $276,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  wobec benzenu w porównaniu z danymi uzyskanymi dla tlenku grafenu, które wyniosły odpowiednio  $240,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz  $216,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Prawdopodobnie jest to związane z większą powierzchnią właściwą rGO ( $292,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) w porównaniu z powierzchnią właściwą GO ( $236,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), co wskazuje, że tekstura powierzchni ma duży wpływ na właściwości adsorpcyjne materiałów grafenowych. Istotną rolę odgrywa również obecność tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentu. Zredukowany tlenek grafenu charakteryzuje się bardziej hydrofobową naturą, niższą zawartością tlenu i większą liczbą defektów niż tlenek grafenu, co zwiększa jego właściwości adsorpcyjne względem niepolarnych adsorbatów.

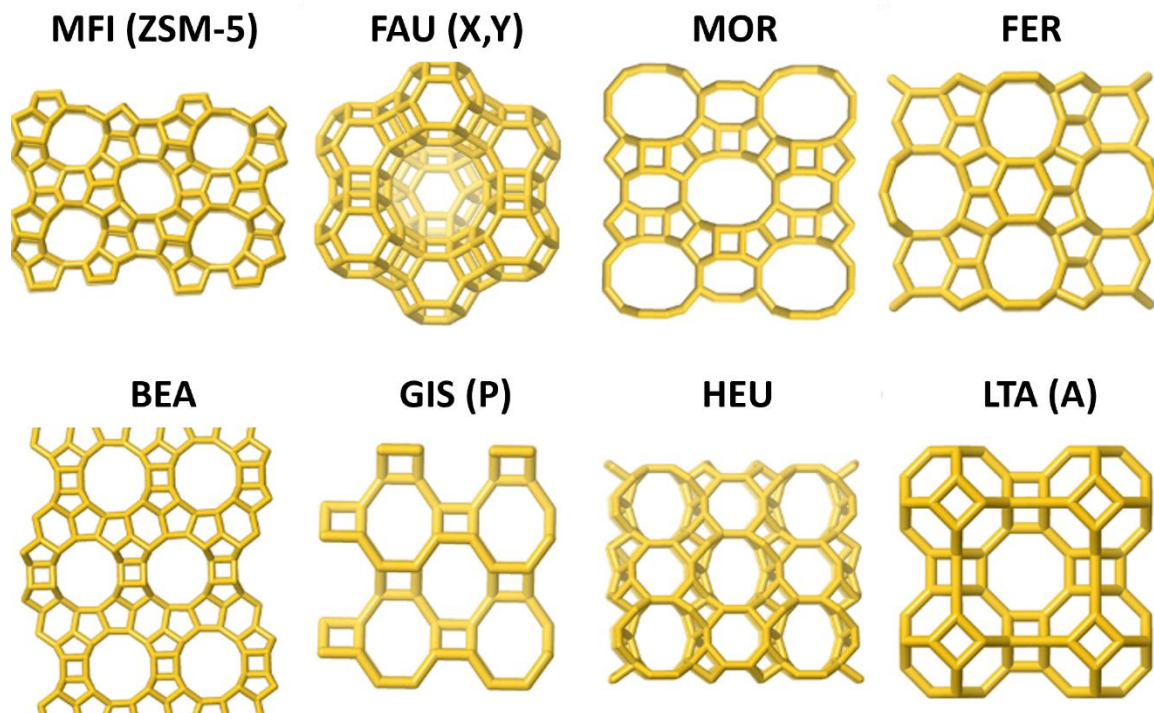
Liu i wsp. [139] zsyntezowali kompozyty grafenowo-metaloorganiczne – GO/MOF-5 o różnej zawartości GO stosując technikę solwotermalną. Materiały poddano badaniom adsorpcji benzenu i etanolu, a najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej wyniosły odpowiednio  $251 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  i  $158 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Takie wyniki uzyskano dla próbki zawierającej 5,25% tlenku grafenu. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki stwierdzono, że właściwości adsorpcyjne próbek są ściśle związane z właściwościami powierzchni materiału oraz jego porowatą strukturą.

Pomimo obiecujących wyników pojemności adsorpcyjnej grafenu i jego pochodne wykazują istotne ograniczenia do zastosowania w produkcji przemysłowej adsorbentów ze względu na skomplikowaną syntezę oraz skłonność do agregacji [63].

### 1.5.6 Zeolity

Zeolity stanowią grupę krystalicznych, mikroporowatych glinokrzemianów charakteryzujących się wysoce uporządkowaną strukturą porowatą [140]. Na tle innych adsorbentów wyróżniają się wysoką hydrofobowością, dużą powierzchnią właściwą (ok.  $250\text{-}800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), dobrą stabilnością termiczną, dużą zdolnością do modyfikacji oraz możliwością dostosowywania rozmiarów porów [66]. Dzięki zmiennemu stosunkowi Si/Al można manipulować właściwościami tekstury zeolitów [63]. Mogą występować zarówno naturalnie w przyrodzie (m.in. chabazyt, mordenit, ferieryt), jak i być otrzymywane na drodze reakcji chemicznej [140]. Obecnie sklasyfikowano 45 naturalnych zeolitów, podczas gdy zeolitów syntetycznych jest blisko 200 [141]. Zeolity posiadają trójwymiarową strukturę złożoną z dwóch rodzajów struktur tetraedrycznych, tj.  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  oraz  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  związanych ze sobą poprzez mostki tlenowe, dzięki czemu zeolity stanowią układy połączonych ze sobą kanałów i komór [142]. Jednym z kryteriów podziału zeolitów jest

topologia ich struktury, wyróżniamy m.in. zeolity typu FAU, LTA, MOR, CHA, HEU, GIS, MFI, BEA, STT (Rysunek 8) [143].



Rysunek 8. Główne rodzaje struktur zeolitów [144].

Proces otrzymywania zeolitów składa się przeważnie z dwóch etapów: zarodkowania i krystalizacji, natomiast do głównych metod syntezy tych materiałów zalicza się m.in. metodę hydrotermalną, sonochemiczną i syntezę mikrofalową [141,145],[146].

Zhou i wsp. [145] otrzymali mezoporowaty zeolit ZSM-5 (wg. IZA – *Structure Commission* zaliczana do MFI) wykorzystując sonikację jako metodę obróbki wstępnej. Uzyskany materiał wykazywał podobne właściwości fizyczne do innych materiałów typu ZSM-5 tylko otrzymanych innymi metodami. Niemniej jednak, wprowadzenie mezoporów do mikroporowatej struktury ZSM-5 zwiększyło pojemność adsorpcyjną materiału o około 30% w porównaniu z materiałami niemodyfikowanymi. Zmiana struktury zeolitu przyczyniła się do zmniejszenia ograniczeń dyfuzyjnych, co przełożyło się bezpośrednio na lepszą wydajność adsorpcji. Pojemność adsorpcyjna otrzymanego materiału względem par izopropanolu wyniosła  $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Chen i wsp. [147] testowali zdolności adsorpcyjne komercyjnie dostępnych zeolitów ZSM-5 zawierających różne stosunki Si/Al: ZSM-5-20, ZSM-5-50 oraz ZSM-5-300. Jako modelowe adsorbaty do badań wybrano alifatyczne VOC: cykloheksan, n-butanol, n-heksan, metylo-cyklopentan, octan butylu oraz metakrylan metylu. Wyższe pojemności adsorpcyjne, powyżej  $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , uzyskano w przypadku polarnych, utlenionych lotnych związków

organicznych (n-butanolu, metakrylanu metylu, octanu butylu), ze względu na silniejsze oddziaływania ich grup funkcyjnych z miejscami kwasowymi na powierzchni zeolitu. Natomiast, średnia pojemność adsorpcyjna względem gazów o indeksie polarności mniejszym niż 1 wynosiła  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  i  $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , dla odpowiednio cykloheksanu, n-heksanu oraz metylocyklopentanu.

Yin i wsp. [148] modyfikowali zeolit NaY różnymi roztworami azotanów (Ni, Co, Cu, Mn) wykorzystując proces samoorganizowania indukowanego odparowaniem (*Evaporation-Induced Self-Assembly* - EISA). W wyniku reakcji powstały zeolity o wzorze  $Y@M_xO_y$  (M = Ni, Co, Cu, Mn; x, y = 1 lub 2), gdzie teoretyczna zawartość metalu wynosiła 5%, które testowano pod kątem sprawdzenia ich właściwości adsorpcyjnych względem trzech przedstawicieli lotnych związków organicznych: toluenu, izopropanolu i acetonu. Spośród otrzymanych materiałów najwyższe pojemności adsorpcyjne względem izopropanolu ( $212 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) i acetonu ( $172 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) otrzymano dla próbki  $Y@CoO$ . Natomiast w przypadku adsorpcji toluenu najlepszym adsorbentem okazał się materiał  $Y@MnO_2$ , dla którego pojemność adsorpcyjna wyniosła  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Powyższe badania pokazały, że wprowadzenie tlenków metali na powierzchnię zeolitu pozytywnie wpływa na polepszenie właściwości adsorpcyjnych zeolitów wobec polarnych lotnych związków organicznych ze względu na obecność tlenowych grup funkcyjnych w ich strukturze.

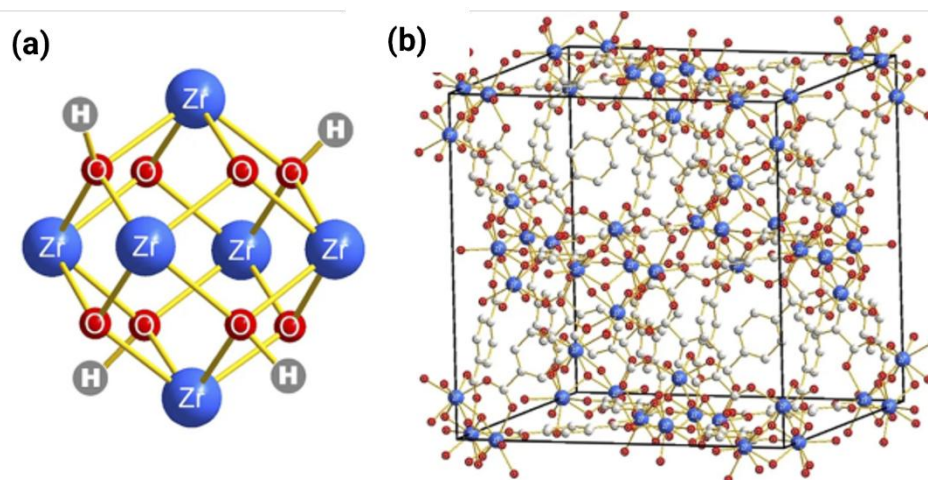
Pomimo korzystnych właściwości adsorpcyjnych, porównywalnych z innymi materiałami adsorpcyjnymi, takimi jak węgiel aktywny, zeolity nie znajdują szerokiego zastosowania w roli adsorbentów ze względu na wysokie koszty oraz złożoność procesu ich syntezy [63].

### 1.5.7 Szkieletowe struktury metaliczno-organiczne (MOFs)

Szkieletowe struktury metaliczno-organiczne (*Metal Organics Frameworks* – MOFs) stanowią grupę organiczno-nieorganicznych krystalicznych materiałów porowatych składających się z jonów metali lub klasterów połączonych wiązaniami koordynacyjnymi z organicznymi ligandami tworząc jedno-, dwu- lub trójwymiarowe sieci [149–151]. Na tle innych adsorbentów wyróżniają się rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą porowatością, wysoką stabilnością termiczną oraz możliwością sterowania ich strukturą poprzez dobór kombinacji centrów metalicznych oraz ligandów organicznych. Dzięki temu możliwe jest otrzymywanie materiałów zawierających różnorodne centra adsorpcji oraz dostosowane właściwości [64,152]. MOFs można otrzymać stosując cały wachlarz technik syntetycznych,

m.in. syntezę solwotermalną, hydrotermalną, sonochemiczną, dyfuzyjną i metody wykorzystujące promieniowanie mikrofalowe [63].

Mając na względzie otrzymanie materiałów o jak najlepszych właściwościach, MOFs poddaje się różnym modyfikacjom, co poskutkowało powstaniem serii nowych struktur metaloorganicznych m.in. MIL – materiałów z Instytutu Lavoisier (z ang. *Materials of Institut Lavoisier*), UiO – materiałów z Uniwersytetu w Oslo (z ang. *The University of Oslo*) czy też ZiF – zeolitowych szkieletów imidazolowych (z ang. *Zeolitic Imidazolate Framework*) [66,153].



Rysunek 9. Struktura krystaliczna UiO-66 [154].

Wielu naukowców wykorzystuje MOFs do badań adsorpcji zanieczyszczeń z fazy gazowej. Vellingiri i wsp. [155] testowali zdolności adsorpcyjne szeregu różnych MOFs – UiO-66 (Rysunek 9), UiO-66-NH<sub>2</sub>, MOF-199, ZIF-67, MIL-101(Fe) i MOF-5 do pochłaniania toluenu w temperaturze otoczenia. Pojemność adsorpcyjna wyniosła dla nich kolejno 166, 252, 159, 224, 98,3 i 32,9 mg·g<sup>-1</sup>. Struktura metaloorganiczna UiO-66-NH<sub>2</sub> (252 mg·g<sup>-1</sup>) oprócz najwyższej pojemności adsorpcyjnej wykazała ponadto największą stabilność i powtarzalność w przeprowadzonych badaniach wpływu cykli regeneracji na wydajność usuwania toluenu przez regenerowane MOFs. Wynik uzyskany po trzecim cyklu adsorpcji-desorpcji – 139 mg·g<sup>-1</sup> był niewiele mniejszy od wyniku po pierwszym cyklu – 147 mg·g<sup>-1</sup>.

Wang i wsp. [156] zsyntezowali struktury metaloorganiczne MIL-101(Cr) oraz jego formę domieszkowaną miedzią Cu-3@MIL-101(Cr). Oba związki otrzymano metodą hydrotermalną. Materiały zostały zbadane pod kątem właściwości adsorpcyjnych względem benzenu, które wyniosły odpowiednio 103,4 mg·g<sup>-1</sup> i 114,4 mg·g<sup>-1</sup>. Zastosowana modyfikacja nie zmieniła struktury szkieletu, ale wpłynęła na stabilność termiczną

i krystaliczność materiału. Domieszkowanie miedzią doprowadziło prawdopodobnie do wytworzenia nowych centrów adsorpcji, co wpłynęło na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej Cu-3@MIL-101(Cr) względem materiał wyjściowego.

Zhang i wsp. [157] otrzymali materiały z serii UiO, czyli UiO-66(Zr) zastosowane do adsorpcji toluenu. Strukturę metaloorganiczną zsyntezowano stosując standardową metodę hydrotermalną, a następnie zmodyfikowano ją wykorzystując bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) otrzymując trzy różne związki: CTAB-U-0.3, CTAB-U-0.5 i CTAB-U-1.0. Najlepsze wyniki uzyskano dla CTAB-U-0.5, w przypadku którego pojemność adsorpcyjna względem toluenu wynosiła  $275 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . To znacznie przewyższa pojemność adsorpcyjną wynoszącą  $151 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  uzyskaną dla materiału wyjściowego UiO-66. Poprzez zastosowanie CTAB jako modyfikatora uzyskano materiał zawierający dużo defektów w postaci brakujących linkerów, co bezpośrednio przełożyło się na poprawę właściwości adsorpcyjnych materiału.

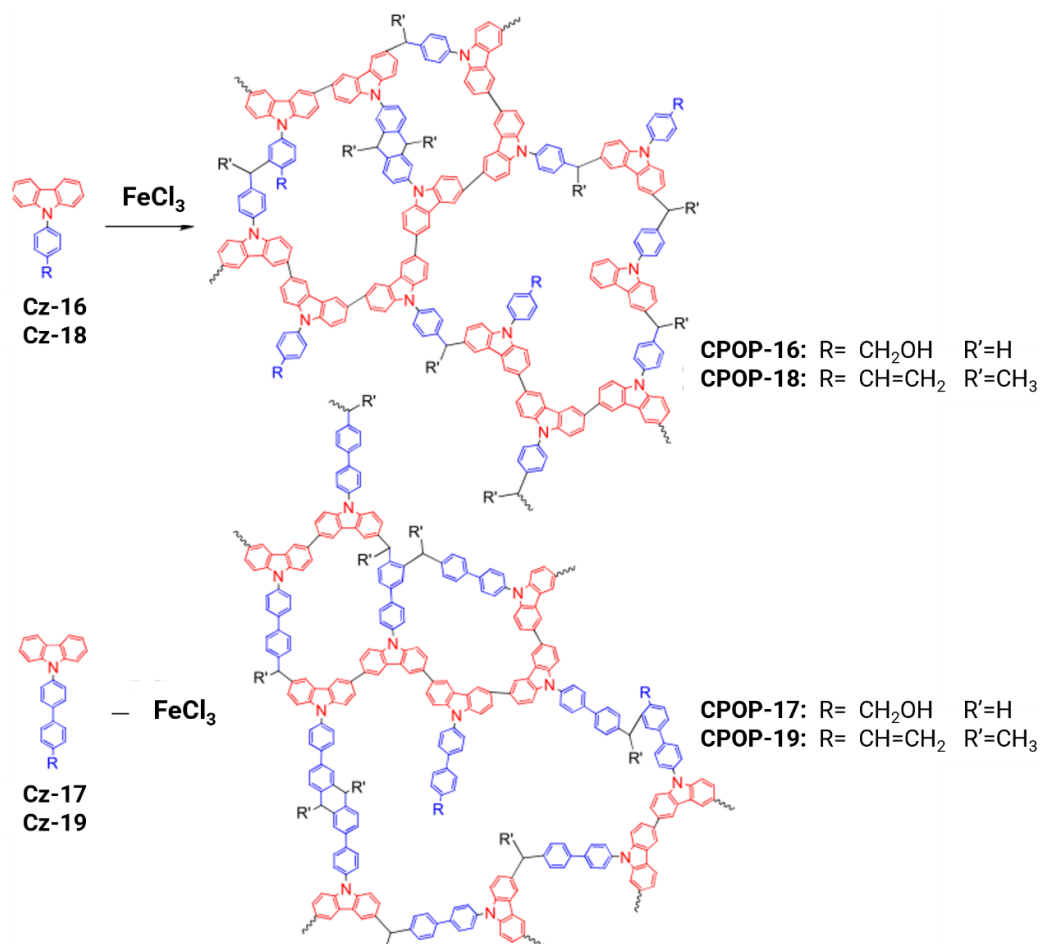
Podsumowując, MOFs dzięki wyróżniającym się na tle innych doskonałym właściwościom fizykochemicznym oraz możliwością dostosowywania struktury porów stanowią grupę obiecujących materiałów do roli adsorbentów lotnych związków organicznych. Niemniej jednak, nadal układy te posiadają pewne ograniczenia i wady, wynikające m.in. z wysokich kosztów syntezy, specyfiki budowy porowatej oraz dostępności miejsc aktywnych [151,158].

### 1.5.8 Porowate polimery organiczne

Kolejną grupę adsorbentów do usuwania VOCs z powietrza stanowią porowate polimery organiczne (*Porous Organic Polymers* – POPs) charakteryzujące się wielowymiarową porowatą strukturą sieciową opartą na silnych wiązaniach kowalencyjnych [159]. Strukturę POPs tworzą niemetaliczne pierwiastki takie jak: C, H, O i N, dzięki czemu cechuje się ona dużą powierzchnią właściwą, niską gęstością oraz stabilnością chemiczną. Ponadto grupę porowatych polimerów organicznych na tle innych adsorbentów wyróżnia superhydrofobowość oraz możliwość dostosowywania struktury porów [160]. W skład POPs wchodzi struktury amorficzne: wysoko usieciowane polimery (*Hyper-Crosslinked Polymers* – HCPs), polimery o wewnętrznej mikroporowatości (*Polymers of Intrinsic Microporosity* – PIMs), sprzężone polimery mikroporowate (*Conjugated Microporous Polymers* – CMPs), porowate sieci aromatyczne (*Porous Aromatic Frameworks* – PAFs) oraz krystaliczne: kowalencyjne sieci organiczne (*Covalent Organic Frameworks* – COFs) [159].

Wang i wsp. [161] otrzymali serię mikro-mezoporowatych wysoko usieciowanych adsorbentów polimerowych podczas dwuetapowej syntezy. Pierwszy etap obejmował proces polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylobenzylu w obecności diwinylobenzenu jako środka sieciującego. Tak uzyskane materiały były poddawane kolejnemu sieciowaniu w drugim etapie reakcji otrzymywania. Otrzymane materiały testowano pod kątem zastosowania jako adsorbenty dichlorometanu i 2-butanonu. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 35 °C. Dla próbki o największej powierzchni właściwej ( $1606 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mikroporowatości ( $0,562 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz mezoporowatości ( $1,046 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) uzyskano najwyższe pojemności adsorpcyjne względem dichlorometanu o wartości  $1345,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  i 2-butanonu –  $853,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Pan i wsp. [162] opracowali nową metodę otrzymywania wysoko usieciowanych porowatych polimerów na bazie karbazolu wykorzystując jednoetapowy proces utleniającego sprzęgania z udziałem  $\text{FeCl}_3$  i alkirowania metodą Friedela Craftsa (Rysunek 10). Otrzymany materiał wykazał wysoką pojemność adsorpcyjną względem toluenu –  $672 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  oraz formaldehydu –  $11,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .



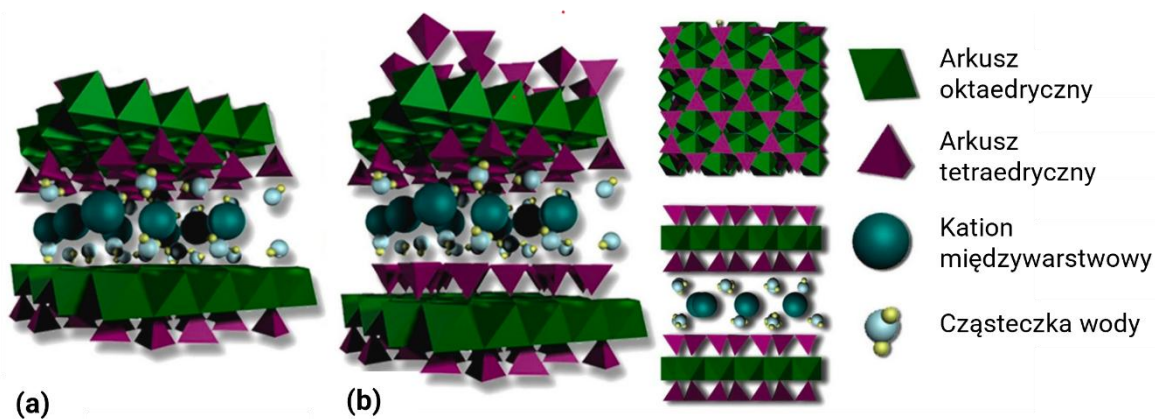
Rysunek 10. Reakcja otrzymywania wysoko usieciowanych porowatych polimerów organicznych na bazie karbazolu na drodze jednoetapowego utleniającego sprzęgania z udziałem  $\text{FeCl}_3$  i alkirowania metodą Friedela-Craftsa [162].

Zespół naukowców pod kierownictwem Cao [163] badał właściwości adsorpcyjne hiperusieciowanej żywicy polimerowej (NDA-88) względem dichlorometanu, toluenu oraz octanu etylu. Wartości pojemności adsorpcyjnej badanego materiału wyniosły odpowiednio: 70,16 mg·g<sup>-1</sup>, 316,46 mg·g<sup>-1</sup> oraz 151,06 mg·g<sup>-1</sup>. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że na zdolność adsorpcyjną próbki NDA-88 istotny wpływ ma rodzaj adsorbentu, w szczególności jego temperatura wrzenia oraz masa molowa, gdyż parametry te bezpośrednio oddziałują na siłę oddziaływań między adsorbentem a adsorbentem. Wraz ze wzrostem tych wartości można zaobserwować silniejsze oddziaływania, co przekłada się na wyższe pojemności adsorpcyjne.

Porowate polimery organiczne są interesującą grupą materiałów do zastosowania jako adsorbenty VOCs ze względu na wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz superhydrofobową naturę. Jednakże, skomplikowany proces otrzymywania tych związków sprawia, że nie są wykorzystane na szeroką skalę [63].

### 1.5.9 Minerale ilaste

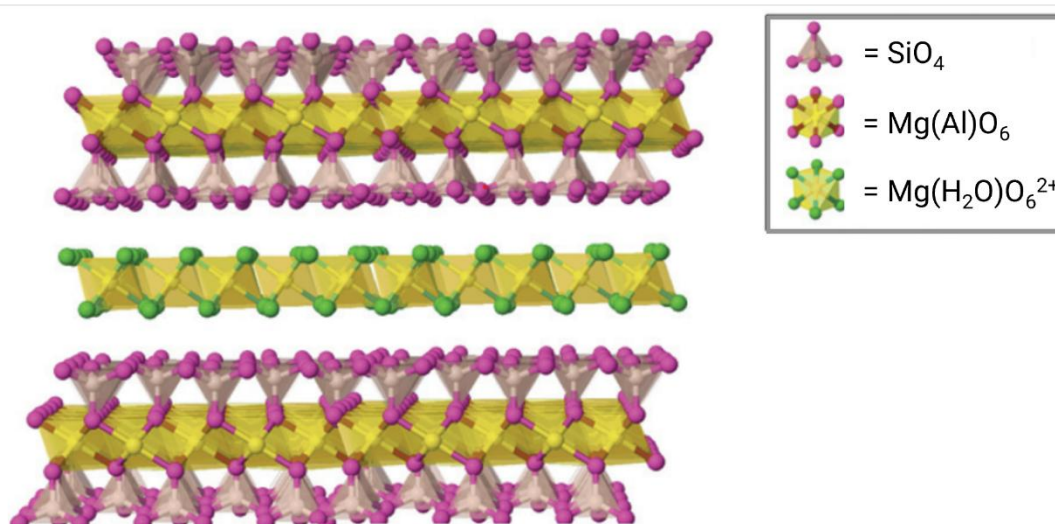
Z mineralogicznego punktu widzenia minerały ilaste stanowią grupę materiałów będących uwodnionymi krzemianami głównie glinu i magnezu. Ich skład chemiczny opiera się przede wszystkim na glinie (Al), magnezie (Mg) i krzemie (Si) lecz może ulegać zmianom w wyniku podstawiania kationów powyższych pierwiastków przez inne kationy. Zależy także od obecności i ilości kationów międzywarstwowych, a także zawartości wody [164]. Minerale ilaste zbudowane są z połączonych ze sobą arkuszy tetraedrycznych (T) i oktaedrycznych (O). Tetraedry charakteryzują się budową heksagonalną (przy braku substytucji kationów) a ich wzór ogólny określa się jako T<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gdzie T stanowi Si<sup>4+</sup> lub Al<sup>3+</sup>. Natomiast oktaedry to połączone ze sobą dwie płaszczyzny składające się z jonów tlenu połączonych z kationami takimi jak Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> [165]. Arkusze tetraedryczne i oktaedryczne łączą się ze sobą poprzez wiązanie kowalencyjne jonów tlenu zlokalizowanych w wierzchołkach tworząc struktury 1:1 (TO) oraz 2:1 (TOT) (Rysunek 11) [166].



Rysunek 11. Budowa minerałów ilastych o strukturze 1:1 (TO) (A) oraz 2:1 (TOT) (B) [167].

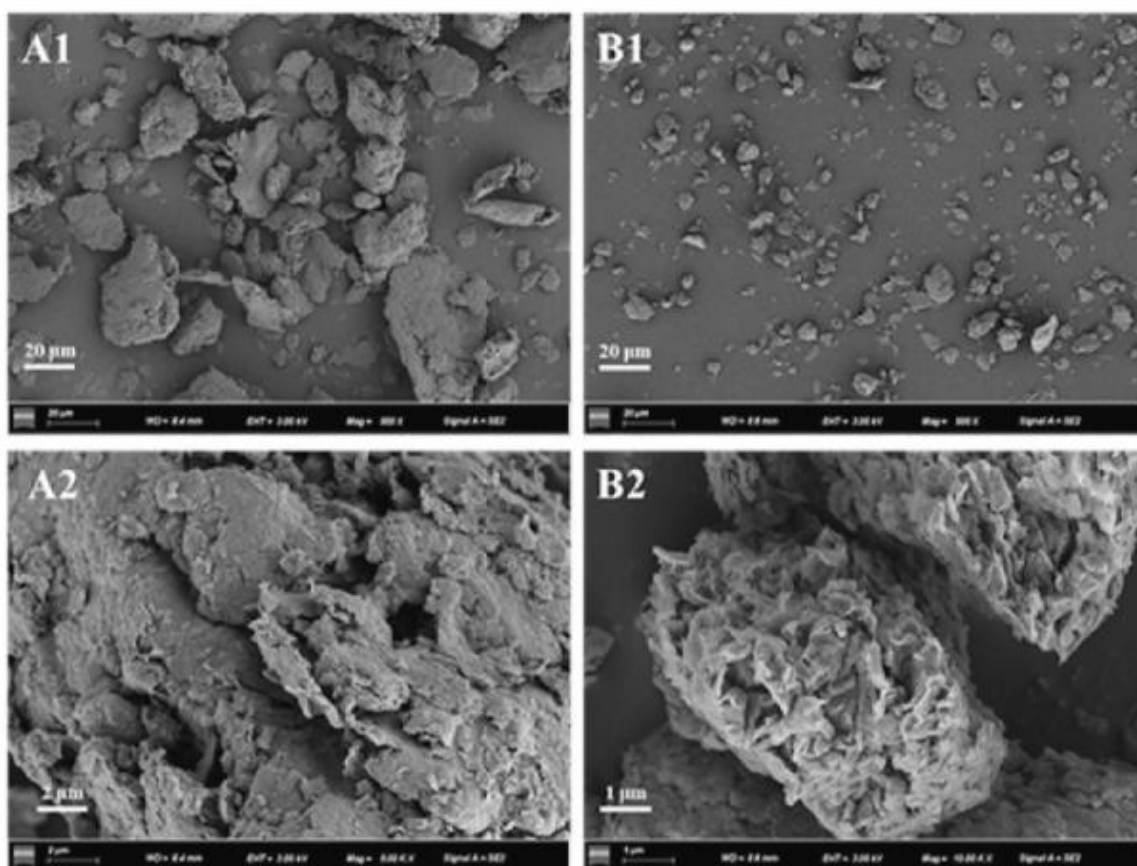
Minerały należące do tej grupy minerałów ilastych wykazują znaczne różnice strukturalne, z tego względu też zostały podzielone na kilka podgrup [164]. Materiały charakteryzujące się strukturą typu 1:1 dzielą się na dioktaedryczne minerały z grupy kaolinitu (kaolinit, dickit, nakryt, haloizyt) oraz trioktaedryczne minerały z grupy serpentynu (antygoryt, lizardyt, chryzotyl). W przypadku układów typu 2:1 wyróżnia się minerały z grupy pirofyllitu i talku, smektyty (montmorylonit, hektoryt, saponit), wermikulity, illity, miki, chloryty, minerały z grupy pałygorskitu i sepiolitu [166,168]. Minerały ilaste stanowią główny składnik drobnoziarnistych skał i osadów, co czyni je łatwo dostępnymi surowcami. Do ich cech charakterystycznych należą przede wszystkim budowa warstwowa, duży stosunek powierzchni do objętości, niewielki rozmiar, zdolność do wymiany kationów oraz modyfikacji, właściwości katalityczne i adsorpcyjne [24,165,169]. Ponadto są materiałami tanimi i nietoksycznymi [167].

Wermikulit jest sklasyfikowany jako glinokrzemian warstwowy typu 2:1, charakteryzujący się obecnością cząsteczek wody oraz kationów w przestrzeni międzywarstwowej (Rysunek 12). Wyróżnia się wermikulity dioktaedryczne i trioktaedryczne, z których te drugie są częściej spotykane. W trioktaedrycznych, wermikulitach obserwuje się częściową substytucję jonów: w warstwach tetraedrycznych  $\text{Si}^{4+}$  jest zastępowany  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , natomiast w warstwach oktaedrycznych  $\text{Mg}^{2+}$  przez  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  oraz  $\text{Al}^{3+}$ . Jako kation w przestrzeni międzywarstwowej występuje głównie  $\text{Mg}^{2+}$  [170]. Ładunek warstwy wermikulitu mieści się w zakresie 0,6-0,9 [169]. Mineral powstaje głównie podczas wietrzenia biotyty lub w wyniku rozpadu chloryty [165].



Rysunek 12. Budowa wermikulitu [171].

Szereg przedstawicieli grupy minerałów warstwowych zostało przebadanych w kierunku adsorpcji lotnych związków organicznych. Zhu i wsp. [172] otrzymali serię modyfikowanych kwasowo pałgorskitów przeznaczonych do adsorpcji toluenu. Jako czynnik modyfikujący zastosowano roztwory HCl o stężeniach 0,5; 1; 3; 5 i 7 mol·dm<sup>-1</sup>. Modyfikacja kwasowa przyczyniła się do zwiększenia powierzchni właściwej pałgorskitu z 228 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla materiału niemodyfikowanego do 329 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla próbki trawionej 5 mol·dm<sup>-1</sup>. Dla tej samej próbki odnotowano również najwyższą pojemność adsorpcyjną względem toluenu, która wyniosła 90,4 mg·g<sup>-1</sup>. Pomiary adsorpcyjne prowadzono w temperaturze 60 °C. Sun i wsp. [173] prowadzili badania nad montmorylonitem do roli adsorbentu VOC. Toluen wybrano jako modelowy adsorbat, a minerał dodatkowo poddano mieleniu w młynku kulowym w obecności bromku tetrametyloamoniowego (TMAB) (Rysunek 13). Dzięki zastosowaniu organicznej modyfikacji otrzymano materiał charakteryzujący się mikroporowatością większą o 47% w porównaniu do próbki referencyjnej oraz zwiększoną powierzchnią właściwą z 20,6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> do 186,4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Ponadto odnotowano ośmiokrotny wzrost pojemności adsorpcyjnej względem toluenu dla próbki modyfikowanej, osiągającej wartość 55,9 mg·g<sup>-1</sup>. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że mechanizm adsorpcji w przypadku analizowanych materiałów zachodzi na drodze adsorpcji fizycznej, a zwiększenie właściwości adsorpcyjnych próbek po modyfikacji jest związane z mechanizmem wypełniania mikroporów.



Rysunek 13. Obrazowanie SEM przedstawiające zmiany struktury montmorylonitu (A) po procesie mielenia kulowego w obecności bromku tetrametyloamoniowego (TMAB) (B) [173].

W kolejnej pracy badawczej Sun i wsp. [174] do mielenia montmorylonitu z udziałem bromku tetrametyloamoniowego (TMAB) dodali kolejny czynnik modyfikujący w postaci  $H_2O_2$ . Uzyskane materiały charakteryzowały się strukturą mikroporowatą, dzięki wprowadzeniu TMAB oraz grup silanolowych (Si-OH) powstałych po utlenianiu  $H_2O_2$  na powierzchni materiału. Otrzymane próbki poddano testom adsorpcyjnym względem acetonu, które wykazały 80% wzrost pojemności adsorpcyjnej na skutek zastosowanych modyfikacji osiągając wartość  $51,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Stwierdzono, że zjawisko adsorpcji acetonu przez opisane montmorylonity zachodzi na drodze zarówno adsorpcji fizycznej jak i chemisorpcji. Montmorylonit, kaolinit i haloizyt były testowane jako adsorbenty benzenu przez Deng i wsp. [175]. Materiały poddano kilku modyfikacjom, w celu polepszenia ich właściwości adsorpcyjnych oraz porowatości. Najwyższe wyniki pojemności adsorpcyjnej wynoszące  $141,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  uzyskano dla montmorylonitu zawierającego wapń i wygrzewanego w temperaturze  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 3 godziny. W przypadku pozostałych minerałów ilastych zaobserwowano słabsze właściwości adsorpcyjne – dla kaolinitu wygrzewanego w  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 3 godziny pojemność wyniosła  $56,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , natomiast dla haloizytu traktowanego w tych samych warunkach uzyskano wynik  $68,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

<sup>1</sup>. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że mechanizm adsorpcji benzenu na analizowanych przedstawicielach grupy minerałów ilastych nie jest jednakowy. W przypadku montmorylonitu głównym czynnikiem warunkującym adsorpcję jest powierzchnia właściwa i mikroporowatość materiału. Natomiast dla kaolinitu i haloizytu decydujące znaczenie dla właściwości adsorpcyjnych względem benzenu ma powierzchnia właściwa próbek, a dokładniej ich powierzchnia zewnętrzna. Deng i wsp. [176] prowadzili kolejne badania nad haloizytem do roli adsorbentu benzenu. Tym razem próbki modyfikowano w dwóch etapach: w pierwszym haloizyt był poddany 3-godzinnej kalcynacji w temperaturze 800 °C, a w drugim trawieniu kwasowemu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przez 2, 4 lub 8 godzin. Najwyższą pojemność adsorpcyjną otrzymano dla próbki modyfikowanej kwasowo przez 4 godziny i jej wartość wyniosła 204,2 mg·g<sup>-1</sup>. Po trawieniu kwasowym materiał w znacznym stopniu zwiększył swoją mikroporowatość, co przełożyło się na zwiększenie jego właściwości adsorpcyjnych.

Po wykonaniu gruntownego przeglądu literaturowego na temat adsorpcji lotnych związków organicznych stwierdzono brak literatury naukowej dotyczącej zastosowania wermikulitu jako adsorbentu do tego rodzaju zanieczyszczeń. Wykorzystanie modyfikowanego wermikulitu do adsorpcji VOC, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej będzie nowym, innowacyjnym rozwiązaniem. Dotychczas ten minerał był stosowany głównie do adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych [177–179]. Doniesienia naukowe odnoszące się do adsorpcji zanieczyszczeń z fazy gazowej na wermikulicie i materiałach otrzymanych na bazie wermikulitu dotyczą adsorpcji dwutlenku węgla [180–182] oraz amoniaku [183–185]. Dane dotyczące adsorpcji dwutlenku zgromadzono w Tabeli 1.

Tabela 1. Dane literaturowe dotyczące pojemności adsorpcyjnej wermikulitu względem CO<sub>2</sub>.

Zastosowana modyfikacja	Pojemność adsorpcyjna [mg CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> ]	Warunki procesu adsorpcji	Dane literaturowe
- wermikulit ekspandowany i impregnowany 30% masowych PEI	45,77 144,79	75 °C	[180]
- wermikulit ekspandowany, modyfikowany 6M HCl przez 10 godzin i impregnowany 50% masowych PEI			
- wermikulit ekspandowany, modyfikowany 6M HCl przez 6 godzin i impregnowany 50% masowych PEI	97,26	75 °C	[181]
- wermikulit ekspandowany i impregnowany 50% masowych PEI	37,41		
- wermikulit surowy	0,04	75 °C,	[182]
- wermikulit ekspandowany	1,32	0,1 MPa	
- wermikulit ekspandowany i modyfikowany 6M HCl przez 6 godzin	11,88		
- porowate arkusze węglowo-krzemionkowe otrzymane z wermikulitu	18,48		
- porowate arkusze węglowo-krzemionkowe otrzymane z wermikulitu i impregnowane 50 % PEI	80,97		

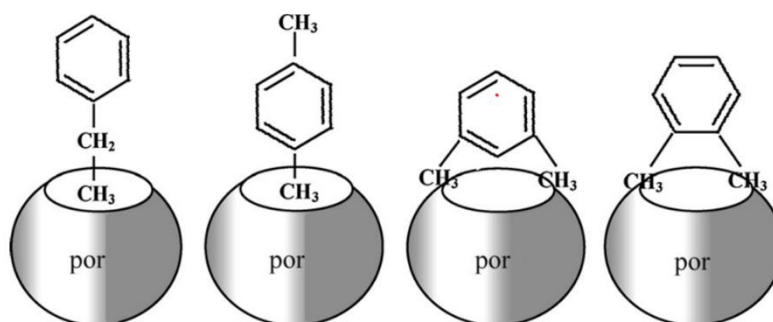
W przypadku badań adsorpcji amoniaku, Veselovskaya i wsp. [183] prowadzili testy adsorpcyjne z wykorzystaniem kompozytu utworzonego na bazie wermikulitu i chlorku baru. Ekspandowany wermikulit został zanurzony w 22-procentowym roztworze wodnym BaCl<sub>2</sub> a następnie poddany suszeniu w temperaturze 200 °C. W rezultacie uzyskano kompozyt o zawartości 45% chlorku baru. Stwierdzono, że mechanizm adsorpcji amoniaku polegał na reakcji BaCl<sub>2</sub> z cząsteczkami gazu, prowadzącej powstania kompleksu BaCl<sub>2</sub>·8NH<sub>3</sub>. Eksperymenty adsorpcyjne przeprowadzone w temperaturze 30 °C wykazały niską zdolność adsorpcyjną surowego wermikulitu na poziomie 1% masowego, w przeciwieństwie do zmodyfikowanej próbki, dla której zdolność adsorpcyjna amoniaku wzrosła do 25% masowych. Podobne badania prowadziła Grekova i wsp. [184,185] testując kompozyty z ekspandowanego wermikulitu modyfikowane bromkiem i chlorkiem baru do adsorpcji amoniaku. Naukowcy postulują, że badane materiały wykazują zdolności adsorpcyjne względem amoniaku tworząc kompleksy typu BaBr<sub>2</sub>·xNH<sub>3</sub> lub BaCl<sub>x</sub>Br<sub>2-x</sub>·8NH<sub>3</sub>. Maksymalna ilość zaadsorbowanego amoniaku wynosiła 7,2–7,9 mol·mol<sup>-1</sup> dla kompozytu BaClBr/Wermikulit – 1/1,2.

### 1.6 Czynniki wpływające na adsorpcję lotnych związków organicznych

Proces adsorpcji lotnych związków organicznych z fazy gazowej zależy od właściwości zarówno adsorbentu, jak i adsorbentu [186]. Do właściwości VOCs warunkujących ich mechanizm adsorpcji należą struktura molekularna (średnica cząsteczek), polarność oraz temperatura wrzenia. W przypadku adsorbentów istotne są powierzchnia właściwa, objętość porów, rozmiar porów oraz obecność grup funkcyjnych na powierzchni.

Dodatkowo na proces adsorpcji wpływają warunki w jakich przebiega, takie jak temperatura, wilgotność i stężenie VOCs [85].

W przypadku właściwości VOCs, kluczowym czynnikiem wpływającym na proces adsorpcji jest ich struktura molekularna. Cząsteczki gazu o małej średnicy mogą łatwo dotrzeć do miejsc adsorpcyjnych o najsilniejszych oddziaływaniach, które znajdują się w najmniejszych porach (mikroporach). Zjawisko to określa się jako mechanizm wypełniania porów, który jest procesem selektywnym, zależnym od rozmiaru i kształtu cząsteczek. Wyróżnia się trzy warianty tego procesu. W pierwszym przypadku cząsteczka jest większa od poru – adsorpcja nie zachodzi z powodu przeszkód sterycznych. W drugim przypadku rozmiar cząsteczki jest zbliżony do średnicy porów. Cząsteczka może zostać zatrzymana wewnątrz struktury sorbentu dzięki nakładaniu się potencjału adsorpcyjnego ścian poru i staje się odporna na desorpcję. Trzeci wariant dotyczy cząsteczek mniejszych od porów – wówczas kondensacja kapilarna może efektywnie zachodzić, zwiększając ilość zaadsorbowanych cząsteczek. Jeśli natomiast cząsteczki są znacznie mniejsze od porów, mogą łatwo ulegać desorpcji [186]. Doniesienia te przedstawili m.in. Yang i wsp [187]. Naukowcy przeprowadzili testy adsorpcyjne pięciu adsorbatów: acetonu, benzenu, toluenu, etylobenzenu oraz p-ksylenu na materiale MIL-101 w temperaturze 25 °C i ciśnieniu  $P/P_0 = 0,55 \pm 0,05$ . Zaobserwowano spadek pojemności adsorpcyjnej materiałów wraz ze wzrostem przekroju molekularnego VOCs, co wynikało z niemożności przenikania większych cząsteczek do porów o mniejszych średnicach (Rysunek 14).



Rysunek 14. Schemat przedstawiający proces wnikania etylobenzenu, p-ksylenu, o-ksylenu i m-ksylenu do porów struktury MIL-101[187].

Polarność VOCs ma bezpośredni wpływ na proces ich adsorpcji. Polarne lotne związki organiczne wykazują wyższą adsorpcję na adsorbentach zawierających grupy polarne, podczas gdy niepolarne lotne związki organiczne preferują adsorpcję na adsorbentach niepolarnych. Kim i wsp. [149] wykazali że pojemność adsorpcyjna VOCs na materiale MIL-125-NH2 zależy od polarności adsorbatów. Analiza izoterm adsorpcji wykazała,

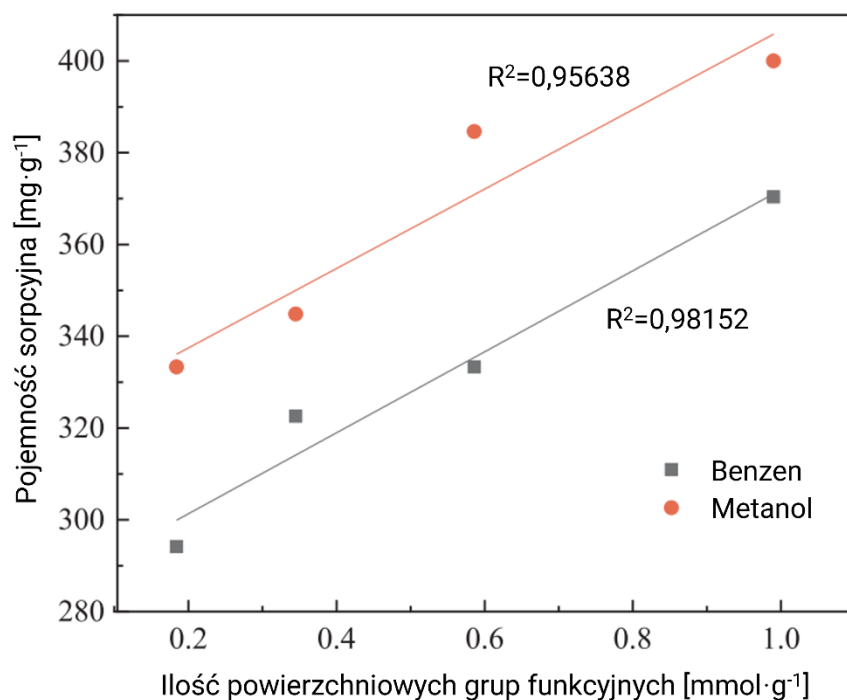
że zdolność sorpcyjna materiału rośnie w kolejności zgodnej z polarnością gazów: p-ksylen < toluen < benzen < aceton < izopropanol.

Istotnym czynnikiem warunkującym adsorpcję VOCs jest temperatura wrzenia adsorbentu. Związki o wyższej temperaturze wrzenia wykazują silniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe, co sprzyja ich większej adsorpcji na porowatych adsorbentach w porównaniu z VOCs o niższej temperaturze wrzenia [186]. Wang i wsp. [188] przeprowadzili testy adsorpcji na węglu aktywnym z wykorzystaniem ośmiu VOCs o następujących temperaturach wrzenia: n-butanol (118 °C), n-butylooctan (126 °C), 2-heptanon (151 °C), 1,2,4-trimetylobenzen (170 °C), 2-butoksyetanol (171 °C), n-dekan (174 °C), indan (176 °C) oraz 2,2-dimetylo-propylobenzen (186°C). Analiza wyników wykazała, że temperatura wrzenia była kluczowym czynnikiem determinującym dynamikę adsorpcji badanych związków. Z kolei Zhu i wsp. [63] donoszą, że w przypadku adsorpcji konkurencyjnej (*competitive adsorption*) VOCs o wysokiej temperaturze wrzenia i większej masie cząsteczkowej zajmują w pierwszej kolejności dostępne miejsca adsorpcyjne.

Powierzchnia właściwa i objętość porów to kluczowe czynniki warunkujące adsorpcję VOCs po stronie adsorbentów. W większości przypadków wysoka wartość powierzchni właściwej materiału jest korzystna dla procesu adsorpcji, ponieważ związana jest z większą liczbą dostępnych miejsc aktywnych dla cząsteczek adsorbentu [186]. Li i wsp. [85] sprawdzili wpływ powierzchni właściwej oraz objętości porów podczas adsorpcji toluenu na różnych grupach adsorbentów: węglach aktywnych, zeolitach, wysoko usieciowanych żywicach polimerowych (*Hyper-Crosslinked Polymer Resins* – HPRs) oraz MOFs: MOF-5, MIL-101, MOF-177. Analiza wyników wykazała, że adsorpcja toluenu wykazuje liniową zależność od wartości  $S_{\text{BET}}$  badanych adsorbentów ( $R^2 = 0,9782$ ). Wysoki współczynnik korelacji uzyskano również dla zależności pojemności adsorpcyjnej od objętości porów -  $R^2 = 0,8969$ . Najwyższą pojemność adsorpcyjną stwierdzono dla MOF-ów (średnio  $796,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , maksymalnie  $1375 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), które przewyższały węgle aktywne, HPRs oraz zeolity. Należy jednak podkreślić, że wysoka wartość powierzchni właściwej nie zawsze bezpośrednio przekłada się na większą pojemność adsorpcyjną wobec lotnych związków organicznych. Takie doniesienia przedstawiają Gil i wsp. [189], którzy podczas badań adsorpcji toluenu na różnych próbkach węgla aktywnego wykazali, że dla materiału o mniejszej powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}} = 98 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) odnotowano wyższą pojemność adsorpcyjną sięgającą  $656 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  niż dla próbki o bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}} = 2719 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), gdzie wyniosła ona  $346 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Rozmiar porów również w znaczący sposób wpływa na adsorpcję. Wąskie mikropory stanowią aktywne miejsca adsorpcyjne dla małych cząsteczek VOCs, podczas gdy większe mikropory i małe mezopory skutecznie wychwytyją cząsteczki o większych rozmiarach. Obecność większych mezoporów w strukturze sorbentu sprzyja dyfuzji cząsteczek oraz kondensacji VOCs przy wyższych ciśnieniach, co istotnie zwiększa całkowitą pojemność adsorpcyjną sorbentu [186]. Kim i wsp. [190] badali adsorpcję różnych przedstawicieli VOCs, tj. benzen, toluen, o-, m-, p-ksylen, metanol, etanol, izopropanol i metyloetyloketon na zeolitach. Analiza wyników wykazała, że cząsteczki gazu o małej średnicy mieszczącej się w zakresie 0,38–0,53 nm w łatwy sposób ulegają adsorpcji. Dodatkowo stwierdzono, że istotnym czynnikiem, wpływającym na adsorpcję analizowanych adsorbatów na zeolitach jest objętość mezoporów – wraz z jej wzrostem zwiększa się pojemność adsorpcyjna.

Mechanizm adsorpcji VOCs związany jest zazwyczaj zarówno z adsorpcją fizyczną, jak i chemiczną. W związku z tym na jego przebieg istotny wpływ ma zarówno rodzaj i ilość grup funkcyjnych chemicznych na powierzchni sorbentu. Przykładowo Choma i wsp. [186] donoszą, że grupy karboksylowe i hydroksylowe wykazują silną zdolność do adsorpcji elektronów. Z kolei Li i wsp. [85] wskazują, że adsorpcja benzenu i toluenu opiera się głównie na tworzeniu kompleksów elektronowych pomiędzy grupami funkcyjnymi o charakterze kwasowym (takimi jak grupa karboksylowa) a pierścieniem benzenowym. Wiązanie cząsteczek benzenu z powierzchnią adsorbentów następuje dzięki wytworzeniu oddziaływań wodorowych pomiędzy grupami tlenowymi a pierścieniem aromatycznym. Proces dyfuzji polega natomiast na adsorpcji benzenu lub toluenu na ściankach porów materiału za pośrednictwem sił van der Waalsa a w mezoporach cząsteczki VOCs mogą ulegać kondensacji kapilarnej. Naukowcy zbadali również zależność pomiędzy pojemnością adsorpcyjną benzenu a liczbą grup funkcyjnych co przedstawia Rysunek 15. Wyniki wskazują, że pojemność adsorpcyjna VOCs wzrasta liniowo wraz ze zwiększaniem liczby grup funkcyjnych. Współczynnik korelacji dla adsorpcji benzenu wynosi  $R^2 = 0,98152$ , natomiast dla metanolu wynosi  $R^2 = 0,95638$ .



Rysunek 15. Zależność pomiędzy pojemnością adsorpcyjną benzenu oraz metanolu ilością powierzchniowych grup funkcyjnych [85].

Adsorpcja VOCs na materiałach porowatych jest w większości procesem egzotermicznym opierającym się na adsorpcji fizycznej. W związku z tym wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się spadek właściwości adsorpcyjnych [191,192]. Niemniej jednak w literaturze można znaleźć dane wskazujące, że podwyższenie temperatury adsorpcji może sprzyjać dyfuzji molekularnej, co z kolei może prowadzić do zwiększenia szybkości adsorpcji [86]. Chiang i wsp. [193] wykazali takie zachowanie podczas adsorpcji C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> na węglu aktywnym w zakresie temperatur 35–45 °C, gdzie zaobserwowano wzrost pojemności adsorpcyjnej. Wskazuje to, że wpływ temperatury na adsorpcję lotnych związków organicznych jest złożony.

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, duża wilgotność powietrza może wpływać negatywnie na proces adsorpcji VOCs, ze względu na to cząsteczki wody mogą w sposób konkurencyjny zajmować miejsca aktywne w porach adsorbentu. Natomiast w przypadku wysokiego stężenia gazów, do porów wnika więcej cząsteczek VOCs, co powoduje, że moment, w którym adsorbent przestaje skutecznie pochłaniać gazy, następuje szybciej [86].

## 1.7 Ocena właściwości antybakteryjnych materiałów sorpcyjnych

Obecność mikroorganizmów chorobotwórczych w środowisku życia człowieka stanowi istotne zagrożenie zdrowotne, wynikające z ich zdolności do wywoływania szeregu chorób oraz infekcji. Jednym z podejmowanych kierunków przeciwdziałania temu problemowi jest wytwarzanie materiałów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, które znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, a także w obszarze technologii biomedycznych [194–196]. Zgodnie z definicją przedstawioną w normie ISO 20743, aktywność antybakteryjna określana jest jako zdolność materiału do zapobiegania bądź ograniczania wzrostu bakterii, redukcji ich liczebności lub całkowitej eliminacji [197]. W literaturze wyróżnia się trzy podstawowe mechanizmy działania czynników o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych: uwalnianie substancji przeciwbakteryjnych; działanie kontaktowe, eliminujące bakterie bezpośrednio po ich adhezji, bez konieczności uwalniania substancji czynnych oraz zastosowanie powierzchni o właściwościach antyadhezyjnych, które ograniczają przywieranie mikroorganizmów [197,198].

Wyróżnia się pięć ogólnych kategorii testów *in vitro* dla materiałów przeciwdrobnoustrojowych: testy o wysokim stosunku powierzchni do objętości, test dyfuzyjno-krażkowy (metoda oznaczania strefy zahamowania wzrostu na podłożu agarowym), testy zawieszinowe, testy adhezji oraz testy biofilmu.

Testy o wysokim stosunku powierzchni do objętości opierają się na kontakcie między badaną powierzchnią a mikroorganizmami, w celu wywołania interakcji między nimi. Badanie odbywa się poprzez umieszczenie bakterii między badaną próbką a innym sterylnym materiałem nieposiadającym właściwości antybakteryjnych, takim jak szkło lub plastik. Najczęściej stosowaną metodą badania materiałów antybakteryjnych w tej kategorii jest norma ISO 22196.

Test dyfuzyjno-krażkowy to metoda polegająca na umieszczeniu badanego materiału na powierzchni agaru zaszczerpionego mikroorganizmami, gdzie uwalniane substancje aktywne mogą wytworzyć widoczną strefę zahamowania wzrostu. Metody tego typu, takie jak ISO 20645 (dla bakterii) i AATCC 30 (dla grzybów), są szybkie i proste, pozwalają na wstępną ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Do ich ograniczeń zalicza się m.in. warunki inkubacji nieodzwierciedlające rzeczywistego użycia materiału, dostępność składników odżywczych w agarze oraz fakt, że aktywność materiału może nie być wykryta, jeśli substancja aktywna nie dyfunduje z materiału.

Testy zawieszinowe polegają na umieszczeniu badanego materiału w płynnym podłożu zawierającym mikroorganizmy, inkubacji, a następnie oznaczeniu liczby przeżywających komórek (jtk) poprzez wysiew i liczenie kolonii. Ze względu na to, że inokulum nie jest umieszczone bezpośrednio na materiale, ten rodzaj testów można jedynie stosować do próbek, które uwalniają środki przeciwdrobnoustrojowe [199]. Jedną z głównych metod należących do tej grupy testów jest norma ISO 20743 [198].

Testy adhezji to metody służące do ilościowego określenia liczby bakterii zdolnych do przyczepienia się do materiału przeciwdrobnoustrojowego. Wyróżnią się dwa typy testów adhezji. Pierwszy związany jest z inokulacją bakterii w czasie 1-4 godzin na powierzchni materiału. Po upływie tego czasu usuwa się bakterie nieprzylegające, a przyległe oznacza się przez wysiew na agarze, inkubację oraz policzenie liczby przeżywających komórek (jtk). Natomiast drugi opiera się na przepływie zawiesiny bakteryjnej przez komorę zawierającą materiał przeciwbakteryjny, a następnie barwieniu żywych i martwych komórek przyczepionych do powierzchni w celu określenia stanu przeżywalności komórek przyczepionych.

Testy biofilmu to metody badawcze służące do oceny zdolności mikroorganizmów do tworzenia biofilmu na powierzchniach oraz skuteczności materiałów o działaniu przeciwdrobnoustrojowym do zapobieganiu jego powstawaniu lub niszczeniu już utworzonego biofilmu [198,199]. Biofilm to zbiorowisko mikroorganizmów osadzonych na powierzchni i otoczonych matrycą polisacharydową. Testy są złożone i obejmują m.in. hodowlę biofilmu w bioreaktorach, obserwację jego wzrostu oraz ocenę przeżywalności bakterii [199].

Czynniki determinujące właściwości antybakteryjne materiałów można sklasyfikować w trzech głównych grupach. Pierwsza z nich obejmuje właściwości materiału wykazującego potencjalne działanie przeciwdrobnoustrojowe. Uwzględniają one zarówno skład chemiczny próbek, jak i parametry powierzchniowe, takie jak sztywność, elastyczność, geometria czy zwilżalność. W literaturze podkreśla się, że kluczowym czynnikiem determinującym właściwości antybakteryjne materiałów jest ich topografia powierzchni. Druga grupa obejmuje czynniki biologiczne, w tym budowę ścian komórkowych mikroorganizmów (ze szczególnym uwzględnieniem różnic pomiędzy bakteriami Gram-dodatnimi i Gram-ujemnymi), ich morfologię oraz zdolność ruchu. Trzecią grupę stanowią czynniki środowiskowe, do których zalicza się czas i sposób kontaktu materiału z mikroorganizmem, wartość pH, temperaturę, wilgotność, siłę jonową, a także obecność warstwy kondycjonującej, tj. warstwy cząsteczek organicznych i mineralnych osadzających

się na powierzchni po zanurzeniu w roztworze. Warstwa ta odgrywa istotną rolę w interakcji pomiędzy powierzchnią a adhezującymi bakteriami [200–202].

Istnieje wiele strategii dotyczących poprawy właściwości antybakteryjnych materiałów. Jako jeden z najczęściej opisywanych przykładów podaje się wprowadzenie do struktur materiałów nanocząsteczek wykazujących działanie biobójcze takich jak nanocząstki m.in. Ag, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO, Au, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [194] lub modyfikację składu chemicznego powierzchni [202]. Kolejną metodą jest zmiana nanostruktury próbek poprzez elektropolerowanie [203], wytrawianie elektrochemiczne [204], nanokawitację [205], nanomodyfikację [198,206]. Znane jest również zastosowanie obróbki plazmowej powierzchni w celu nadania jej właściwości antybakteryjnych [207], a także powłok fotokatalitycznych oraz fotoaktywnych zawierające fotoczułacz [208].

## 1.8 Cel pracy

Celem prac realizowanych w ramach doktoratu jest opracowanie adsorbentów do usuwania lotnych związków organicznych z fazy gazowej. Projekt zakłada otrzymanie materiałów hybrydowych które oprócz właściwości adsorpcyjnych będą wykazywać działanie antybakteryjne. W tym celu do glinokrzemianu o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych, uzyskanego w pierwszej części projektu, zostaną wprowadzone dodatkowe komponenty, takie jak chitozan oraz azotan srebra lub cynku.

Otrzymane materiały będą przeznaczone do pracy w systemach oczyszczania powietrza jako antybakteryjne wkłady filtracyjne. Ponadto będą charakteryzowały się możliwością regeneracji i wielokrotnego użycia w kolejnych cyklach, przy minimalnej utracie pojemności adsorpcyjnej oraz masy. Dodatkowym celem badań jest rozszerzenie wiedzy w zakresie modyfikacji i zastosowania glinokrzemianów warstwowych oraz materiałów na ich bazie – materiały te zostaną po raz pierwszy wykorzystane do adsorpcji lotnych związków organicznych z fazy gazowej.

Aby osiągnąć wyznaczone cele pracy, sformułowano poniższe hipotezy badawcze, które były weryfikowane w toku badań:

- Chemiczna modyfikacja wermikulitu prowadzi do zwiększenia porowatości materiału, co przekłada się na poprawę właściwości adsorpcyjnych materiału.
- Adsorbenty oparte na modyfikowanych glinokrzemianach skutecznie usuwają wybrane lotne zanieczyszczenia z fazy gazowej.
- Wytworzone materiały zachowują możliwość regeneracji termicznej, co pozwala na ich wielokrotne wykorzystanie.
- Wprowadzenie do układu cynku lub srebra umożliwia nadanie materiałom właściwości antybakteryjnych.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1 Materiały

Do przeprowadzenia badań wybrano wermikulit pochodzący z Ugandy, dostarczony przez firmę VERMECO. Wybór ten poprzedziły badania wstępne, obejmujące testy wermikulitów z różnych źródeł: Republiki Południowej Afryki, Bułgarii, Chin oraz Ugandy. Spośród badanych próbek największą powierzchnię właściwą wykazywał materiał z Ugandy, dlatego został on wybrany jako materiał modelowy. Frakcję mineralną wermikulitu 2-4 mm poddano mieleniu w młynku planetarno-kulowym (Retsch, PM 100) przez 8 godzin. Uzyskany materiał przesiano na sicie do uziarnienia <0,1 mm.

### 2.2 Odczynniki chemiczne i sprzęt pomocniczy

W Tabeli 2 zestawiono odczynniki chemiczne wykorzystane do przeprowadzenia modyfikacji kwasowej wermikulitu oraz reakcji otrzymywania materiałów hybrydowych.

Tabela 2. Spis odczynników chemicznych.

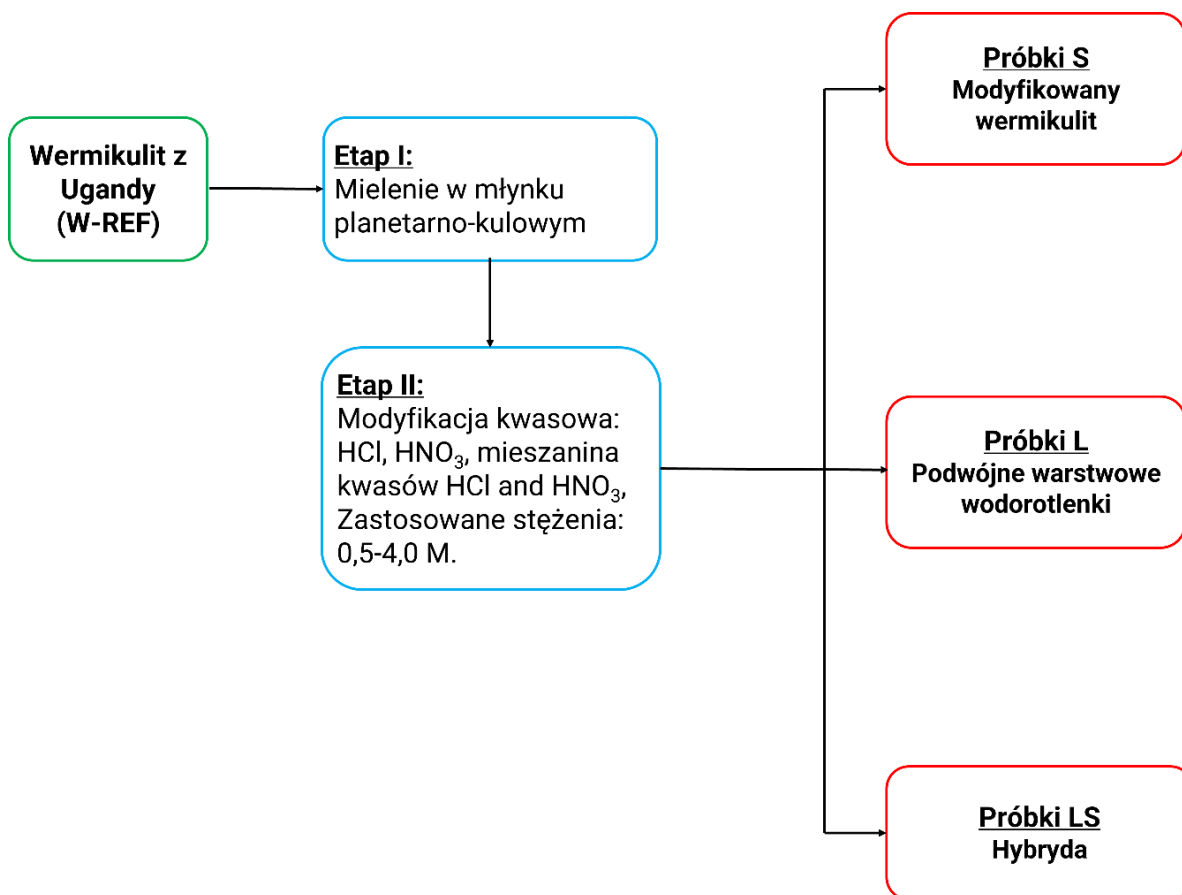
Lp.	Nazwa	Wzór chemiczny	Klasa czystości	Producent
1.	Kwas azotowy (V), 65%	HNO <sub>3</sub>	czystość do analiz	Chempur
2.	Kwas chlorowodorowy	HCl	czystość do analiz	Chempur
3.	Kwas etanowy	CH <sub>3</sub> COOH	czystość do analiz	Chempur
4.	Wodorotlenek sodu	NaOH	czystość do analiz	Chempur
5.	Poli(2-deoksy-2-aminoglukozę), masa molowa: 100000-300000	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	czystość laboratoryjna	Acros Organics
6.	Azotan cynku sześciowodny	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	czystość do analiz	Chempur
7.	Srebro(I) azotan	AgNO <sub>3</sub>	czystość do analiz	P.P.H. Stanlab Sp. J.

Do eksperymentów wykorzystano wirówkę laboratoryjną Eppendorf 5810R. Do rozdrabniania próbek modyfikowanego kwasowo wermikulitu oraz zastosowano ucierak móżdżerzowy RM 200 firmy Retsch. Wszystkie próbki suszono w suszarce laboratoryjnej.

### 2.3 Zakres i schemat badań

Jako modelowy surowiec do badań wybrano wermikulit z Ugandy. Materiał przed przeprowadzeniem modyfikacji kwasowych poddano mieleniu w młynku planetarno-kulowym. Zmielony wermikulit poddano obróbce kwasowej, stosując roztwory kwasów o stężeniach 1, 2 i 3 M, w wyniku czego otrzymano trzy rodzaje materiałów: modyfikowany

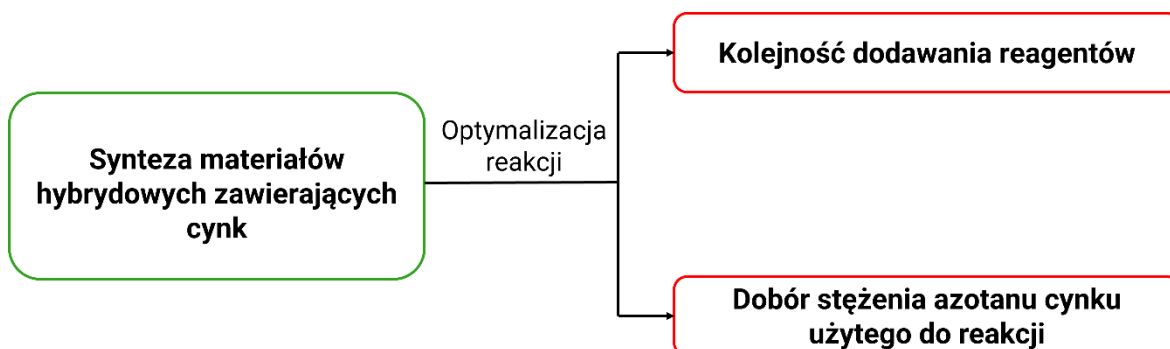
wermikulit (próbki S), podwójne warstwowe wodorotlenki (próbki L) oraz hybrydy na bazie modyfikowanego wermikulitu i podwójnych warstwowych wodorotlenków (próbki LS) (Rysunek 16).



Rysunek 16. Schemat badań prowadzonych w ramach modyfikacji kwasowej wermikulitu.

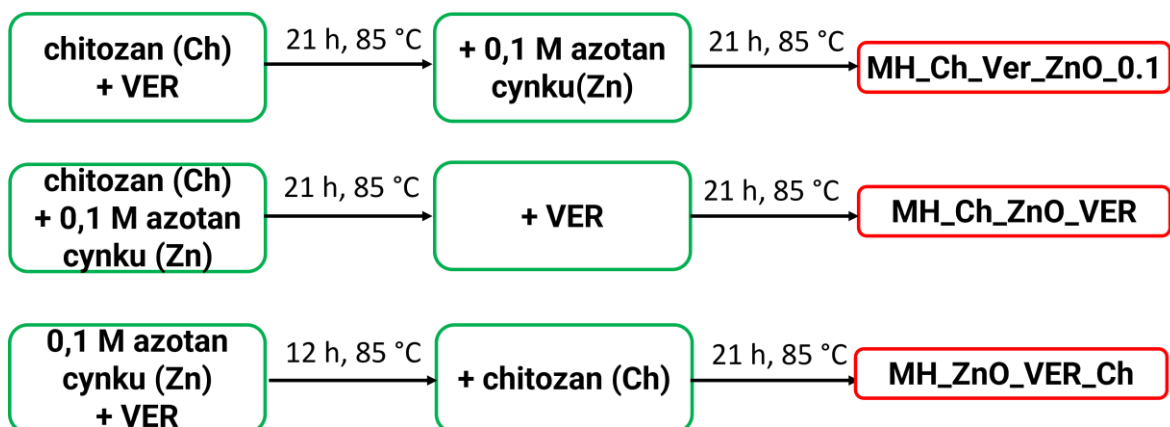
Uzyskane materiały poddano wstępnej charakterystyce w celu oceny ich przydatności do otrzymywania materiałów hybrydowych wykazujących właściwości adsorpcyjne i przeciwdrobnoustrojowe. Do badań zastosowano analizę powierzchni właściwej metodą BET. Na podstawie uzyskanych wyników jako materiały o optymalnych właściwościach wybrano modyfikowany wermikulit – próbki S. Dla tych materiałów przygotowano dodatkowo próbki modyfikowane roztworami kwasów o stężeniu 4 M. Dla wszystkich otrzymanych materiałów z grupy S wykonano następujące analizy: adsorpcję/desorpcję azotu, spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektrometrię rentgenowską (XRF), analizę termogravimetryczną (TGA), testy screeningowe metodą chemisorpcji impulsowej, testy adsorpcji względem dwutlenku węgla a dla wybranych próbek również transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Uwzględniając uzyskane wyniki, dokonano wyboru modyfikowanego wermikulitu –

W\_Cl\_3\_0\_S, który posłużył do otrzymania docelowych materiałów hybrydowych. Próbkę oznaczono określeniem „VER”. Przygotowano dwa rodzaje adsorbentów: zawierające cynk – MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X oraz zawierające srebro – MH\_Ch\_Ag\_X\_VER. W ramach przeprowadzonych badań dokonano optymalizacji reakcji syntezy obydwu typów materiałów hybrydowych (Rysunek 17, 18 i 19).



Rysunek 17. Schemat badań prowadzonych w ramach otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających cynk.

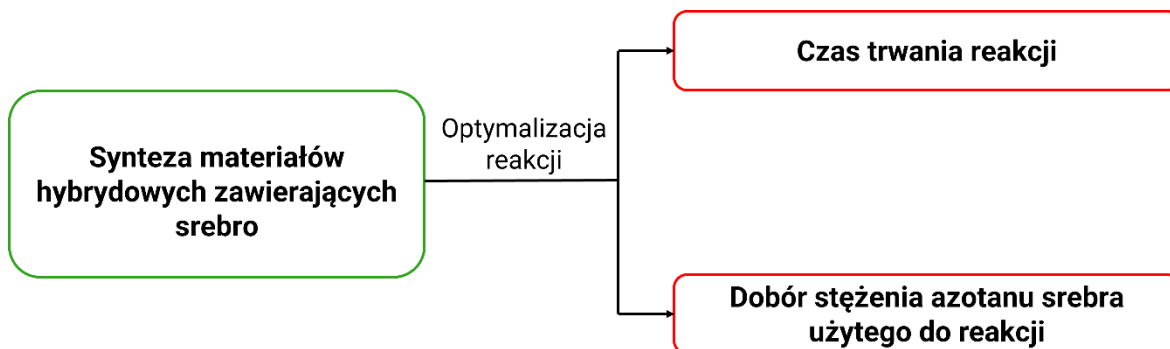
Dla materiałów hybrydowych zawierających cynk w pierwszym etapie celem było sprawdzenie czy kolejność dodawania składników podczas procesu syntezy wpływa na właściwości otrzymywanych materiałów oraz wybór takiej kombinacji, która pozwala na uzyskanie materiału o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych (Rysunek 18). Badane próbki scharakteryzowano korzystając z następujących metod: pomiarów adsorpcji azotu, analizy metodą ICP-OES oraz testów adsorpcji par w temperaturze 25 °C (izotermi).



Rysunek 18. Otrzymywanie materiałów hybrydowych zawierających cynk przy zastosowaniu różnej kolejności dodawania składników do mieszaniny reakcyjnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań uznano, że najbardziej odpowiednią metodą syntezy materiałów hybrydowych zawierających cynk jest procedura, w której chitozan w pierwszej kolejności reaguje z modyfikowanym wermikulitem, a następnie z azotanem cynku.

Korzystając z tej procedury otrzymano kilka związków, stosując różne stężenia azotanu cynku, które następnie przebadano przy użyciu następujących metod: adsorpcja/desorpcja azotu, spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), dyfrakcja rentgenowska (XRD), analiza termogravimetryczna (TGA), testy adsorpcji par izopropanolu, analiza metodą ICP-OES a dla wybranych próbek również transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), analiza SEM/EDS, testy adsorpcji par benzenu, dwutlenku węgla, ocena aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej.



Rysunek 19. Schemat badań prowadzonych w ramach otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających srebro.

W przypadku materiałów zawierających srebro, w pierwszym etapie celem było sprawdzenie, jaki wpływ na właściwości wytwarzanych materiałów ma czas trwania syntezy oraz wybór takich warunków prowadzenia reakcji otrzymywania, która pozwala na uzyskanie materiału o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych. Badane próbki scharakteryzowano korzystając z następujących metod: pomiar adsorpcji azotu, analiza metodą ICP-OES oraz pomiar adsorpcji par izopropanolu w temperaturze 25 °C (izotermy). Po wybraniu optymalnej metody otrzymywania zsyntetyzowano kilka związków, stosując różne stężenia azotanu srebra, które następnie przebadano przy użyciu następujących metod: adsorpcja/desorpcja azotu, spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), dyfrakcja rentgenowska (XRD), analiza termogravimetryczna (TGA), testy adsorpcji par izopropanolu, analiza metodą ICP-OES a dla wybranych próbek również transmisyjna mikroskopia elektronowa

TEM), analiza SEM/EDS, pomiar adsorpcji par benzenu, dwutlenku węgla, ocena aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej.

## **2.4 Metody wytwarzania materiałów**

### **2.4.1 Procedura modyfikacji kwasowej wermikulitu**

- **Otrzymywanie modyfikowanego wermikulitu – próbki S**

Zmielony wermikulit (W\_REF) poddano obróbce kwasowej jednym z trzech kwasów: azotowym(V) ( $\text{HNO}_3$ ), chlorowodorowym (HCl) lub mieszaniną obu wyżej wymienionych substancji (1:1). 10 g wermikulitu traktowano roztworem kwasu o stężeniu od 0,5 do 4,0 M, mieszając przez 2 godziny w zlewce w temperaturze pokojowej (500 obr./min). Następnie próbkę odwirowano (4000 obr./min), w celu oddzielenia kwasu od wermikulitu i zebrania supernatantu. Zmodyfikowany materiał dokładnie wymieszano i przepłukano 5-krotną ilością wody użytą do reakcji ( $500 \text{ cm}^3$ ) w 4 cyklach z wykorzystaniem wirówki laboratoryjnej (4000 obr./min). Uzyskane próbki suszono w temperaturze  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Modyfikowane kwasowo próbki wermikulitu oznaczono według następującego schematu: W\_kwas\_stężenie\_S, gdzie „kwas” oznacza zastosowany do modyfikacji kwas –  $\text{HNO}_3$  (NO3), HCl (Cl), mieszaninę kwasów  $\text{HNO}_3$  i HCl (NO3\_Cl), „stężenie” odpowiada stężeniu molowemu w zakresie od 0,5 do 4,0 M, natomiast „S” odnosi się do tej grupy materiałów, np. W\_Cl\_1\_0\_S.

- **Otrzymywanie podwójnych warstwowych wodorotlenków – próbki L**

Zmielony wermikulit (W\_REF) o masie 10 g umieszczano w zlewce w roztworze jednego z trzech kwasów: azotowego ( $\text{HNO}_3$ ), chlorowodorowego (HCl) lub mieszaniny obu wyżej wymienionych substancji (1:1). Układ mieszano przez 2 godziny w zlewce w temperaturze pokojowej (500 obr./min). Po zakończeniu trawienia materiał odwirowano. Kwasową pozostałość po pierwszym odwirowaniu przeniesiono do kolby okrągłodennej i dodano czynnik alkalizujący w postaci NaOH aż do uzyskania  $\text{pH} = 11$ . Układ mieszano w temperaturze  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Po tym czasie otrzymany produkt odwirowano (4000 obr./min) i przepłukano 5-krotną ilością wody użytą do reakcji ( $500 \text{ cm}^3$ ) w czterech cyklach z wykorzystaniem wirówki laboratoryjnej (4000 obr./min). Uzyskane próbki suszono w temperaturze  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Otrzymane podwójne warstwowe wodorotlenki oznaczono według następującego schematu: W\_kwas\_stężenie\_L, gdzie „kwas” –  $\text{HNO}_3$  (NO3), HCl (Cl), mieszaninę kwasów  $\text{HNO}_3$  i HCl (NO3\_Cl), „stężenie” odpowiada stężeniu molowemu w zakresie od 0,5 do 4,0 M, natomiast „L” odnosi się do tej grupy materiałów, np. W\_Cl\_1\_0\_L.

- **Otrzymywanie hybryd na bazie modyfikowanego wermikulitu i podwójnych warstwowych wodorotlenków – próbki LS**

Zmielony wermikulit (W\_REF) o masie 10 g umieszczono w kolbie okrągłodennej w roztworze jednego z trzech kwasów: azotowego (HNO<sub>3</sub>), chlorowodorowego (HCl) lub mieszaniną obu wyżej wymienionych substancji (1:1). Układ mieszano przez 2 godziny w zlewce w temperaturze pokojowej (500 obr./min). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano czynnik alkalizujący w celu strącenia podwójnego warstwowego wodorotlenku na powierzchni trawionego glinokrzemu. Układ mieszano w temperaturze 60 °C przez 24 godziny. Po tym czasie otrzymany produkt odwirowano (4000 obr./min) i przepłukano 5-krotną ilością wody użytą do reakcji (500 cm<sup>3</sup>) w czterech cyklach z wykorzystaniem wirówki laboratoryjnej (4000 obr./min). Uzyskane próbki suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Otrzymane podwójne warstwowe wodorotlenki oznaczono według następującego schematu: W\_kwas\_stężenie\_LS, gdzie „kwas” oznacza zastosowany do modyfikacji kwas – HNO<sub>3</sub> (NO<sub>3</sub>), HCl (Cl), mieszaninę kwasów HNO<sub>3</sub> i HCl (NO<sub>3</sub>\_Cl), „stężenie” odpowiada stężeniu molowemu w zakresie 0,5 do 4,0 M, natomiast „LS” odnosi się do tej grupy materiałów, np. W\_Cl\_1\_0\_LS.

#### **2.4.2 Procedura otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających cynk**

Syntezę materiałów hybrydowych zawierających cynk optymalizowano, zmieniając kolejność dodawania reagentów (Rysunek 17). Trzy otrzymane w ten sposób próbki nazwano zgodnie z przyjętą sekwencją ich wprowadzania do układu. Szczegółowy opis procesu ich otrzymywania przedstawiono poniżej:

- **MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1**

Przygotowano roztwór chitozanu w 1-procentowym kwasie octowym (5 g·dm<sup>3</sup>), do którego dodano zmodyfikowany kwasowo wermikulit (stosunek wagowy – 20:1). Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 85 °C przez 21 godzin. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez noc a następnie rozdrobniono w ucieraku móżdżerowym (Retsch, RM 200). Otrzymany materiał dodano do roztworu azotanu cynku o stężeniu od 0,1 M (stosunek wagowy – 1:20) i mieszano przez 21 godzin w temperaturze 85 °C. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą

destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Produkt końcowy rozdrobniono w ucieraku móżdziejowym (Retsch, RM 200).

- **MH\_Ch\_ZnO\_VER**

Przygotowano roztwór chitozanu w 1-procentowym kwasie octowym (5 g·dm<sup>3</sup>), do którego dodano roztwór 0,1 M azotanu cynku. Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 85 °C przez 21 godzin. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano zmodyfikowany kwasowo wermikulit (stosunek wagowy – 20:1) i mieszano przez 21 godzin w temperaturze 85 °C. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Produkt końcowy rozdrobniono w ucieraku móżdziejowym (Retsch, RM 200).

- **MH\_ZnO\_VER\_Ch**

Przygotowano roztwór 0,1 M azotanu cynku, do którego dodano zmodyfikowany kwasowo wermikulit (stosunek wagowy – 20:1). Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 85 °C przez 21 godzin. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny, a następnie rozdrobniono w ucieraku móżdziejowym (Retsch, RM 200). Otrzymany materiał dodano do roztworu chitozanu w 1-procentowym kwasie octowym (5 g·dm<sup>3</sup>) (stosunek wagowy – 1:20) i mieszano przez 21 godzin w temperaturze 85 °C. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Produkt końcowy rozdrobniono w ucieraku móżdziejowym (Retsch, RM 200).

Po wybraniu optymalnego sposobu wytwarzania adsorbentów zawierających cynk otrzymano kilka związków przy zastosowaniu różnego stężenia azotanu cynku korzystając z procedury opisanej poniżej:

Przygotowano roztwór chitozanu w 1% kwasie octowym (5 g·dm<sup>3</sup>), do którego dodano zmodyfikowany kwasowo wermikulit (stosunek wagowy – 20:1). Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 85 °C przez 21 godzin.

Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez noc a następnie rozdrobniono w ucieraku moździerzowym (Retsch, RM 200). Otrzymany materiał dodano do roztworu azotanu cynku o stężeniu od 0,1 do 0,25 M (stosunek wagowy – 1:20) i mieszano przez 21 godzin w temperaturze 85 °C. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Produkt końcowy rozdrobniono w ucieraku moździerzowym (Retsch, RM 200). Otrzymane materiały hybrydowe oznaczono według następującego schematu: MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X gdzie „MH” oznacza materiał hybrydowy, „Ch” – chitozan, „VER” – wermikulit modyfikowany 3 M roztworem HCl – W\_Cl\_3\_0\_S, „ZnO” – tlenek cynku obecny w produkcie końcowym, natomiast „X” odpowiada stężeniu molowemu azotanu cynku zastosowanego podczas procesu syntezy. We wszystkich otrzymanych próbkach stosunek masowy modyfikowanego wermikulitu do chitozanu wynosił 1:0,1.

### **2.4.3 Procedura otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających srebro**

Reakcję syntezy materiałów hybrydowych zawierających srebro optymalizowano stosując różny czas trwania reakcji oraz różne stężenie azotanu srebra. Materiały otrzymano stosując procedurę zamieszczoną poniżej:

Przygotowano roztwór chitozanu w 1-procentowym kwasie octowym (5 g·dm<sup>3</sup>), który zmieszano z roztworem azotanu srebra o stężeniu od 0,008 do 0,025 M (stosunek wagowy 1:1). Reakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 65 °C przez 6 godzin. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano zmodyfikowany kwasowo wermikulit (stosunek wagowy – 20:1) i mieszano w temperaturze 85 °C przez 21 godzin. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odwirowano na wirówce laboratoryjnej (4000 obr./min) przez 15 minut. Powstały osad kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, sączono pod próżnią. Suszono w temperaturze 200 °C przez 24 godziny. Produkt końcowy rozdrobniono w ucieraku moździerzowym (Retsch, RM 200). Otrzymane materiały hybrydowe oznaczono według następującego schematu: MH\_Ch\_Ag\_X\_VER gdzie „MH” oznacza materiał hybrydowy, „Ch” – chitozan, „Ag” – srebro obecne w produkcie końcowym, „X” – stężenie molowe azotanu srebra zastosowanego podczas procesu syntezy, „VER” – wermikulit modyfikowany 3 M

roztworem HCl – W\_Cl\_3\_0\_S. We wszystkich otrzymanych próbek stosunek masowy modyfikowanego wermikulitu do chitozanu wynosił 1:0,05.

W przypadku optymalizacji czasu trwania reakcji modyfikowano drugi etap procesu poprzez zastosowanie różnych czasów jego trwania: 21 godzin, 10 godzin oraz 6 godzin. W ramach badań zsyntezowano trzy materiały oznaczone jako MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER (21 godzin), MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02 (10 godzin) oraz MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 (6 godzin).

#### **2.4.4 Procedura wytwarzania pregranulatu z materiałów hybrydowych**

Rezultatem projektu są materiały adsorpcyjne w formie proszku. Docelowo adsorbenty miałyby występować jako granulaty (3-5 mm), ponieważ materiał w postaci granulowanej nie generuje, w przeciwieństwie do proszku, znacznych oporów przepływu powietrza oraz nie zatyka filtrów. W związku z tym opracowano formę pośrednią umożliwiającą wytworzenie granulatu z uzyskanych materiałów hybrydowych. Adsorbenty w formie proszku prasowano pod ciśnieniem (maksymalne obciążenie do 2 ton) do formy tabletek z zastosowaniem prasy hydraulicznej (Mini Pellet Hydraulic Press) wyposażonej w wykonaną specjalnie na potrzeby eksperymentu formę z Nylonu PA12. Następnie uzyskaną tabletkę poddawano wygrzewaniu w temperaturze 200 °C przez 15 minut. Tak przygotowany materiał określono jako prototyp granulatu.

### **2.5 Metody charakterystyki badanych materiałów**

#### **2.5.1 Adsorpcja – desorpcja azotu w 77K**

Pomiary adsorpcji azotu przeprowadzono w temperaturze -196 °C z wykorzystaniem analizatora powierzchni właściwej i porowatości 3 Flex firmy Micromeritics. Przed pomiarem próbki odgazowywano w temperaturze 200 °C przez 12 godzin. Do obliczenia powierzchni właściwej zastosowano metodę Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) na podstawie izotermy adsorpcji. Powierzchnię zewnętrzną ( $S_{ext}$ ) oraz powierzchnię mikroporów ( $S_{micro}$ ) wyznaczono metodą t-plot. Całkowitą objętość porów ( $V_{total}$ ), objętość mikroporów ( $V_{micro}$ ) oraz rozkład wielkości porów wyznaczono z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości NLDFT (*Non Localized Density Functional Theory*).

#### **2.5.2 Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)**

Badanie materiałów metodą spektroskopii w podczerwieni (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FT-IR) przeprowadzono za pomocą spektrometru Tensor 27 EQ firmy Bruker z wykorzystaniem przystawki ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Do pomiaru

widm zastosowano rozdzielczość spektralną wynoszącą  $4\text{ cm}^{-1}$  w zakresie spektralnym  $4000\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.5.3 Analiza morfologii powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)/EDS**

Obrazowanie powierzchni wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (*Scanning Electron Microscope* – SEM) – FEI QEMSCAN®650F. Do badań wykorzystano detektor EDS umożliwiający identyfikację pierwiastków. Ze względu na dużą heterogeniczność badanych próbek, analizę składu pierwiastkowego materiałów przeprowadzono w sposób niestandardowy, zbierając dane z większego obszaru, zamiast z pojedynczych punktów.

### **2.5.4 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)**

Morfologia i struktura materiałów została oceniona za pomocą analizy transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) typu HR-S/TEM – FEI TITAN<sup>3</sup> G2 60-300.

### **2.5.5 Oznaczenie składu pierwiastkowego metodą ICP-OES**

Przed pomiarem spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* – ICP-OES) wszystkie badane próbki zostały poddane mineralizacji w układzie zamkniętym w piecu mikrofalowym Ethos One firmy Milestone. Do naczynek teflonowych odważono około  $0,1\text{ g}$  analizowanych próbek. Do każdej z próbek dodano stężone kwasy do analiz śladowych:  $9\text{ cm}^3$  67-70%  $\text{HNO}_3$ ,  $3\text{ cm}^3$  34-37%  $\text{HCl}$  oraz  $2\text{ cm}^3$  47%  $\text{HF}$ . Tak przygotowane próbki włożono do mineralizatora mikrofalowego umieszczając w rotorze, a następnie po zakończeniu programu temperaturowego przeniesiono ilościowo do polipropylenowych kolb miarowych o pojemności  $25\text{ cm}^3$  i uzupełniono wodą dejonizowaną. Próbki po mineralizacji poddano pomiarom zawartości pierwiastków na spektrometrze atomowej emisji w plazmie wzbudzonej indukcyjnie (Thermo Scientific iCAP 7400 Duo wraz z automatycznym podajnikiem próbek TELEDYNE CETAC ASX-560. Przed oznaczeniem wykonana została pięciopunktowa krzywa kalibracyjna w zakresie od  $0,01$  do  $10,0\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-1}$  przygotowana z certyfikowanych roztworów wzorcowych cynku i srebra. Wynik zawartości cynku i srebra odczytano z pomiaru przy długościach fali odpowiednio  $\text{Zn } 206,200\text{ nm}$  i  $\text{Ag } 338,289\text{ nm}$ .

### **2.5.6 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)**

Dyfraktogramy badanych materiałów zarejestrowano za pomocą dyfraktometru EMPYREAN firmy PANalytical. Jako źródło emisji promieniowania rentgenowskiego wykorzystano lampę miedziową (40 kV, 30 mA). Wszystkie materiały badano w zakresie kątowym  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  stosując krok  $0,02^\circ$  i 1 s na każdy stopień.

### **2.5.7 Spektrometria rentgenowska (XRF)**

Skład pierwiastkowy surowca wyjściowego oraz wermikulitu po modyfikacji kwasowej analizowano przy użyciu spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (X-ray fluorescence – XRF). Pomiary przeprowadzono za pomocą spektrometru Thermo Fisher Scientific Arl Quant’x EXDRF Analyzer z wysokorozdzielczym detektorem Si(Li) w próżni.

### **2.5.8 Analiza termograwimetryczna (TGA)**

Pomiary termograwimetryczne wykonano z wykorzystaniem Termowagi TGA2 firmy Mettler Toledo. Analizy wykonano w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , w zakresie temperatur  $25\text{-}800^\circ\text{C}$ .

### **2.5.9 Ocena aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej**

Przeprowadzono ocenę aktywności antybakteryjnej oraz przeciwgrzybiczej wybranych materiałów hybrydowych. Czas ekspozycji dla wszystkich testowanych mikroorganizmów wynosił 24 godzin. W ramach badań właściwości antybakteryjnych próbek wykonano w trzech powtórzeniach techniczne testy zgodnie z normą PN-EN ISO 20743:2021 metodą hodowli na płytkach. Do badań wytypowano trzy szczepy bakteryjne:

- *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538,
- *Escherichia coli* ATCC® 5739,
- *Bacillus subtilis* ATCC® 6633.

W odniesieniu do aktywności przeciwgrzybiczej, ze względu na brak bezpośrednich norm dla obiektów w formie proszku, zaadaptowano metodę opisaną w normie PN-EN ISO 846:2019, która dotyczy oceny działania mikroorganizmów (w tym grzybów) na tworzywa sztuczne. Adaptacja ta polegała na dostosowaniu procedury badawczej do formy proszku oraz do warunków inkubacji w płynnej pożywce, a następnie pomiaru wartości jtk/mL (jednostek tworzących kolonie) metodą hodowli na płytkach. Czas ekspozycji (T) dla wszystkich sprawdzonych mikroorganizmów wynosił 24 godziny. Testy przeciwgrzybicze przeprowadzono dla dwóch gatunków grzybów:

- *Aspergillus brasiliensis* ATCC® 16404,

- *Candida albicans* ATCC® 10231.

Parametry aktywności przeciwbakteryjnych (A) oraz przeciwgrzybiczych (zaadaptowane A) zostały określone na podstawie średnich wartości pochodzących z trzech powtórzeń technicznych, zgodnie z poniższym wzorem:

$$A = F - G$$

gdzie:

- A - wartość aktywności przeciwbakteryjnej/przeciwgrzybiczej,
- F - wartość wzrostu na próbce kontrolnej, obliczona jako  $F = \log_{10}C_t - \log_{10}C_0$ ,
- G - wartość wzrostu na próbce z obiektem badanym, obliczona jako  $G = \log_{10}T_t - \log_{10}T_0$ ,
- $\log_{10}C_t$  - logarytm dziesiętny średniej liczby jtk grzybów w próbkach kontrolnych po inkubacji,
- $\log_{10}C_0$  - logarytm dziesiętny średniej liczby jtk grzybów w próbkach kontrolnych natychmiast po zaszczepieniu,
- $\log_{10}T_t$  - logarytm dziesiętny średniej liczby jtk grzybów w próbkach z obiektem badanym po inkubacji,
- $\log_{10}T_0$  - logarytm dziesiętny średniej liczby jtk grzybów w próbkach z proszkiem natychmiast po zaszczepieniu.

Zarówno do badań aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej jako obiekt kontrolny zastosowano próbkę W\_Cl\_3\_0\_S.

## **2.6 Badania właściwości adsorpcyjnych materiałów**

Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie otrzymanych materiałów jako adsorbentów lotnych związków organicznych do przeprowadzenia oceny właściwości adsorpcyjnych wybrano dwa związki z tej grupy, tj. polarny alkohol izopropylowy oraz niepolarny benzen. Przeprowadzono również dodatkowe pomiary adsorpcyjne względem dwutlenku węgla.

### **2.6.1 Adsorpcja względem par izopropanolu**

Badania adsorpcji względem par izopropanolu wykonano korzystając z urządzenia Autochem II-2920 firmy Micromeritics. Wszystkie testy przeprowadzono w temperaturze 25 °C. Badaną próbkę w ilości 0,025 g umieszczano w kwarcowej celi pomiarowej w kształcie litery U o średnicy wewnętrznej 9 mm, w ten sposób, aby tworzyła złożę o grubości 10 mm. Do eksperymentów zastosowano generator pary. Umożliwia on analizę przy użyciu oparów ciekłego izopropanolu przenoszonych przez gaz obojętny – w badaniach wykorzystano hel. Gaz odniesienia jest przepuszczany przez alkohol izopropylowy,

a następnie powstała para przechodzi przez strefę chłodzenia i strefę zaworu pętlowego w celu precyzyjnego wstrzyknięcia do próbki. Natężenie przepływu wszystkich strumieni gazu wynosiło  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  i było kontrolowane przez regulatory przepływu masowego. Ilość zaadsorbowanych par izopropanolu została obliczona na podstawie sygnałów detektora przewodności cieplnej (TCD). Przed analizą adsorbenty poddano wygrzewaniu w temperaturze  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  w przepływie helu przez 30 minut w celu usunięcia zanieczyszczeń i wilgoci, a następnie schłodzono do temperatury pokojowej.

Za pomocą urządzenia Autochem wykonano 2 rodzaje pomiarów:

- Testy screeningowe metodą chemisorpcji impulsowej. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu pętli ilościowej o objętości  $1,0 \text{ cm}^3$ . Testy wykonano stosując maksymalną wartość  $P/P_0$ .
- Izoterm adsorpcji metodą chemisorpcji impulsowej. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu pętli ilościowej o objętości  $5,0 \text{ cm}^3$ . W celu uzyskania pełnych izoterm adsorpcji par izopropanolu zastosowano szeroki zakres wartości względnego ciśnienia pary ( $P/P_0$ ) w celu odwzorowania adsorpcji w pełnym zakresie ciśnień, od niskich do bliskich ciśnieniu nasycenia.

### **2.6.2 Adsorpcja względem par benzenu**

Pomiary izoterm adsorpcji i desorpcji par benzenu wykonano przy użyciu wysokopróżniowej grawimetrycznej aparatury sorpcyjnej z wagami kwarcowymi typu McBaina-Bakra. Przed pomiarem próbki były odgazowywane w temperaturze  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  do czasu osiągnięcia próżni ok.  $15 \text{ } \mu\text{mHg}$ . Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej –  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  w pełnym zakresie ciśnień względnych dla benzenu.

### **2.6.3 Adsorpcja względem dwutlenku węgla**

Izoterm adsorpcji–desorpcji dwutlenku węgla zostały wykonane za pomocą analizatora sorpcji gazów 3Flex firmy Micromeritics w temperaturze  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  w łaźni lodowej, w zakresie ciśnień do 1 atm. Około 0,3 g adsorbentu umieszczono w celi pomiarowej i poddano wygrzewaniu w temperaturze  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 12 godzin pod obniżonym ciśnieniem w celu usunięcia wilgoci i zanieczyszczeń.

### **2.6.4 Modelowanie izoterm adsorpcji**

W celu lepszego zrozumienia mechanizmu adsorpcji par izopropanolu oraz benzenu na analizowanych materiałach do eksperymentalnych danych pochodzących z pomiarów adsorpcyjnych dopasowano trzy różne modele adsorpcji gazów: Langmuira, Freundlicha (dwuparametrowe) oraz Sipsa (trzyparametrowy).

Izoterma adsorpcji Langmuira zakłada, że adsorpcja jednowarstwowa zachodzi w jednorodnych miejscach na powierzchni adsorbentu. Ponadto jednym z jej założeń jest brak interakcji między adsorbowanymi cząsteczkami. Model Langmuira opisywany jest równaniem [209]:

$$q = \frac{q_{max}bP}{1 + bP}$$

gdzie  $q$  jest ilością zaadsorbowanego adsorbentu ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) w badanych próbkach,  $P$  jest ciśnieniem cząstkowym gazu (bar),  $q_{max}$  jest maksymalną zdolnością adsorpcyjną, a  $b$  jest stałą Langmuira.

Izoterma adsorpcji Freundlicha zakłada, że na niejednorodnej powierzchni adsorbentu zachodzi adsorpcja wielowarstwowa. Model ten przewiduje interakcje między adsorbowanymi cząsteczkami. Równanie Freundlicha można zapisać w następującej postaci [210]:

$$q = K_F P^{1/n}$$

gdzie  $q$  jest ilością zaadsorbowanego adsorbentu ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) w badanych próbkach,  $K_F$  i  $n$  są stałymi Freundlicha, a  $1/n$  jest związane z powinowactwem adsorpcyjnym.

Model adsorpcji Sips jest połączeniem modeli Langmuira i Freundlicha. Metodę tą zastosowano do układów heterogenicznych, w których jedna cząsteczka adsorbowana jest związana z więcej niż jednym miejscem adsorpcji. Ponadto, model ten opisuje cząsteczki adsorbowane znajdujące się w miejscach niezależnych od siebie. Założenia modelu Sips zależą od ciśnienia adsorbentu: przy niskich ciśnieniach odpowiada on równaniu Freundlicha, natomiast przy wysokich ciśnieniach zakłada zdolność adsorpcji monowarstwowej typową dla izotermy Langmuira. Równanie opisujące model Sips ma postać [211]:

$$q = q_{max} \frac{(Kx)^n}{1 + (Kx)^n}$$

gdzie  $q$  jest ilością zaadsorbowanego adsorbentu ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) przy danym ciśnieniu  $x$ ,  $q_{max}$  jest maksymalną zdolnością adsorpcyjną,  $K$  jest stałą Sips,  $n$  jest współczynnikiem heterogeniczności. Gdy  $n$  jest bliskie 1, równanie sprowadza się do modelu Langmuira, natomiast dla wartości większych niż 1 jest ono związane z równaniem Freundlicha.

## 2.6.5 Testy regeneracji materiałów

Ocenę możliwości ponownego użycia wytworzonych materiałów do pomiarów adsorpcji przeprowadzono z zastosowaniem desorpcji termicznej jako metody regeneracji. W przypadku adsorpcji par izopropanolu oceniono zdolność regeneracji adsorbentu w trzech

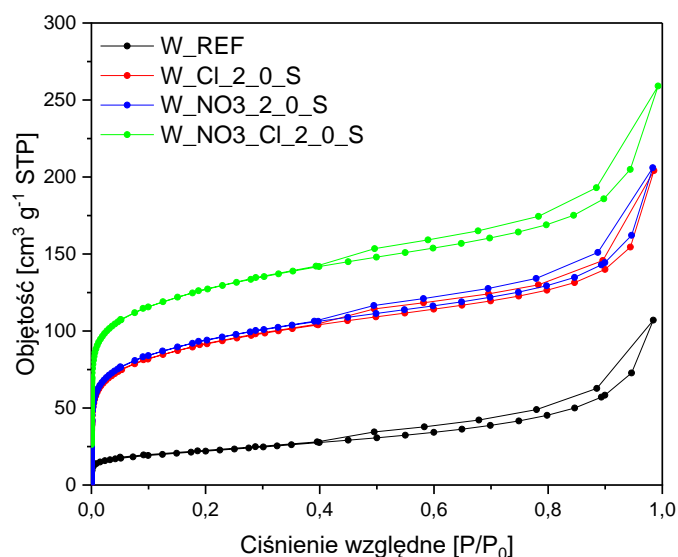
kolejnych cyklach adsorpcji-desorpcji w temperaturze 25 °C. Podczas eksperymentu desorpcji zastosowano różną temperaturę wygrzewania próbki: 100 °C oraz 250 °C. Proces regeneracji prowadzono w przepływie helu przy użyciu urządzenia Autochem II-2920 firmy Micromeritics przez 30 minut. Dodatkowo przetestowano możliwość ponownego użycia adsorbentów w trzech kolejnych cyklach adsorpcji-desorpcji par benzenu w temperaturze 25 °C, w pełnym zakresie ciśnień względnych dla benzenu. Proces desorpcji przeprowadzono w temperaturze 250 °C do momentu osiągnięcia próżni. Badania wykonano przy użyciu wysokopróżniowej grawimetrycznej aparatury sorpcyjnej z wagami kwarcowymi typu McBaina-Bakra.

### 3. Wyniki i dyskusja

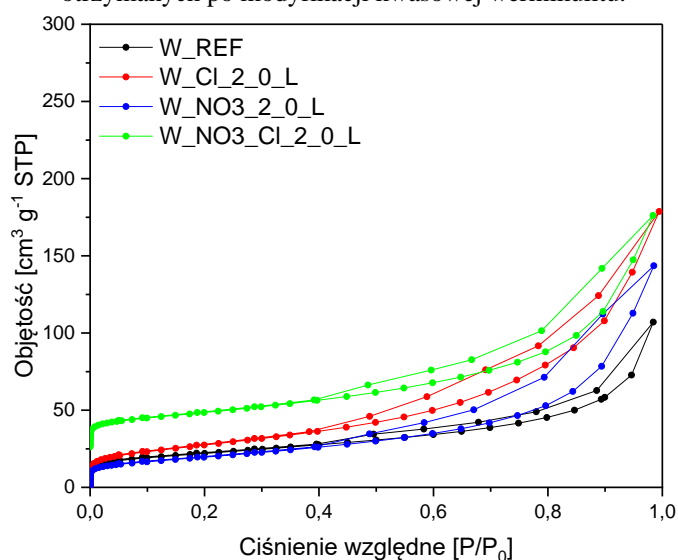
#### 3.1 Modyfikacja kwasowa wermikulitu

Próbki zsyntezowano zgodnie z procedurami opisanymi w podrozdziale 2.4.1. Próbkę referencyjną oraz materiały otrzymane na bazie wermikulitu należące do grup S, L i LS zbadano wykonując pomiar adsorpcji i desorpcji azotu (Rysunki 20, 21 i 22). Parametry teksturalne obliczone na podstawie tej analizy zestawiono w Tabeli 3.

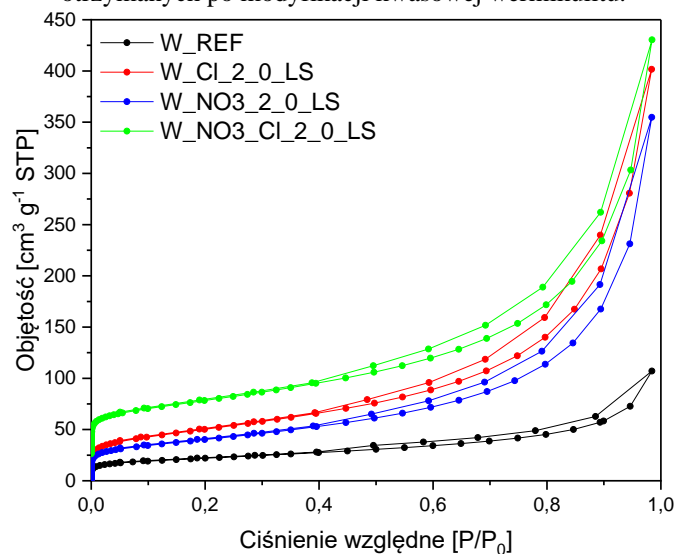
Analiza otrzymanych wyników wskazuje na wyraźny wpływ rodzaju modyfikacji wermikulitu na parametry teksturalne uzyskanych materiałów. Próbki S charakteryzowały się największym rozwinięciem powierzchni właściwej w porównaniu z pozostałymi seriami (L, LS). Powierzchnia właściwa tych materiałów wzrosła z  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_REF) do  $482 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_Cl\_3\_0\_S),  $524 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_NO3\_3\_0\_S) oraz  $449 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_NO3\_Cl\_3\_0\_S). Są to zdecydowanie wyższe wyniki niż te uzyskane dla próbek L i LS. W przypadku pierwszej serii materiałów najwyższą wartość powierzchni właściwej otrzymano dla próbki W\_NO3\_Cl\_1\_0\_L –  $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Przy zastosowaniu wyższego stężenia kwasu obserwuje się spadek  $S_{\text{BET}}$  co sugeruje, że jest to graniczna wartość powierzchni właściwej możliwa do uzyskania w procesie otrzymywania podwójnych warstwowych wodorotlenków na bazie wermikulitu. Natomiast powierzchnia właściwa dla materiałów hybrydowych należących do serii LS wzrasta w porównaniu z materiałem wyjściowym z  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_REF) osiągając najwyższą wartość –  $201 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dla próbki W\_Cl\_3\_0\_LS. Zarówno próbki L jak i LS wykazały zdecydowanie mniej rozwiniętą powierzchnię właściwą niż próbki z serii S. Dodatkowo, materiały te były mezoporowate, podczas gdy próbki z serii S charakteryzowały się strukturą zawierającą zarówno mezopory, jak i mikropory. Dla wybranych materiałów ze wszystkich grup przeanalizowano również przebieg izoterm adsorpcji-desorpcji azotu (Rysunki 20, 21 i 22). Analiza wykresów wskazuje na niezmienny charakter izoterm, dla wszystkich materiałów są to izotermi typu IV charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych z histerezą typu H4. Niemniej jednak dla próbek z serii S można zaobserwować strome nachylenie w niskim zakresie ciśnień względnych ( $P/P_0 < 0,1$ ) co jest związane z zawartością mikroporów w strukturze materiału.



Rysunek 20. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy S otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.



Rysunek 21. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy L otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.



Rysunek 22. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy LS otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu

Tabela 3. Parametry teksturalne dla materiałów otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.

Próbka	Kwas użyty do modyfikacji	Stężenie molowe kwasu do modyfikacji	$S_{BET}$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	$S_{ext}$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	$S_{micro}$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]
W_REF	-	0,0	78	65	13
W_Cl_1_0_S	HCl	1,0	192	113	79
W_Cl_2_0_S	HCl	2,0	330	177	153
W_Cl_3_0_S	HCl	3,0	482	218	264
W_NO3_1_0_S	HNO <sub>3</sub>	1,0	230	148	83
W_NO3_2_0_S	HNO <sub>3</sub>	2,0	333	171	162
W_NO3_3_0_S	HNO <sub>3</sub>	3,0	524	243	280
W_NO3_Cl_1_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	237	146	91
W_NO3_Cl_2_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	360	208	152
W_NO3_Cl_3_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	3,0	449	209	240
W_Cl_1_0_L	HCl	1,0	45	52	-
W_Cl_2_0_L	HCl	2,0	100	102	-
W_Cl_3_0_L	HCl	3,0	90	94	-
W_NO3_1_0_L	HNO <sub>3</sub>	1,0	79	86	-
W_NO3_2_0_L	HNO <sub>3</sub>	2,0	71	72	-
W_NO3_3_0_L	HNO <sub>3</sub>	3,0	57	60	-
W_NO3_Cl_1_0_L	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	119	130	-
W_NO3_Cl_2_0_L	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	82	86	-
W_NO3_Cl_3_0_L	HNO <sub>3</sub> /HCl	3,0	49	54	-
W_Cl_1_0_LS	HCl	1,0	163	165	-
W_Cl_2_0_LS	HCl	2,0	182	179	-
W_Cl_3_0_LS	HCl	3,0	201	204	-
W_NO3_1_0_LS	HNO <sub>3</sub>	1,0	181	184	-
W_NO3_2_0_LS	HNO <sub>3</sub>	2,0	145	142	2
W_NO3_3_0_LS	HNO <sub>3</sub>	3,0	153	155	-
W_NO3_Cl_1_0_LS	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	146	146	-
W_NO3_Cl_2_0_LS	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	191	194	-
W_NO3_Cl_3_0_LS	HNO <sub>3</sub> /HCl	3,0	156	158	-

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa,  $S_{ext}$  – powierzchnia zewnętrzna,  $S_{micro}$  – powierzchnia mikroporów.

W celu dodatkowego sprawdzenia, które materiały wykazują największy potencjał do wytworzenia materiałów hybrydowych, przeprowadzono testy screeningowe metodą chemisorpcji impulsowej dla wybranych próbek z każdej grupy. Jako modelowy gaz do badań wybrano pary izopropanolu. Wyniki zgromadzono w Tabeli 4.

Tabela 4. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla wybranych materiałów otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.

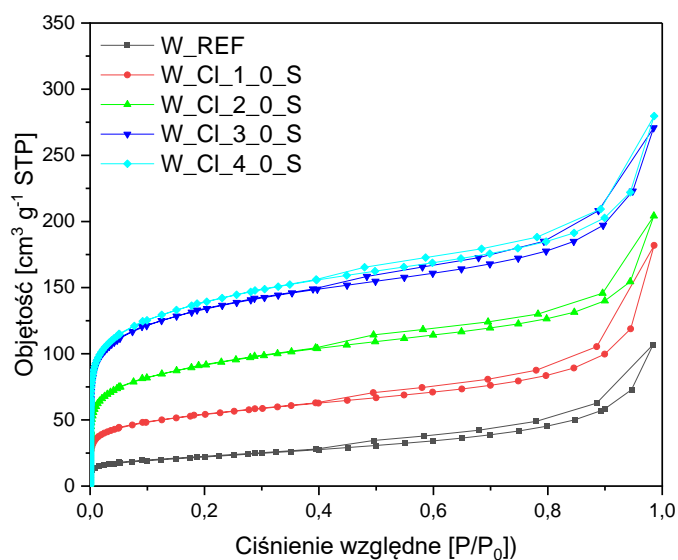
Próbka	Kwas użyty do modyfikacji	Stężenie molowe kwasu do modyfikacji	Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	-	0,0	34,80
W_Cl_1_0_S	HCl	1,0	99,69
W_Cl_2_0_S	HCl	2,0	154,72
W_NO3_1_0_S	HNO <sub>3</sub>	1,0	124,10
W_NO3_2_0_S	HNO <sub>3</sub>	2,0	154,69
W_NO3_Cl_1_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	119,19
W_NO3_Cl_2_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	158,73
W_Cl_1_0_L	HCl	1,0	105,80
W_Cl_2_0_L	HCl	2,0	92,17
W_NO3_1_0_L	HNO <sub>3</sub>	1,0	64,65
W_NO3_2_0_L	HNO <sub>3</sub>	2,0	34,57
W_NO3_Cl_1_0_L	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	89,21
W_NO3_Cl_2_0_L	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	31,70
W_Cl_1_0_LS	HCl	1,0	92,65
W_Cl_2_0_LS	HCl	2,0	105,98
W_NO3_1_0_LS	HNO <sub>3</sub>	1,0	84,67
W_NO3_2_0_LS	HNO <sub>3</sub>	2,0	88,64
W_NO3_Cl_1_0_LS	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	80,25
W_NO3_Cl_2_0_LS	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	101,74

Uzyskane dane pomiarowe pozwalają stwierdzić, że najwyższe pojemności adsorpcyjne względem par izopropanolu osiągnięto dla próbek z grupy S. Przy zastosowaniu identycznego stężenia czynnika modyfikującego (2 M), najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej dla przedstawicieli grup S, L i LS wyniosły odpowiednio: 159 mg·g<sup>-1</sup> (W\_NO3\_Cl\_2\_0\_S), 92 mg·g<sup>-1</sup> (W\_Cl\_2\_0\_L) oraz 106 mg·g<sup>-1</sup> (W\_Cl\_2\_0\_LS).

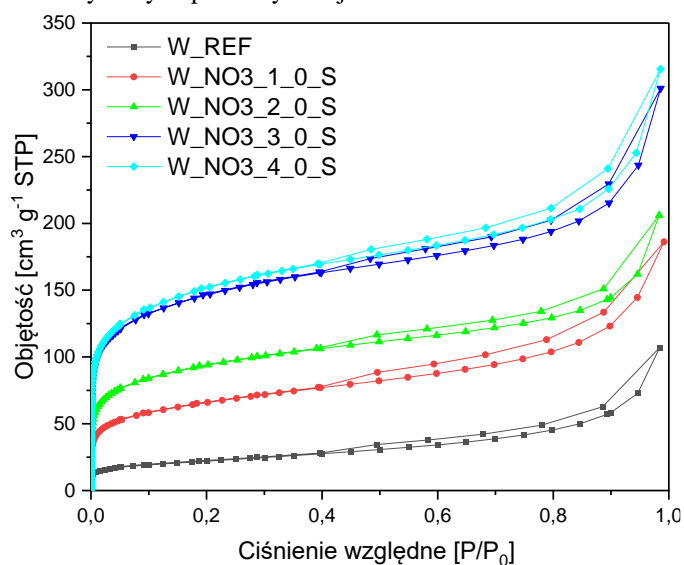
Prawdopodobnie lepsze właściwości adsorpcyjne dla próbek z serii S, są związane z większą powierzchnią właściwą tych materiałów oraz zawartością mikroporów w ich strukturze. Dokładną analizę dotyczącą mechanizmu adsorpcji na modyfikowanym wermikulicie przeprowadzono w kolejnych rozdziałach.

Na podstawie analizy danych dotyczących powierzchni właściwej (BET) oraz pojemności adsorpcyjnej stwierdzono, że największy potencjał do zastosowania jako adsorbenty wykazują materiały z serii S. W związku z tym, w celu uzyskania materiału o optymalnych parametrach, dodatkowo otrzymano próbki wermikulitu poddane obróbce kwasowej o stężeniu 4 M. Wszystkie materiały z serii S poddano szczegółowej charakterystyce fizykochemicznej.

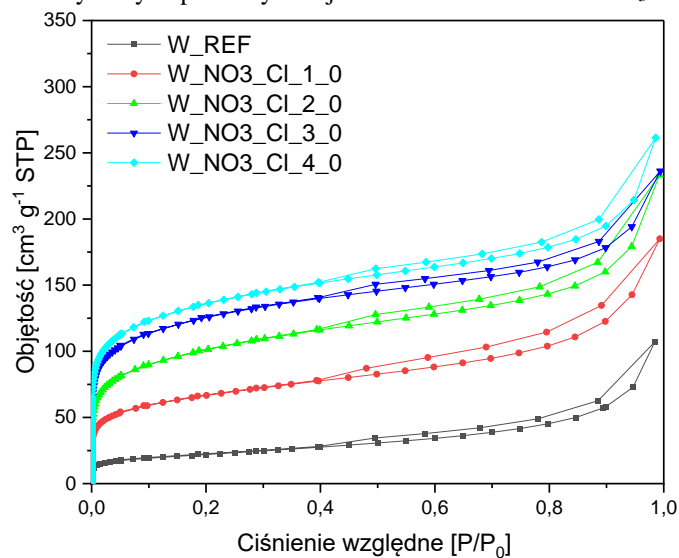
Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu zarówno dla niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego wermikulitu przedstawiono na Rysunku 23, 24 i 25. Dla wszystkich próbek z serii S uzyskano izotermy charakteryzujące się takim samym przebiegiem. Są to izotermy typu IV z pętlą histerezy H4, typowe dla materiałów mezoporowatych z wąskimi porami szczelinowymi [212]. Duże nachylenie wykresu w niskim zakresie ciśnień (do  $P/P_0 = 0,03$ ) świadczy również o obecności mikroporów. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC izoterma typu IV opisuje jedno- i wielowarstwową adsorpcję oraz kondensację kapilarną [213].



Rysunek 23. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl.



Rysunek 24. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO<sub>3</sub>.



Rysunek 25. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu mieszaniną kwasów HNO<sub>3</sub> i HCl.

W Tabeli 5 zestawiono parametry tekstury obliczone na podstawie izoterm dla analizowanych materiałów. Najwyższe wartości powierzchni właściwej uzyskano dla wermikulitu poddanego działaniu 3 i 4 molowego roztworu  $\text{HNO}_3$  – odpowiednio  $524 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_NO3\_2\_0\_S) i  $537 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_NO3\_3\_0\_S). Dla porównania wartość dla surowego materiału wyniosła  $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja kwasem zwiększyła powierzchnię właściwą w porównaniu z próbką referencyjną. Szczególnie duże rozwinięcie powierzchni właściwej zauważono przy zastosowaniu stężeń roztworów kwasów większych niż 2 M. Dla przykładu, powierzchnia właściwa próbek modyfikowanych kwasem HCl przy stężeniu 2 M wyniosła  $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_Cl\_2\_0\_S), natomiast dla stężenia 3 M osiągnęła  $482 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_Cl\_3\_0\_S).

We wszystkich materiałach traktowanych roztworami o stężeniu 1 i 2 M, dominującą frakcją porów – podobnie jak w próbce referencyjnej – stanowiły mezopory. Z kolei dla próbek modyfikowanych roztworami o stężeniu 3 i 4 M zaobserwowano istotną zmianę struktury porowatej, tj. liczba mikroporów przewyższyła liczbę mezoporów. Największy udział mikroporów w powierzchni właściwej materiału stwierdzono dla próbek trawionych roztworami stężeniu 3 M: W\_Cl\_3\_0\_S, W\_NO3\_3\_0\_S oraz W\_NO3\_Cl\_3\_0\_S. Zastosowanie czynnika modyfikującego o stężeniu 4 M wpłynęło na dalszy, choć nieznaczny wzrost powierzchni właściwej. Oprócz zwiększenia powierzchni zaobserwowano również wzrost całkowitej objętości porów ( $V_{\text{total}}$ ) względem niemodyfikowanego wermikulitu – z  $0,0465 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do maksymalnie  $0,2768 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (W\_NO3\_4\_0\_S).

Modyfikacja kwasowa wermikulitu doprowadziła do rozwoju porowatości, rozwarstwienia struktury i wymywania warstw oktaedrycznych poprzez protonowanie atomów tlenu [214,215]. W wyniku zmian krystaliczności struktura wermikulitu stała się amorficzna ze względu na tworzenie się trójwymiarowej usieciowanej krzemionki na jej powierzchni [216,217]. Zaobserwowano również powstanie mikroporów, mezoporów oraz wzrost powierzchni właściwej, co jest zgodne doniesieniami literaturowymi dotyczącymi modyfikacji kwasowej wermikulitów [218,219]. Obróbka kwasowa prowadzi do wytworzenia nowych centrów adsorpcji (hydroksylowe grupy powierzchniowe powstałe po wymywanii kationów z arkuszy oktaedrycznych) i sprawia, że te już istniejące są bardziej dostępne [220].

Tabela 5. Parametry teksturalne dla próbek S.

Próbka	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{ext}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{micro}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{total}}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{micro}}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	78	65	13	0,047	0,012
W_Cl_1_0_S	192	113	79	0,075	0,044
W_Cl_2_0_S	330	177	153	0,150	0,091
W_Cl_3_0_S	482	218	264	0,237	0,144
W_Cl_4_0_S	490	243	248	0,238	0,147
W_NO3_1_0_S	230	148	83	0,158	0,061
W_NO3_2_0_S	333	171	162	0,158	0,094
W_NO3_3_0_S	524	243	280	0,257	0,156
W_NO3_4_0_S	537	260	277	0,277	0,159
W_NO3_Cl_1_0_S	237	146	91	0,158	0,063
W_NO3_Cl_2_0_S	360	208	152	0,198	0,101
W_NO3_Cl_3_0_S	449	209	240	0,236	0,140
W_NO3_Cl_4_0_S	490	224	266	0,232	0,147

SBET – powierzchnia właściwa, Sext – powierzchnia zewnętrzna, Smicro – powierzchnia mikroporów, Vmicro – objętość mikroporów; Vtotal – sumaryczna objętość porów. Objętości porów wyznaczono metodą NLDFT.

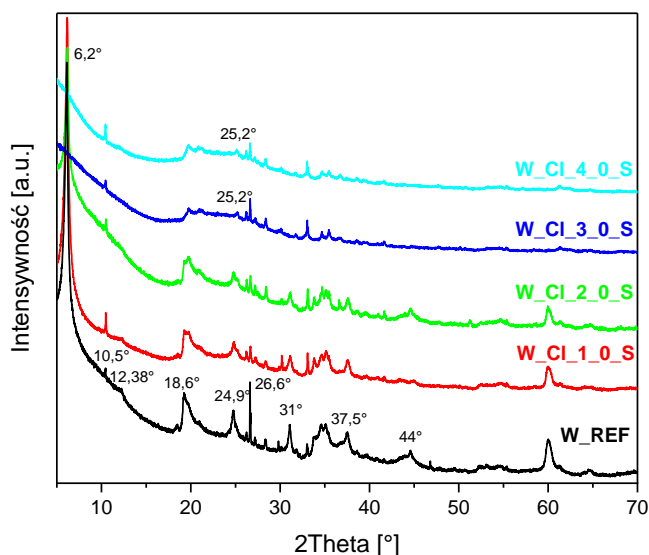
W celu oceny wpływu obróbki kwasem na skład chemiczny wermikulitu, przeprowadzono analizę XRF. Tabela 6 zawiera wyniki tej analizy dla próbki referencyjnej i modyfikowanego kwasowo wermikulitu. Zawartość kationów została wyrażona jako procent wagowy ich tlenków. Dla próbki referencyjnej zawartość SiO<sub>2</sub> wyniosła 42,42%, podczas gdy aktywacja kwasem doprowadziła do powstania materiałów o zwiększonej zawartości tego składnika i w przypadku najwyższego stężenia (4 M) osiągnięto wartość bliską 80%. Uzyskane wyniki wskazują na tworzenie się amorficznej krzemionki na powierzchni wermikulitu, co może być również potwierdzone analizą XRD [221]. Modyfikacja kwasowa spowodowała wymywanie kationów, co znajduje odzwierciedlenie w stopniowym spadku zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proporcjonalnym do zastosowanego stężenia kwasu. Ponadto analiza danych wykazała również, że jony Mg<sup>2+</sup> są wymywane w największym stopniu. Ich zawartość zmniejszyła się do około 1% dla próbek traktowanych 4 M kwasem HCl i HNO<sub>3</sub>. Zastosowanie kwasów o stężeniu 3 i 4 M prowadziło do podobnego stopnia wymywania, bez znaczących różnic w składzie chemicznym materiałów. Natomiast wzrost stężenia kwasu z 2 do 3 M skutkowało

już zauważalnymi zmianami. Podsumowując, obróbka kwasem doprowadziła do zauważalnych zmian w składzie próbek wermikulitu, głównie z powodu częściowego wmywania kationów  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  z ich arkuszy oktaedrycznych [215,218,222,223].

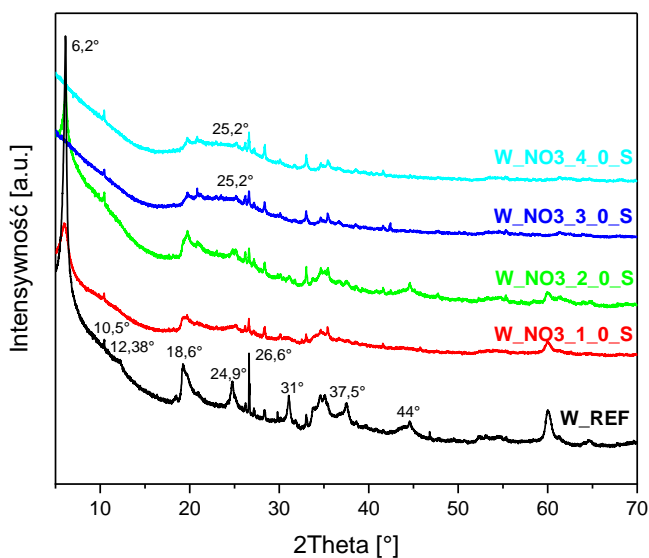
Tabela 6. Skład chemiczny materiałów z serii S.

Próbka	SiO <sub>2</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
W_REF	42,42	18,40	16,32	14,76
W_Cl_1_0_S	51,41	18,14	11,25	11,45
W_Cl_2_0_S	61,67	16,13	5,78	7,41
W_Cl_3_0_S	78,16	10,47	1,16	3,34
W_Cl_4_0_S	77,17	10,77	1,23	4,06
W_NO3_1_0_S	53,13	19,46	10,07	9,70
W_NO3_2_0_S	63,06	15,76	5,99	7,37
W_NO3_3_0_S	76,89	11,67	0,98	3,23
W_NO3_4_0_S	78,74	10,46	0,96	3,07
W_NO3_Cl_1_0_S	51,85	19,03	10,14	10,60
W_NO3_Cl_2_0_S	62,73	14,32	7,65	6,03
W_NO3_Cl_3_0_S	73,48	12,72	4,66	2,07
W_NO3_Cl_4_0_S	76,41	11,31	4,10	1,39

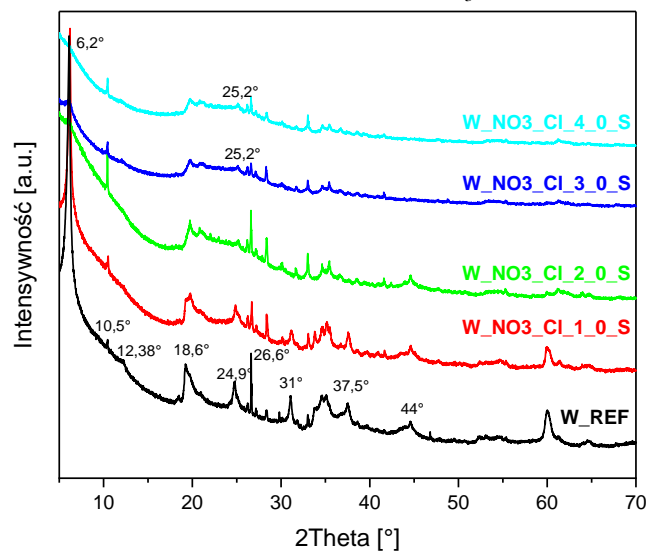
Rysunki 26, 27 i 28 przedstawiają dyfraktogramy XRD próbek wermikulitu przed i po modyfikacji. Niemodyfikowana próbka referencyjna – W\_REF, wykazuje obecność pików w pozycji  $6,2^\circ$ , które jest charakterystyczne dla wermikulitu zawierającego duże ilości Mg [224]. Dyfraktogram tej próbki wykazuje również inne typowe refleksy przy  $12,38^\circ$ ;  $18,6^\circ$ ;  $24,9^\circ$ ;  $31^\circ$ ;  $37,5^\circ$  i  $44^\circ$   $2\theta$  [41]. Pík zlokalizowany w pozycji  $10,5^\circ$  przypisywany jest ferrogedytowi (JCPDS #31-0617), natomiast pik przy  $26,6^\circ$  najprawdopodobniej związany jest z obecnością zanieczyszczeń w próbce (kwarc) [225]. Obróbka kwasem spowodowała istotne zmiany w strukturze krystalicznej próbek wermikulitu modyfikowanych kwasem solnym, azotowym oraz ich mieszaninami objawiające się poszerzeniem i obniżeniem intensywności pików obecnych na dyfraktogramach.



Rysunek 26. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl.



Rysunek 27. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO<sub>3</sub>.



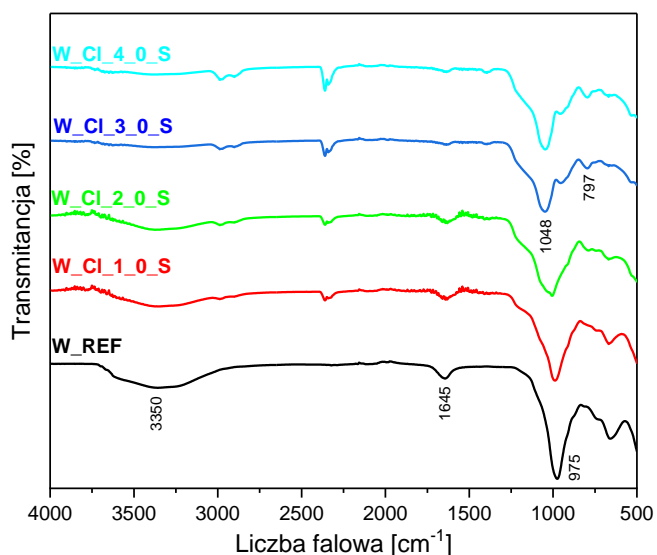
Rysunek 28. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO<sub>3</sub> i HCl.

Refleksy zlokalizowane w pozycjach  $6,2^\circ$ ;  $12,38^\circ$ ;  $18,6^\circ$ ;  $31^\circ$ ;  $37,5^\circ$  i  $44^\circ$  zostały zachowane w próbkach poddanych działaniu kwasów o stężeniach 1 i 2 M, jednak ich intensywność zmniejszała się wraz ze stężeniem kwasu. W próbkach poddanych działaniu kwasu o stężeniu powyżej 2 M refleksy te nie zostały wykryte. Dodatkowo, dla tych próbek, pik początkowo zlokalizowany pod kątem  $24,9^\circ$  został przesunięty do  $25,2^\circ$ , co może wskazywać na zmiany w odległościach międzypłaszczyznowych i reorganizację struktury krystalicznej. Piki przy  $10,5^\circ$  i  $26,6^\circ$  były nadal wykrywalne we wszystkich próbkach, niezależnie od warunków ich modyfikacji, ale wykazywały zmniejszoną intensywność. Stała obecność pików przypisywanych ferrogedytowi i kwarcowi niezależnie od warunków modyfikacji wskazuje, że składniki te są odporne na zastosowane warunki chemiczne.

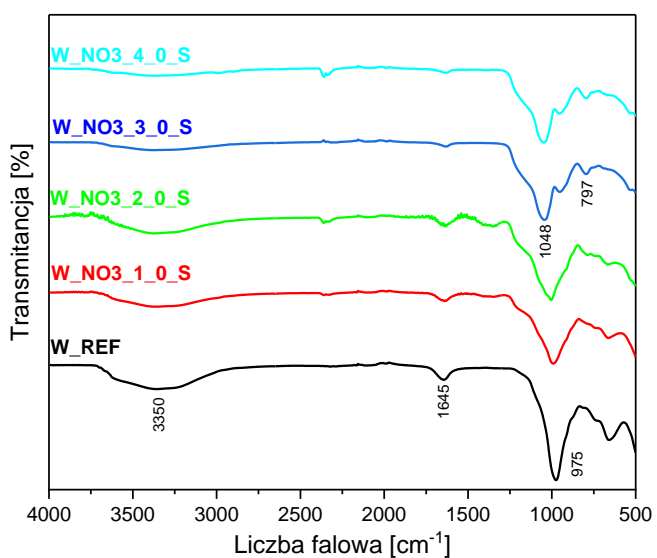
Opisane zmiany strukturalne wskazują na istotne modyfikacje w obrębie arkuszy tetraedrycznych i oktaedrycznych, co jest zgodne z innymi doniesieniami w literaturze [218,225].

Widma w podczerwieni w zakresie  $500-4000\text{ cm}^{-1}$  dla próbki referencyjnej i modyfikowanych wermikulitów przedstawiono na Rysunkach 29, 30 i 31. W przypadku próbki W\_REF zaobserwowano pasma przy  $3350\text{ cm}^{-1}$  i  $1645\text{ cm}^{-1}$ , przypisane odpowiednio drganiom rozciągającym i deformacyjnym cząsteczek wody [177,218,219,226]. Opisane powyżej pasma są widocznie obecne w widmach próbek modyfikowanych kwasami o stężeniach 1 i 2 M, natomiast w przypadku próbek poddanych działaniu bardziej stężonych roztworów kwasowych intensywność tych pasm spada.

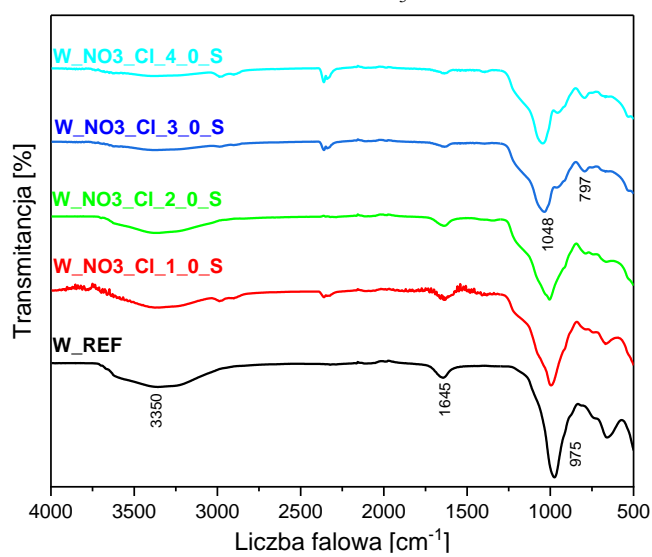
Modyfikacja kwasowa spowodowała szereg zmian w strukturze wermikulitu, w tym wytworzenie amorficznej krzemionki na powierzchni materiału [216,227,228]. Pasma zlokalizowane przy  $975\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające asymetrycznym drganiom rozciągającym szkieletu Si-O, zanika, a w jego miejscu pojawia się nowe pasmo przy  $1048\text{ cm}^{-1}$ . Ten nowo utworzony sygnał, wraz z pasmem przy  $797\text{ cm}^{-1}$ , odpowiada drganiom rozciągającym i zginającym wiązań Si-O w amorficznej krzemionce [180,182,229]. Dodatkowo, pasmo zlokalizowane przy  $647\text{ cm}^{-1}$ , przypisywane drganiom deformacyjnym Fe-O-Si, jest obecne w widmach próbek modyfikowanym roztworami kwasów o stężeniu 1 i 2, natomiast zanika po zastosowaniu silniejszych roztworów kwasowych [180,182]. Jego zanik może świadczyć o stopniowej destrukcji mostków strukturalnych w miarę wzrostu stężenia zastosowanego kwasu.



Rysunek 29. FT-IR próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl.



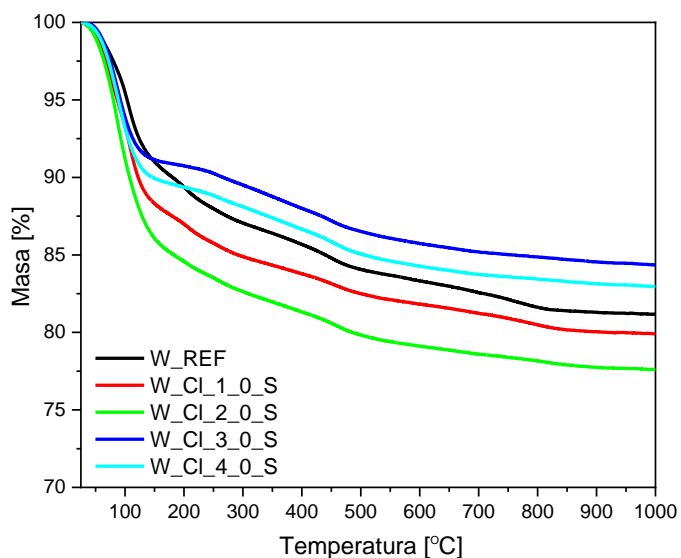
Rysunek 30. FT-IR próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO<sub>3</sub>.



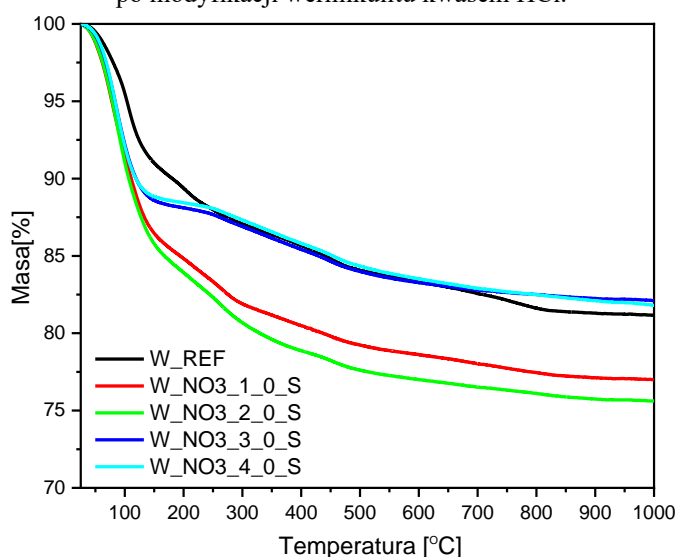
Rysunek 31. FT-IR próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO<sub>3</sub> i HCl.

Podsumowując, dane uzyskane ze spektroskopii IR potwierdzają deformację struktury wermikulitu, co jest zgodne z wynikami XRD. Modyfikacja kwasem o stężeniu powyżej 2 M prowadzi do dużych zmian strukturalnych wermikulitu. Na powierzchni wermikulitu dochodzi do wytworzenia amorficznej krzemionki. Dodatkowo obróbka kwasem spowodowała wymywanie z wermikulitu warstw oktaedrycznych poprzez protonowanie atomów tlenu, co doprowadziło do powstania licznych powierzchniowych grup hydroksylowych [214,220].

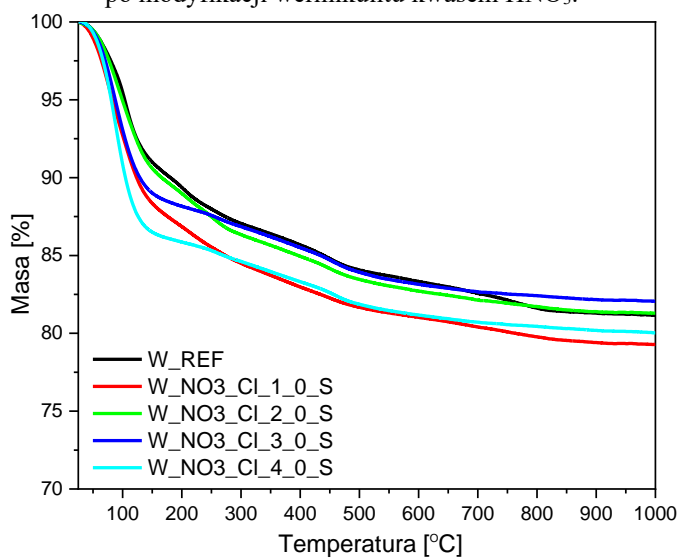
Wyniki analizy termicznej wermikulitu przed i po modyfikacji kwasowej przedstawiono na Rysunkach 32, 33 i 34. Na termogramach zaobserwowano cztery zakresy ubytku masy. Pierwszy z nich, poniżej 100 °C, związany jest z usuwaniem fizycznie zaadsorbowanej wody z powierzchni wermikulitu. Drugi ubytek masy, obserwowany do około 200 °C, można przypisać utracie wody związanej z jonami  $Mg^{2+}$  obecnymi w przestrzeni międzywarstwowej wermikulitu [15,21]. Trzeci zakres, obejmujący temperatury 300–800 °C, odpowiada procesowi dehydroksylacji struktury wermikulitu [15]. Powyżej 800 °C obserwuje się początek krystalizacji materiału [22]. Całkowity ubytek masy dla próbek wermikulitu modyfikowanych kwasowo wyniósł około 20%.



Rysunek 32. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl.

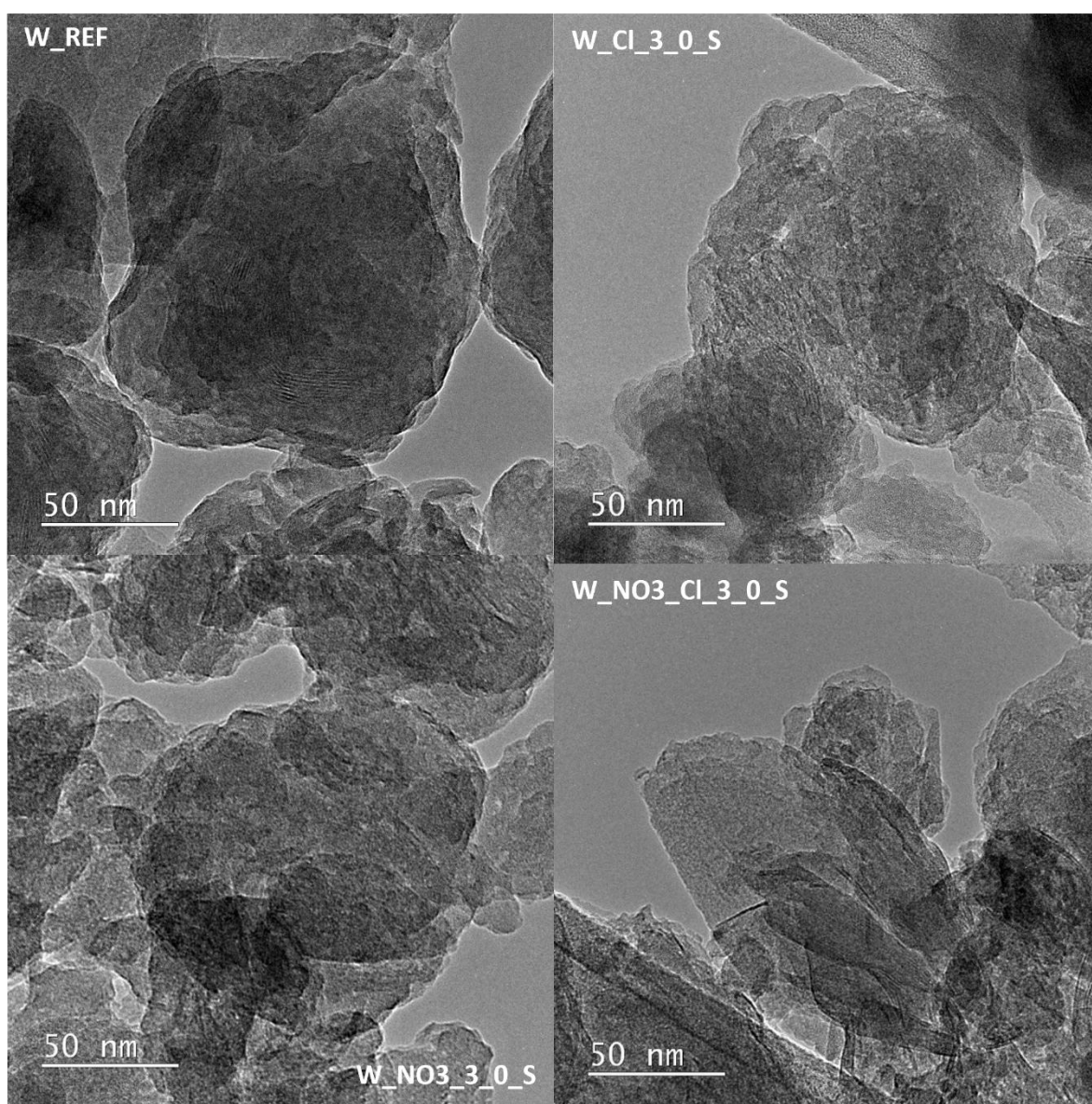


Rysunek 33. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO<sub>3</sub>.



Rysunek 34. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W\_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO<sub>3</sub> i HCl.

Morfologię próbki referencyjnej oraz modyfikowanego wermikulitu zestawiono na Rysunku 35. Obraz TEM próbki W\_REF przedstawia typową lamelarną strukturę wermikulitu, co wskazuje, że proces mielenia nie spowodował istotnych zmian morfologicznych, można zaobserwować tylko nieznacznie zmienione krawędzie. Mikrofotografie TEM zmodyfikowanych materiałów oznaczonych jako W\_Cl\_3\_0\_S, W\_NO3\_3\_0\_S oraz W\_NO3\_Cl\_3\_0\_S ilustrują wpływ obróbki kwasem na strukturę wermikulitu, w tym znaczne zmniejszenie wielkości cząstek. Ponadto rysunki te ujawniają półprzezroczyste obszary, prawdopodobnie związane z tworzeniem się amorficznej krzemionki, co jest zgodne z wynikami analizy XRD i XRF. Próbki po modyfikacji kwasowej wykazują także obecność nieregularnych bloków.



Rysunek 35. Zdjęcia TEM próbek wermikulitu: próbki referencyjnej (W\_REF), wermikulitu modyfikowanego 3M HCl (W\_Cl\_3\_0\_S), wermikulitu modyfikowanego 3M HNO<sub>3</sub> (W\_NO3\_3\_0\_S), wermikulitu modyfikowanego mieszaniną kwasów 3M HNO<sub>3</sub> i 3M HCl (W\_NO3\_Cl\_3\_0\_S).

### 3.2 Właściwości adsorpcyjne zmodyfikowanego wermikulitu

Przeprowadzono screeningowe pomiary adsorpcyjne metodą chemisorpcji impulsowej dla modyfikowanych wermikulitów z serii S w celu wybrania materiałów o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych. Wyniki zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla materiałów z serii S otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.

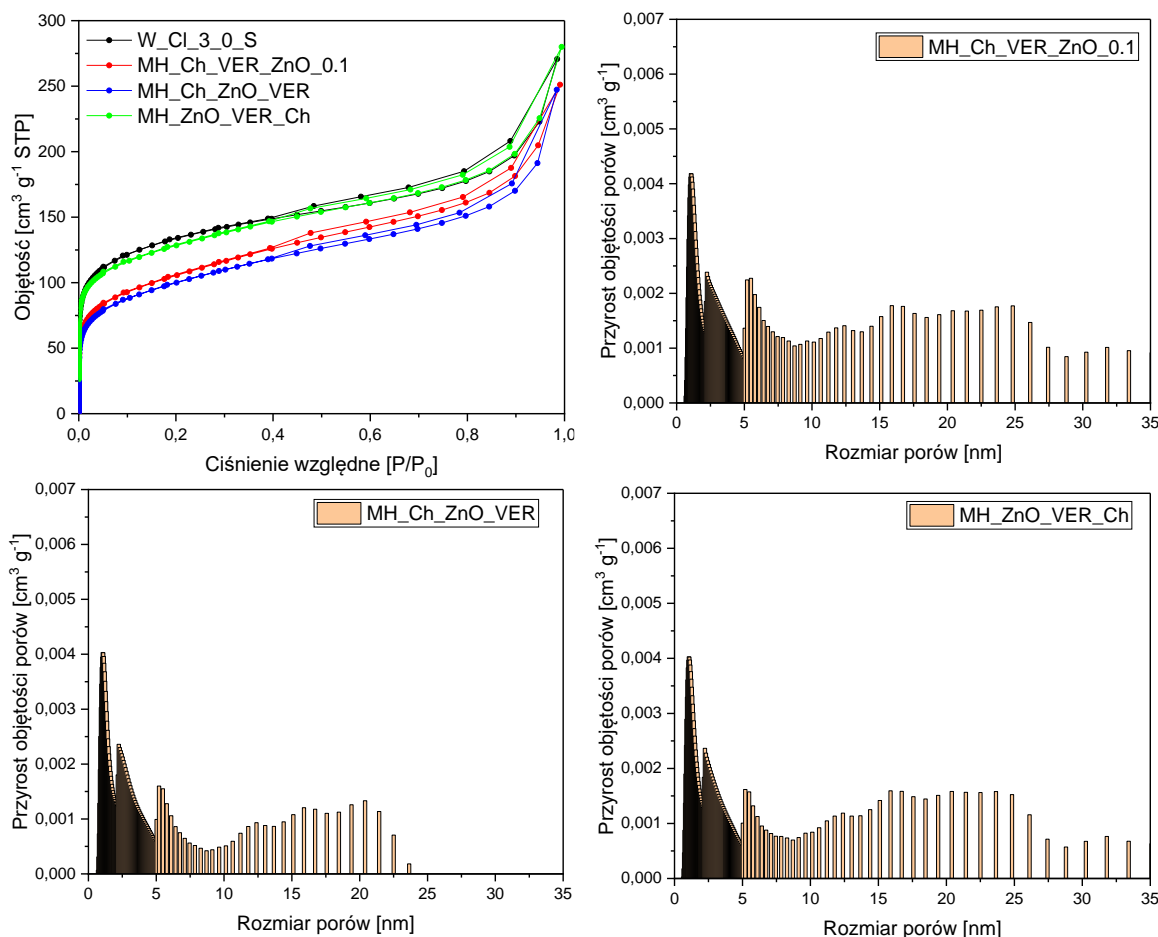
Próbka	Kwas użyty do modyfikacji	Stężenie molowe kwasu do modyfikacji	Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	-	0,0	34,80
W_Cl_1_0_S	HCl	1,0	99,69
W_Cl_2_0_S	HCl	2,0	154,72
W_Cl_3_0_S	HCl	3,0	193,29
W_Cl_4_0_S	HCl	4,0	159,83
W_NO3_1_0_S	HNO <sub>3</sub>	1,0	124,10
W_NO3_2_0_S	HNO <sub>3</sub>	2,0	154,69
W_NO3_3_0_S	HNO <sub>3</sub>	3,0	177,51
W_NO3_4_0_S	HNO <sub>3</sub>	4,0	187,72
W_NO3_Cl_1_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	1,0	119,19
W_NO3_Cl_2_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	2,0	158,73
W_NO3_Cl_3_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	3,0	184,48
W_NO3_Cl_4_0_S	HNO <sub>3</sub> /HCl	4,0	185,55

W przypadku wszystkich analizowanych próbek zauważono wzrost pojemności adsorpcyjnej w porównaniu z próbką referencyjną (W\_REF), co pozwala sądzić, że modyfikacja kwasowa jest skuteczną metodą poprawy właściwości adsorpcyjnych wermikulitów. Najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano dla próbki trawionej 3 molowym roztworem HCl – 193,29 mg·g<sup>-1</sup>, podczas gdy surowy wermikulit (W\_REF) wykazał zdolność adsorpcyjną na poziomie 34,80 mg·g<sup>-1</sup>. Wskazuje to na ponad 5-krotną poprawę właściwości adsorpcyjnych w porównaniu z próbką niemodyfikowaną. Szczegółowa analiza danych wykazała, że traktowanie mieszaniną kwasu azotowego i chlorowodorowego wermikulitu nie poprawiło właściwości adsorpcyjnych próbek w porównaniu z tymi traktowanymi pojedynczym kwasem. Najwyższa wartość pojemności adsorpcyjnej dla próbek traktowanych mieszaną czynników modyfikujących wyniosła 185,55 mg·g<sup>-1</sup> (W\_NO3\_Cl\_4\_0\_S) i była nieco niższa od najwyższych wartości

uzyskanych dla najlepszych próbek spośród traktowanych kwasem azotowym (W\_NO3\_4\_0\_S) – 187,72 mg·g<sup>-1</sup> oraz kwasem solnym (W\_Cl\_3\_0\_S) – 193,29 mg·g<sup>-1</sup>. Stwierdzono, że optymalnym stężeniem kwasu do modyfikacji jest stężenie 3 M. Co prawda wzrost stężenia kwasu z 3 na 4 M zwiększył właściwości adsorpcyjne dla próbek trawionych kwasem azotowym i mieszkanką kwasów, ale tylko w nieznacznym stopniu (odpowiednio z 177,51 mg·g<sup>-1</sup> na 187,72 mg·g<sup>-1</sup> oraz ze 184,48 mg·g<sup>-1</sup> na 185,55 mg·g<sup>-1</sup>). Uważa się, że stosowanie do modyfikacji kwasu o stężeniu wyższym niż 3 M może prowadzić do znacznego zniszczenia struktury warstwowej materiału i nie jest korzystne ze względów ekonomicznych i środowiskowych. Ponadto nie zaobserwowano znaczących zmian w przypadku powierzchni właściwej (Tabela 5). Biorąc pod uwagę powyższe powody oraz najwyższą pojemność adsorpcyjną zarejestrowaną dla W\_Cl\_3\_0\_S, stwierdzono, że ten materiał zostanie wyselekcjonowany do wytwarzania materiałów hybrydowych.

### **3.3 Charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających cynk**

Zgodnie z opisanym w rozdziale 2.3 zakresem i schematem badań otrzymano materiały hybrydowe zawierające cynk, przygotowane według procedury przedstawionej w rozdziale 2.4.2. W pierwszej kolejności przygotowano materiały MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER, MH\_ZnO\_VER\_Ch, które poddano wstępnej charakterystyce stosując: pomiary adsorpcji-desorpcji azotu, analizy metodą ICP-OES oraz wykonując izotermy adsorpcji par izopropanolu metodą chemisorpcji impulsowej w temperaturze 25 °C. Na Rysunku 36 przedstawiono kolejno izotermy adsorpcji desorpcji azotu badanych próbek oraz dystrybucje rozmiaru porów. W Tabeli 8 zestawiono parametry tekstury materiałów wyznaczone na podstawie izoterm, zawartość cynku oznaczoną metodą ICP-OES oraz pojemność adsorpcyjną próbek względem par izopropanolu. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 36. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER, MH\_ZnO\_VER\_Ch oraz dystrybucja porów metodą NLDFT.

Metody modyfikacji wermikulitu, nie powodują zmiany charakteru izoterm otrzymanych materiałów. Dla wszystkich próbek uzyskano izotermy typu IV z pętlą histerezy typu H4, które są charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych z porami szczelinowymi [212,215]. Analizując dane dotyczące powierzchni właściwej BET ( $S_{\text{BET}}$ ) przedstawione w Tabeli 8, można zauważyć, że proces syntezy materiału hybrydowego na bazie modyfikowanego wermikulitu powoduje spadek wielkości powierzchni właściwej otrzymanych materiałów w porównaniu z surowcem wyjściowym – próbki W\_Cl\_3\_0\_S. Zaobserwowano obniżenie wartości powierzchni właściwej z  $482 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  do odpowiednio:  $376 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $357 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz  $366 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dla próbek MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER, MH\_ZnO\_VER\_Ch. Przypuszcza się, że jest to związane z zablokowaniem części powierzchni wermikulitu na skutek osadzania się chitozanu i cynku, a dokładnie z ograniczeniem dostępności mikroporów [230]. Otrzymane wyniki wskazują na wyraźne obniżenie powierzchni mikroporów ( $S_{\text{micro}}$ ) materiałów hybrydowych o ponad połowę w stosunku do modyfikowanego wermikulitu. Dla próbek MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER, MH\_ZnO\_VER\_Ch  $S_{\text{micro}}$  wyniosły odpowiednio  $114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,

115 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 128 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. W przypadku tych materiałów dominującym rodzajem porów są mezopory. Dla wszystkich badanych materiałów hybrydowych zaobserwowano podobną dystrybucję porów.

Wytworzenie materiałów hybrydowych zawierających cynk spowodowało obniżenie ich powierzchni właściwej. Jednocześnie zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej względem par izopropanolu, która wyniosła odpowiednio: 506 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 504 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 467 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> dla próbek MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER oraz MH\_ZnO\_VER\_Ch. Wyższe wartości pojemności adsorpcyjnej w porównaniu do modyfikowanego wermikulitu wynikają ze zmian morfologii materiału lub dodatkowych mechanizmów adsorpcji. Szczegółową analizę procesu adsorpcji na powierzchni materiałów hybrydowych zawierających cynk przeprowadzono w podrozdziale 3.5.

Tabela 8. Parametry teksturalne, zawartość cynku obliczona metodą ICP-OES oraz maksymalna pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, MH\_Ch\_ZnO\_VER, MH\_ZnO\_VER\_Ch.

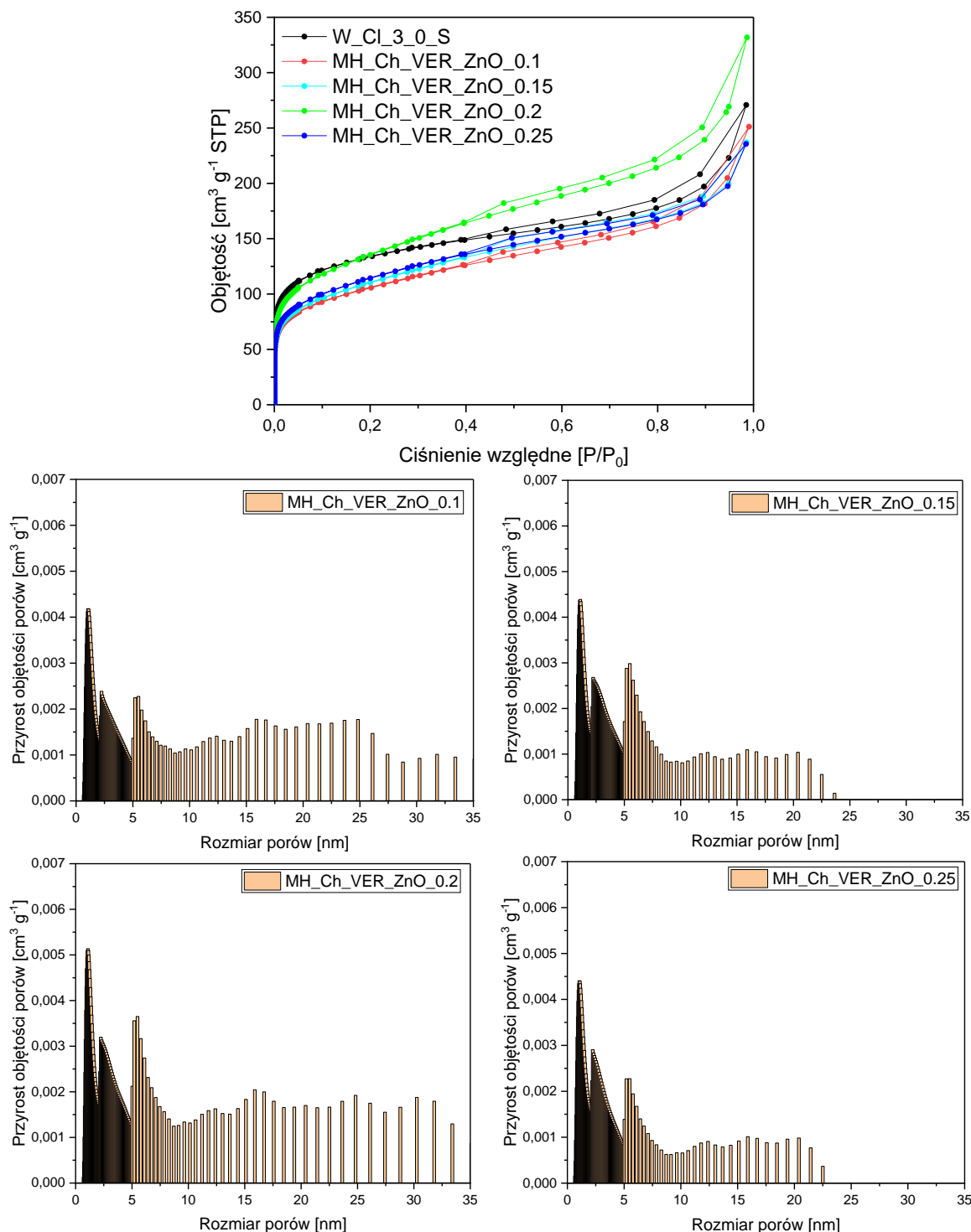
Próbka	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	S <sub>ext</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	S <sub>micro</sub> [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Zawartość Zn [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Zawartość Zn [% mas.]	Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_Cl_3_0_S	482	218	264	-	-	388,85
MH_Ch_VER_ZnO_0.1	376	262	114	5618	0,56%	506,34
MH_Ch_ZnO_VER	357	242	115	5084	0,51%	503,03
MH_ZnO_VER_Ch	366	238	128	2676	0,27%	466,74

S<sub>BET</sub> – powierzchnia właściwa, S<sub>ext</sub> – powierzchnia zewnętrzna, S<sub>micro</sub> – powierzchnia mikroporów.

Porównując zawartość cynku w badanych próbkach, można zauważyć, że próbka MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1 charakteryzuje się najwyższą jego zawartością wśród analizowanych materiałów. Prawdopodobnie wynika to z obecności w chitozanie dużej liczby grup -NH<sub>2</sub> i -OH, które stanowią miejsca aktywne umożliwiające wiązanie cynku [231].

Uwzględniając najwyższą wartość powierzchni właściwej BET, największą zawartość cynku oraz najwyższą pojemność adsorpcyjną względem par izopropanolu uzyskaną dla materiału MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1, jako optymalny sposób otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających cynk wybrano metodę analogiczną do syntezy tego materiału. W związku z powyższym zastosowano procedurę eksperymentalną opisaną w dalszej części

rozdziału 2.4.2 do wytworzenia serii materiałów określanych jako MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X, stosując do reakcji syntezy azotan cynku o stężeniu od 0,1 do 0,25 M.



Rysunek 37. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W\_Cl\_3\_0\_S, materiałów hybrydowych zawierających cynk oraz dystrybucja porów metodą NLDFT.

Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu zarówno dla modyfikowanego wermikulitu oraz otrzymanych na jego bazie materiałów hybrydowych zawierających cynk umieszczono wraz z rozkładami wielkości porów dla badanych próbek na Rysunku 37. Na podstawie

analizy kształtu izoterm można stwierdzić, że zastosowana procedura eksperymentalna nie spowodowała jego zmiany. Dla wszystkich próbek jest on taki sam, zgodnie z klasyfikacją IUPAC są to izotermy typu IV, z histerezą H4, charakterystyczną dla materiałów mezoporowatych [212]. Ponadto, duże nachylenie wykresu w niskim zakresie ciśnień wskazuje na obecność mikroporów. Analizowane próbki wykazują podobny rozkład porów, o dominującym udziale mezoporów co ma swoje odzwierciedlenie w danych zestawionych w Tabeli 9, która przedstawia parametry teksturalne materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Tabela 9. Parametry teksturalne dla próbek W Cl 3 0 S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk.

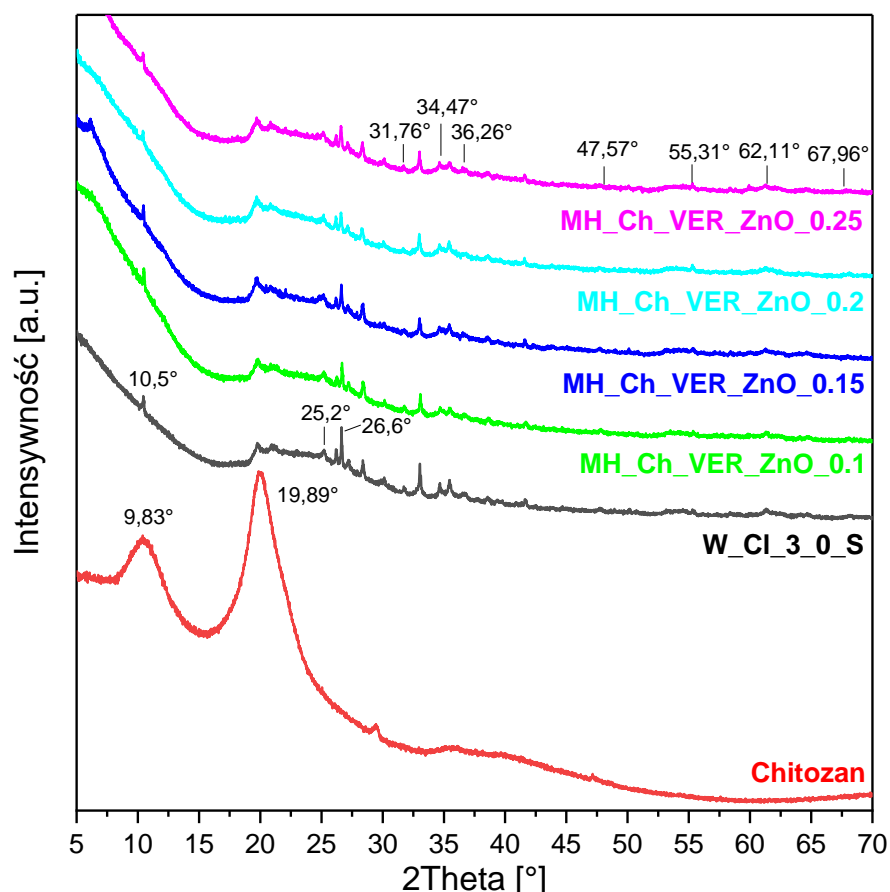
Próbka	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{ext}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{micro}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{total}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{micro}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
W_Cl_3_0_S	482	218	264	0,237	0,144
MH_Ch_VER_ZnO_0.1	376	262	114	0,239	0,099
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	395	294	101	0,226	0,101
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	485	365	120	0,294	0,118
MH_Ch_VER_ZnO_0.25	409	287	123	0,224	0,107

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa,  $S_{ext}$  – powierzchnia zewnętrzna,  $S_{micro}$  – powierzchnia mikroporów,  $V_{micro}$  – objętość mikroporów;  $V_{total}$  – sumaryczna objętość porów. Objętości porów wyznaczono metodą NLDFT.

Próbka MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 wykazała podobną wielkość powierzchni właściwej jak modyfikowany wermikulit, odpowiednio 485 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 482 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Niemniej jednak dla tej próbki jak i pozostałych materiałów hybrydowych, można zauważyć wyraźną zmianę struktury porowatości tych próbek w porównaniu z materiałem wyjściowym W\_Cl\_3\_0\_S. Nowo powstałe materiały charakteryzują się dominującym udziałem mezoporów w swojej strukturze, w przeciwieństwie do modyfikowanego wermikulitu, w którym przeważają mikropory. Wskazuje to na reorganizację struktury wermikulitu w materiale hybrydowym w wyniku wprowadzenia nowych komponentów do układu, które mogą blokować dostęp do mikroporów, przy jednoczesnym wytworzeniu mezoporów. Najwyższą wartość powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ), powierzchni zewnętrznej ( $S_{ext}$ ) oraz powierzchni mikroporów ( $S_{micro}$ ) zarejestrowano dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2. Dla tego materiału, również całkowita objętość porów była największa i wyniosła 0,294 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, co wskazuje na istotny wzrost względem pozostałych analizowanych próbek. Dla materiału MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.25, gdzie użyto wyższe stężenie azotanu cynku, zaobserwowano jedynie niewielki wzrost powierzchni mikroporów (ze 120 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> na 123 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), przy jednoczesnym obniżeniu

powierzchni właściwej, powierzchni zewnętrznej, całkowitej objętości porów i objętości mikroporów. Analiza wyników wskazuje, że optymalne stężenie azotanu cynku dodawanego do układu wynosi 0,2 M, ponieważ prowadzi do otrzymania materiału o zarówno największej powierzchni właściwej, jak i powierzchni zewnętrznej. Dalszy wzrost stężenia nie powoduje istotnej poprawy tych właściwości.

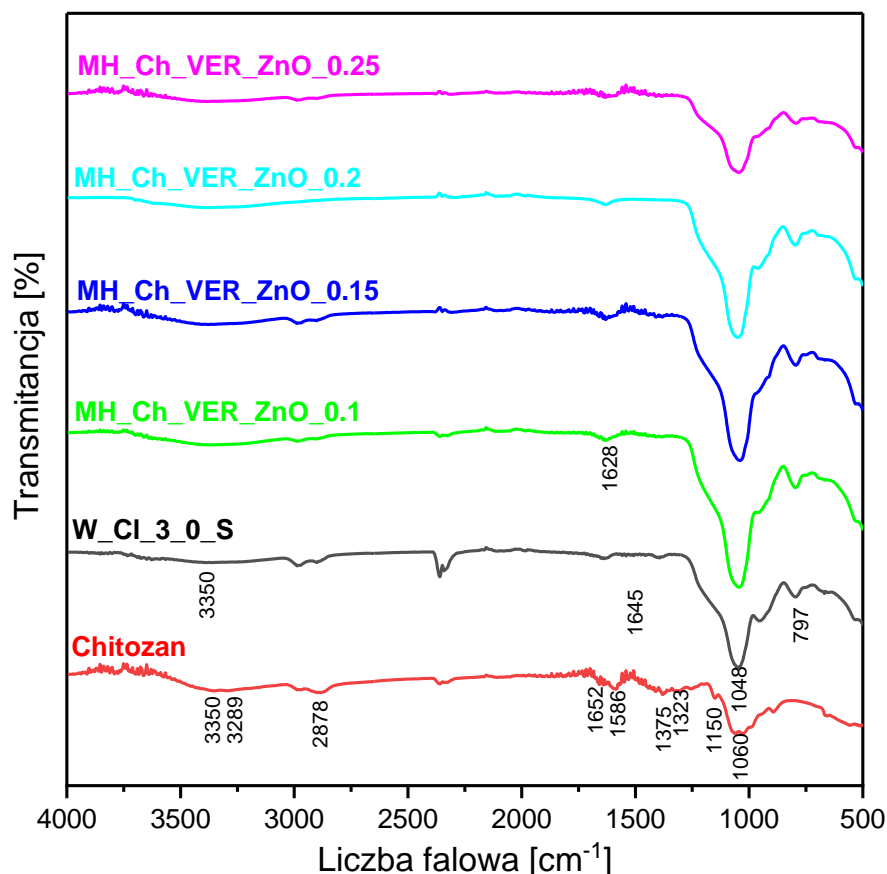
Na Rysunku 38 przedstawiono dyfraktogramy chitozanu, modyfikowanego wermikulitu (W\_Cl\_3\_0\_S) oraz materiałów hybrydowych zsyntezowanych na bazie tych składników.



Rysunek 38. Dyfraktogramy próbek W\_Cl\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Na widmie chitozanu stwierdzono obecność pików zlokalizowanych w pozycjach  $2\theta = 9,83^\circ$  i  $19,89^\circ$ , które są charakterystyczne dla semikrystalicznego chitozanu [232]. Z kolei dyfraktogram próbki W\_Cl\_3\_0\_S wskazuje na znaczące zmiany oraz zaburzenie struktury wermikulitu w wyniku obróbki kwasowej (szczegółowa analiza znajduje się w podrozdziale 3.2). Na dyfraktogramach materiałów hybrydowych stwierdzono obecność pików w pozycjach  $10,5^\circ$  i  $26,6^\circ$  odpowiadających próbce W\_Cl\_3\_0\_S. Refleks w pozycji  $26,6^\circ$  zmniejsza swoją intensywność wraz ze wzrostem zawartości ZnO, co świadczy o wpływie tlenku cynku na strukturę matrycy. Ponadto próbki

MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X wykazują obecność charakterystycznych pików w pozycjach 31,76°; 34,47°; 36,26°; 47,57°; 55,31°; 62,11° i 67,96° związanych z obecnością ZnO (JCPDS 36-1451) [230,233,234]. Świadczy to skutecznym wbudowaniu ZnO w strukturę materiału.



Rysunek 39. FT-IR próbek W\_Cl\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Dla otrzymanych materiałów hybrydowych wykonano również pomiary spektroskopii FT-IR. Na Rysunku 39 zestawiono widma chitozanu, modyfikowanego wermikulitu (W\_Cl\_3\_0\_S) oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk. Widmo chitozanu wykazuje charakterystyczne dla tego materiału pozycje pasm adsorpcyjnych: 1060  $\text{cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C-O), 1150  $\text{cm}^{-1}$  (asymetryczne drżania C-O w mostku tlenowym), 1323  $\text{cm}^{-1}$  i 1375  $\text{cm}^{-1}$  (drżania zginające C-H), 1586  $\text{cm}^{-1}$  i 1652  $\text{cm}^{-1}$  (drżania zginające N-H), 2878  $\text{cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C-H), 3289  $\text{cm}^{-1}$  i 3350  $\text{cm}^{-1}$  (nakładanie się drżań rozciągających O-H i N-H [235,236]). Widmo modyfikowanego wermikulitu zgodnie z przeprowadzoną analizą XRD świadczy o deformacji struktury warstwowej wermikulitu, powstaniu amorficznej krzemionki oraz o obecności grup hydroksylowych na jego powierzchni pełniących rolę nowych centrów adsorpcji (pasmo 3350  $\text{cm}^{-1}$ ). Widma materiałów hybrydowych wykazują przede wszystkim obecność wiązań

charakterystycznych dla wermikulitu. Po wprowadzeniu chitozanu i ZnO do jego struktury zaobserwowano wzrost intensywności pasma przy  $1060\text{ cm}^{-1}$  co wskazuje na tworzenie się chemicznych wiązań koordynacyjnych pomiędzy chitozaniem, wermikulitem i ZnO. Ponadto, na widmach materiałów hybrydowych widoczne jest pasmo przy  $1628\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami zginającymi N-H w chitozanie, co może świadczyć o jego wprowadzeniu do struktury minerału ilastego (przesunięcie pasma z  $1652\text{ cm}^{-1}$ ) [230]. Pomiary spektroskopowe FT-IR, w połączeniu z analizą XRD, wskazują na dominujący udział modyfikowanego wermikulitu w strukturze otrzymanych materiałów hybrydowych, przy jednoczesnej obecności chitozanu i cynku w niewielkich ilościach. Chitozan, ze względu na obecność grup aminowych ( $-\text{NH}_2$ ) na swojej powierzchni, wykazuje zdolność do interakcji z grupami hydroksylowymi ( $-\text{OH}$ ) zlokalizowanymi na powierzchni wermikulitu. W kolejnym etapie syntezy grupy  $-\text{NH}_2$  oraz  $-\text{OH}$  obecne w strukturze chitozanu prawdopodobnie pełnią funkcję centrów aktywnych, umożliwiających efektywne wiązanie jonów cynku [230].

Obecność cynku w strukturze otrzymanych materiałów została również potwierdzona w badaniu metodą ICP-OES. Uzyskane wyniki zgromadzono w Tabeli 10. Najwyższą zawartość cynku wykazała próbka MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.25, dla której uzyskano wynik  $13403\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Zn}$ .

Tabela 10. Zawartość cynku obliczona metodą ICP-OES dla materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Próbka	Zawartość Zn [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Zawartość Zn [% mas.]
MH_Ch_VER_ZnO_0.1	5618	0,56%
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	8321	0,83%
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	12742	1,27%
MH_Ch_VER_ZnO_0.25	13403	1,34%

Dla wybranych materiałów hybrydowych – MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 wykonano dodatkową analizę SEM/EDS. Biorąc pod uwagę heterogeniczny charakter materiałów należących do minerałów ilastych wykonano analizę EDS z trzech obszarów, zamiast zbierając dane punktowo. Uśrednione wyniki zawartości pierwiastków w wybranych materiałach hybrydowych zestawiono w Tabeli 11 (normalizowane % masowe) oraz w Tabeli 12 (normalizowane % atomowe).

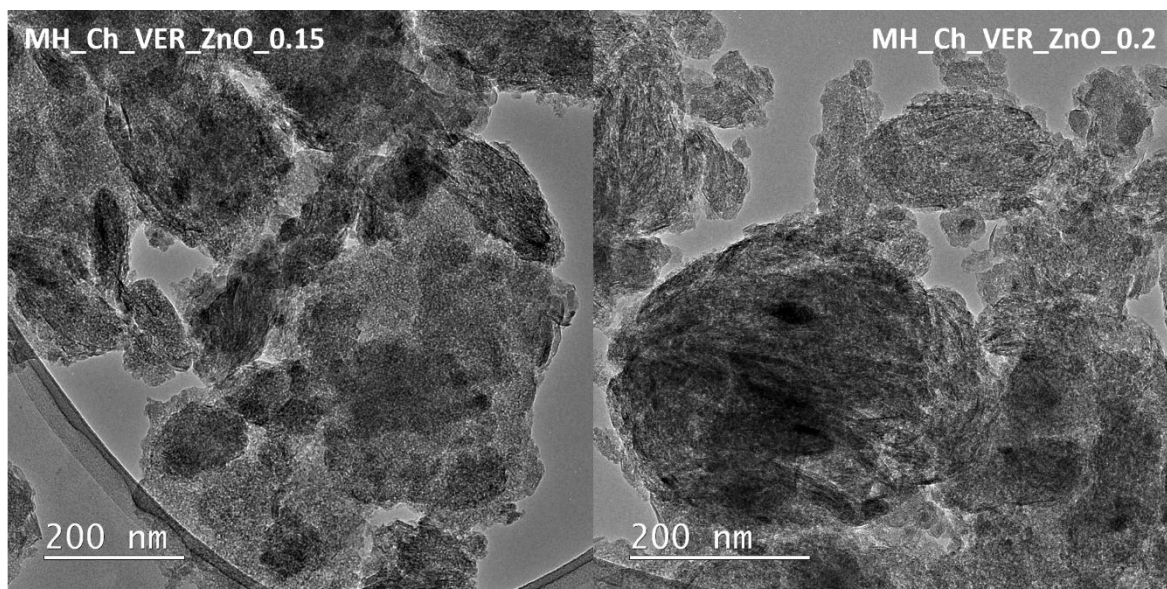
Tabela 11. Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 (% norm. masowe).

Pierwiastek Próbka	O-K	Si-K	Fe-K	Al-K	Zn-K	Cu-K	Ti-K	Mg-K	Na-K	S-K	P-K	Ca-K	Cl-K	K-K
W_Cl_3_0_S	46,34	40,86	6,03	2,99	-	-	1,13	1,10	0,30	0,03	0,06	0,14	0,48	0,10
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	48,08	34,51	6,61	2,90	2,12	1,22	1,40	0,98	1,07	0,56	0,17	0,18	0,06	0,13
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	47,79	34,36	7,37	3,25	2,39	1,13	1,33	1,04	0,63	0,26	0,12	0,16	0,05	0,11

Tabela 12. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 (% norm. atomowe).

Pierwiastek Próbka	O-K	Si-K	Fe-K	Al-K	Zn-K	Cu-K	Ti-K	Mg-K	Na-K	S-K	P-K	Ca-K	Cl-K	K-K
W_Cl_3_0_S	61,87	31,08	2,31	2,37	-	-	0,51	0,97	0,28	0,03	0,04	0,08	0,29	0,06
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	64,48	26,37	2,54	2,31	0,69	0,41	0,63	0,87	1,00	0,38	0,12	0,10	0,04	0,07
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	63,67	26,68	3,26	3,62	0,80	0,39	0,61	0,93	0,60	0,17	0,08	0,09	0,03	0,06

Skład pierwiastkowy uzyskany na podstawie analizy EDS potwierdza obecność cynku. Materiały hybrydowe wykazują mniejsze zawartości krzemu w porównaniu z próbką W\_Cl\_3\_0\_S (odpowiednio 34,51% oraz 34,36% wobec 40,86%). Jednocześnie dla nowo wytworzonych materiałów można zauważyć wzrost zawartości tlenu (dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 – 48,08%, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 – 47,79%, podczas gdy dla modyfikowanego wermikulitu zarejestrowano 46,34%) oraz żelaza (odpowiednio – 6,61%, 7,37% oraz 6,03%). Spadek zawartości krzemu wynika z częściowego pokrycia powierzchni wermikulitu chitozaniem oraz ZnO. Wzrost zawartości tlenu związany jest z obecnością tlenku cynku oraz z wprowadzeniem chitozanu, którego liczne grupy -OH zwiększają udział tego pierwiastka w materiale. Jednocześnie obserwowany wzrost zawartości tlenu i żelaza świadczy o reorganizacji powierzchni i struktury wermikulitu w wyniku modyfikacji obejmującej wprowadzenie nowych komponentów. Zarówno metoda ICP-OES, jak i SEM/EDS potwierdzają obecność cynku w materiałach hybrydowych. Różnice w wynikach mogą wynikać z faktu, że ICP-OES dostarcza informacji o całkowitej zawartości pierwiastka w próbce (analiza objętościowa), podczas gdy SEM/EDS ocenia lokalną zawartość na powierzchni. Uzyskane dane sugerują, że cynk nie jest równomiernie rozmieszczony po całej powierzchni materiału, a powierzchnia analizowanych próbek może wykazywać lokalne wzbogacenia tego pierwiastka. W celu oceny morfologii powierzchni materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X dla wybranych próbek: MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 wykonano zdjęcia TEM, które przedstawiono na Rysunku 40.

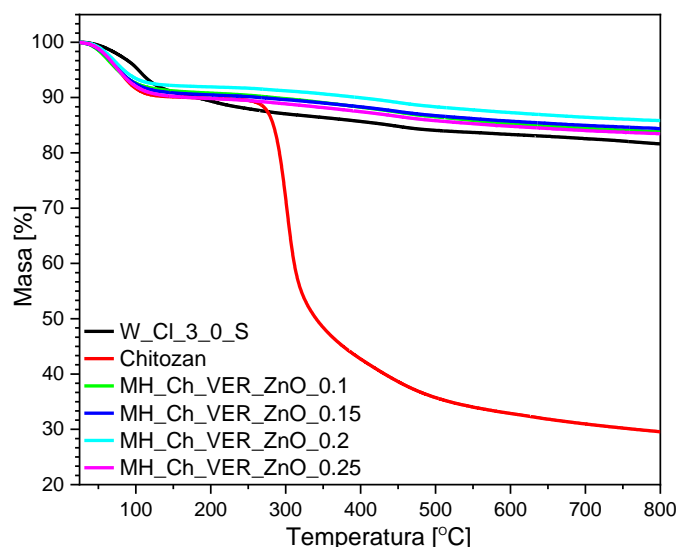


Rysunek 40. Zdjęcia TEM próbek MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2.

Analizując zdjęcia TEM można domniemywać, że cynk wprowadzony na powierzchnię wermikulitu nie jest rozprowadzony w sposób równomierny (czarne punkty), ponadto w niektórych miejscach ZnO wykazuje aglomerację. Do podobnych wniosków doszli Li i wsp. [230] opisujący syntezę materiałów hybrydowych opierających się na innym materiale ilastym – sepiolicie. Podsumowując, przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna materiałów oznaczonych jako MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X potwierdziła skuteczne otrzymanie materiałów hybrydowych

Wykonano również badania stabilności termicznej materiałów hybrydowych zawierających cynk stosując analizę termogravimetryczną (Rysunek 41). Na krzywej TGA chitozanu zaobserwowano dwa znaczące ubytki masy: 9,85% w zakresie 25-150 °C oraz 60,57% w zakresie 150-800 °C. Pierwszy ubytek przypisywany jest utracie wody, natomiast drugi - rozkładowi polimeru [27]. Zgodnie z wcześniejszą analizą modyfikowanego wermikulitu w zakresie temperatur 25–800 °C, stwierdzono występowanie trzech etapów ubytku masy. Krzywe TGA materiałów hybrydowych wykazują cechy charakterystyczne zarówno dla wermikulitu, jak i chitozanu. Na termogramach materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X zaobserwowano dwa etapy ubytku masy. Pierwszy, w zakresie 25–200 °C, związany jest z utratą zaadsorbowanej wody. Przebieg tego procesu jest łagodniejszy niż w przypadku próbki W\_Cl\_3\_0\_S – zamiast dwóch etapów widoczny jest jeden, a ubytek masy jest wyraźnie mniejszy (przykładowo odpowiednio 8,02% dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0,2 oraz 16,17% dla W\_Cl\_3\_0\_S).

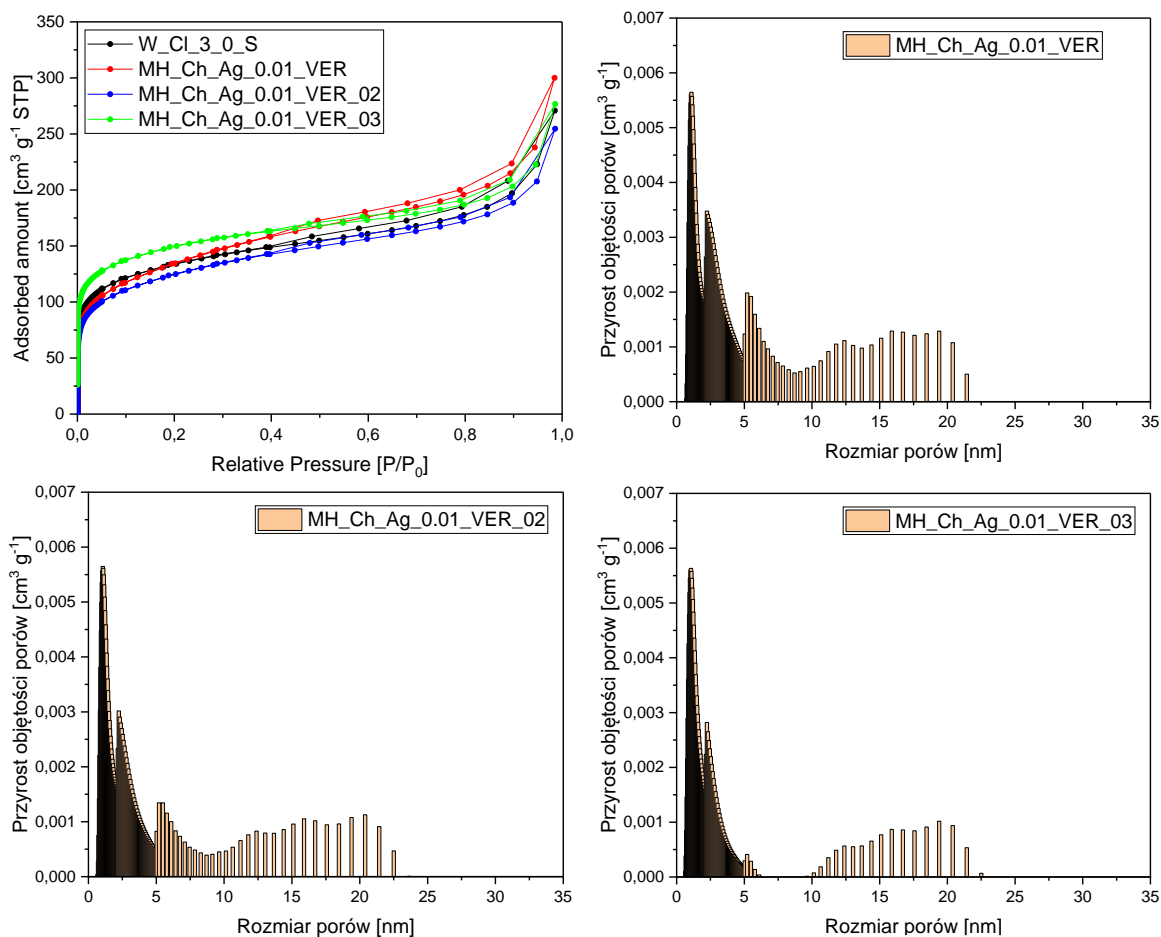
Drugi ubytek masy, występujący w zakresie 200–800 °C, odpowiada procesom dehydroksylacji struktury wermikulitu oraz degradacji chitozanu [15,25]. Całkowity ubytek masy w przypadku materiałów hybrydowych zmniejszył się o około 6% w porównaniu do modyfikowanego wermikulitu oraz o 54% względem czystego chitozanu. Może to świadczyć o powstawaniu równoległych warstw wermikulitu, które sprzyjają silnym oddziaływaniom elektrostatycznym z chitozaniem [28]. Krzywe TGA potwierdzają również wyniki analiz XRD i FT-IR, wskazujące na dominację komponentu nieorganicznego w strukturze materiału.



Rysunek 41. Zestawienie termogramów TG próbek W\_Cl\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk.

### 3.4 Charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających srebro

Zgodnie z zakresem i schematem badań przedstawionym w rozdziale 2.3 otrzymano materiały hybrydowe zawierające srebro, przygotowane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2.4.3. W pierwszej kolejności uzyskano materiały MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 stosując różny czas trwania reakcji. Uzyskane próbki poddano wstępnej charakterystyce stosując pomiar adsorpcji-desorpcji azotu, analizę metodą ICP-OES oraz wykonując izotermy adsorpcji par izopropanolu w temperaturze 25 °C. Na Rysunku 42 przedstawiono kolejno izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu badanych materiałów oraz dystrybucje rozmiaru porów. W Tabeli 13 zestawiono parametry tekstury materiałów wyznaczone na podstawie izoterm, zawartość cynku oznaczoną metodą ICP-OES oraz pojemność adsorpcyjną próbek względem par alkoholu izopropylowego. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 42. Izotermi adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 oraz dystrybucja porów metodą NLDFT.

Wszystkie zarejestrowane izotermi adsorpcji-desorpcji materiałów hybrydowych zawierających srebro (Rysunek 42) to zgodnie z klasyfikacją IUPAC izotermi typu IV z pętlą histerezy typu H4 charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych [212,215]. Przebieg izoterm otrzymanych materiałów nie uległ zmianie pod wpływem zastosowanych procedur eksperymentalnych. Dla wszystkich badanych materiałów hybrydowych zaobserwowano podobną dystrybucję porów.

Analiza wyników (Tabela 13) wskazuje, że długość drugiego etapu reakcji syntezy materiałów hybrydowych zawierających srebro znacząco wpływa na ich powierzchnię właściwą BET ( $S_{BET}$ ). Jej wartość dla wszystkich badanych próbek jest mniejsza w porównaniu z surowcem wyjściowym – próbki W\_Cl\_3\_0\_S. Krótszy czas trwania reakcji otrzymywania skutkowało większym spadkiem powierzchni właściwej, która dla próbek MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 wyniosła odpowiednio  $481 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $443 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  oraz  $438 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER zarejestrowano wartość podobną do modyfikowanego wermikulitu. Niemniej jednak, proces syntezy materiału doprowadził do zmniejszenia

powierzchni mikroporów (z  $264 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na  $158 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) przy jednoczesnym wzroście powierzchni zewnętrznej (z  $218 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na  $323 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Podobną tendencję zaobserwowano dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02, co sugeruje, że proces syntezy spowodował istotne zmiany w morfologii materiału. Z kolei dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 powierzchnia mikroporów była większa niż powierzchnia zewnętrzna i wynosiła odpowiednio:  $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz  $197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , co wskazuje na strukturę zbliżoną do wyjściowego wermikulitu, z dominującym udziałem mikroporów.

Po korelacji tych wyników z danymi otrzymanymi z analizy ICP-OES, można stwierdzić, że optymalny czas trwania drugiego etapu syntezy wynosi 21 godzin. Zarówno czas trwania równy 10 i 6 godzin okazał się niewystarczający do skutecznej modyfikacji struktury materiałów, co potwierdza niższa zawartość srebra (odpowiednio 0,22% i 0,04%) w porównaniu z 0,25% dla MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER). W związku z powyższym do otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających srebro wybrano procedurę eksperymentalną, gdzie czas trwania etapu drugiego trwał 21 godzin.

Tabela 13. Parametry teksturalne, zawartość srebra obliczona metodą ICP-OES oraz maksymalna pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03.

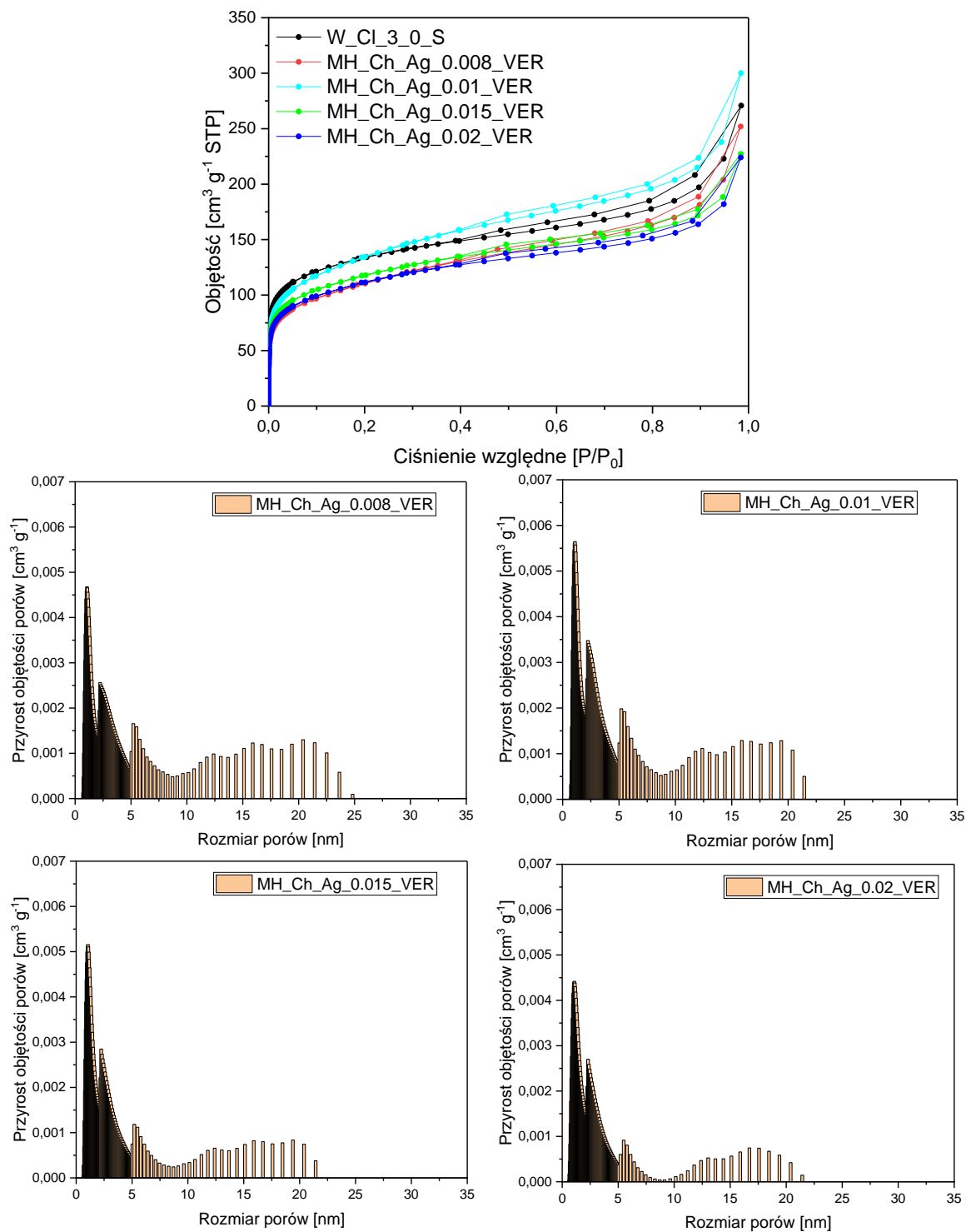
Próbka	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$S_{\text{ext}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$S_{\text{micro}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Zawartość Ag [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	Zawartość Ag [% mas.]	Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
W_Cl_3_0_S	482	218	264	-	-	388,85
MH_Ch_Ag_0.01_VER	481	323	158	2511	0,25%	524,05
MH_Ch_Ag_0.01_VER_02	443	251	193	2162	0,22%	672,59
MH_Ch_Ag_0.01_VER_03	438	197	240	350	0,04%	727,23

$S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa,  $S_{\text{ext}}$  – powierzchnia zewnętrzna,  $S_{\text{micro}}$  – powierzchnia mikroporów.

Wartości pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu wzrosły dla wszystkich analizowanych materiałów hybrydowych względem materiału wyjściowego. Jednak z uwagi na wnioski wysnute powyżej, dotyczące niedostatecznego uformowania struktury materiałów MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_02 oraz MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER\_03 nie brano ich pod uwagę.

Otrzymano cztery materiały hybrydowe zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2.4.3. zawierające azotan srebra o stężeniu od 0,008 M do 0,02 M. Analiza izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla otrzymanych materiałów hybrydowych zawierających srebro przedstawiona na Rysunku 43 wykazała, że analizowane zostały sklasyfikowane jako

typ IV, charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych [212]. Dodatkowo, dla wszystkich próbek zaobserwowano pętlę histerezy typu IV reprezentującą pory szczelinowe. Analogicznie, jak w przypadku materiałów hybrydowych zawierających cynk, duże nachylenie izoterm obserwowane w niskim zakresie ciśnień wskazuje na obecność mikroporów.



Rysunek 43. Izoterm adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W\_Cl\_3\_0\_S, materiałów hybrydowych zawierających srebro oraz dystrybucja porów metodą NLDFT.

Na Rysunku 43 zestawiono również rozkłady wielkości porów uzyskanych za pomocą metody NLDFT dla materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER. Dla wszystkich próbek zaobserwowano podobną dystrybucję porów, z przeważającym udziałem mezoporów. W Tabeli 14 zestawiono parametry teksturalne dla otrzymanych materiałów.

Tabela 14. Parametry teksturalne dla próbek W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro.

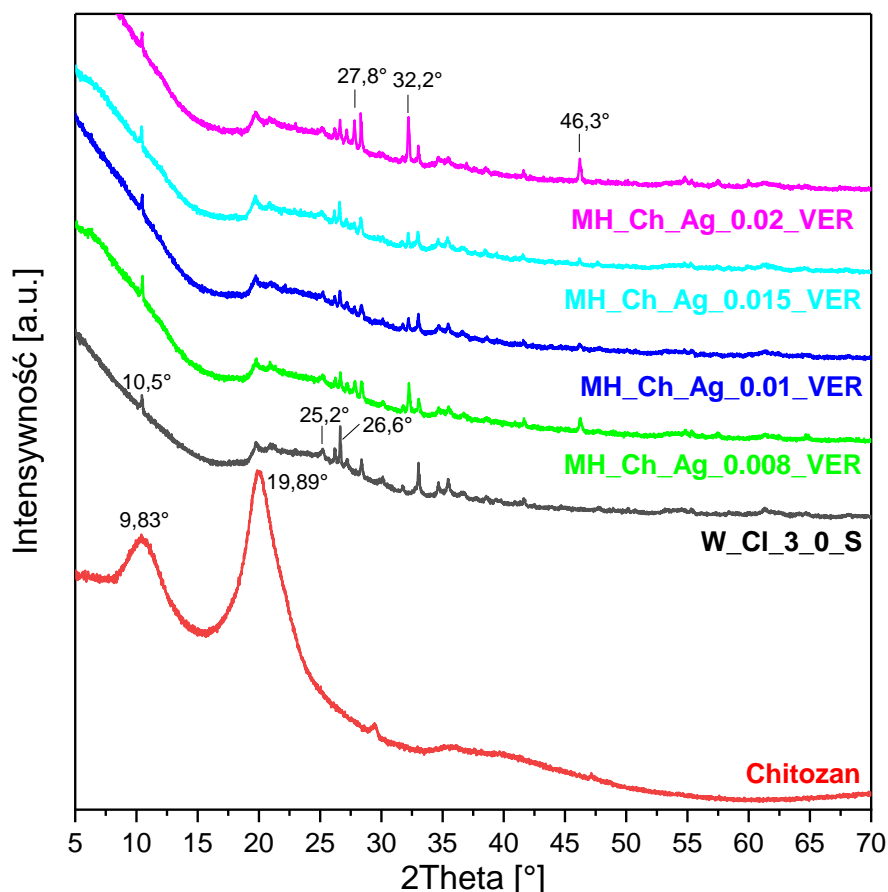
Próbka	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{ext}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{micro}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{total}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{micro}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
W_Cl_3_0_S	482	218	264	0,237	0,144
MH_Ch_Ag_0.008_VER	393	269	124	0,209	0,101
MH_Ch_Ag_0.01_VER	481	323	158	0,252	0,122
MH_Ch_Ag_0.015_VER	418	235	183	0,206	0,120
MH_Ch_Ag_0.02_VER	396	224	172	0,184	0,112

$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa,  $S_{ext}$  – powierzchnia zewnętrzna,  $S_{micro}$  – powierzchnia mikroporów,  $V_{micro}$  – objętość mikroporów;  $V_{total}$  – sumaryczna objętość porów. Objętości porów wyznaczone metodą NLDFT.

Wytworzenie materiałów hybrydowych na bazie wermikulitu miało znaczący wpływ na strukturę porowatości tego glinokrzemianu. Po wprowadzeniu nowych komponentów do układu zauważono wzrost ilości mezoporów przy jednoczesnym spadku ilości mikroporów. Taką tendencję można zaobserwować dla wszystkich badanych materiałów z tej serii. Tylko dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER stwierdzono podobną wielkość powierzchni właściwej do modyfikowanego wermikulitu, odpowiednio 481 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 482 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Jednak szczegółowa analiza parametrów teksturalnych (Tabela 14) wykazała zmiany w porowatości materiału wynikające z przeprowadzonej modyfikacji. Powierzchnia mikroporów zmniejszyła się z 264 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> na 158 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, natomiast powierzchnia zewnętrzna wzrosła z 218 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> na 323 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Dalszy wzrost stężenia azotanu srebra w otrzymanych materiałach hybrydowych doprowadził do spadku powierzchni właściwej, która wyniosła odpowiednio dla próbek MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.02\_VER 418 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 396 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Dodatkowo, zaobserwowano spadek całkowitej objętości porów do wartości równej 0,184 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> dla MH\_Ch\_Ag\_0.02\_VER. Niemniej jednak, mimo ogólnego obniżenia powierzchni mikroporów, zaobserwowano zwiększający się udział mikroporów w całkowitej wielkości powierzchni właściwej badanych próbek wraz ze wzrostem stężenia azotanu srebra. Mikropory stanowiły odpowiednio 31,6%; 32,8%; 43,9% oraz 43,5% całkowitej powierzchni właściwej materiałów hybrydowych powstałych w reakcjach z odpowiednio

0,008 M; 0,01 M; 0,015 M oraz 0,02 M azotanu srebra. Zmiany porowatości nowo powstałych materiałów wskazują na reorganizację struktury wermikulitu w materiale hybrydowym po wprowadzonej modyfikacji. Obniżenie wielkości powierzchni właściwej może wynikać z blokowania mikroporów przez wprowadzone komponenty [237].

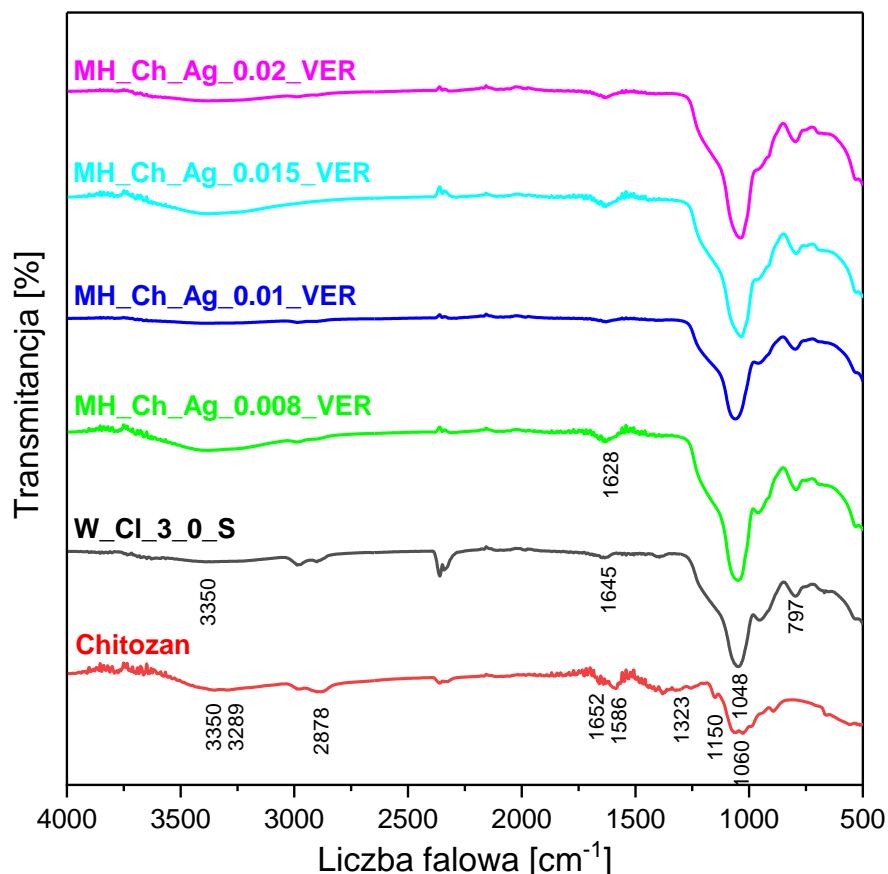
Uzyskane próbki poddano fizykochemicznej charakterystyce. Rysunek 44 przedstawia dyfraktogramy XRD próbek wermikulitu, chitozanu oraz materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER.



Rysunek 44. Dyfraktogramy próbek W\_Cl\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Widmo chitozanu zawiera dwa piki charakterystyczne dla semikrystalicznego chitozanu w pozycjach 9,83° i 19,89° [232]. Natomiast analiza widma modyfikowanego wermikulitu wykazała duży wpływ trawienia kwasowego na jego strukturę, co doprowadziło do jej delaminacji i zaburzenia. Widma materiałów hybrydowych wykazują cechy modyfikowanego wermikulitu. Wskazuje na to obecność na ich widmach pików zlokalizowanych w pozycjach 10,5° oraz 26,6°. Ich intensywność uległa zmniejszeniu wraz z rosnącą zawartością srebra, co świadczy o jego skutecznym wprowadzeniu do struktury materiału. Ponadto próbki MH\_Ch\_Ag\_X\_VER wykazują obecność charakterystycznych trzech pików dyfrakcyjnych przy  $2\theta = 27,8^\circ$ ;  $32,2^\circ$  i  $46,3^\circ$ ,

wskazujących na obecność nanocząstek Ag rozmieszczonych na powierzchni wermikulitu, odpowiadających płaszczyznom krystalograficznym (111), (200) i (220) srebra [238]. Niezmiennosc pozycji głównych refleksów wermikulitu wskazuje, że obecność chitozanu i srebra nie wpływa na jego strukturę krystaliczną, a jedynie prowadzi do osadzenia się tych składników na powierzchni lub w porach.



Rysunek 45. FT-IR próbek W\_Cl\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Dla analizowanych próbek wykonano również badania spektroskopii FT-IR. Na Rysunku 45 zestawiono widma FT-IR modyfikowanego wermikulitu, chitozanu oraz materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER. Widmo chitozanu zawiera typowe pasma adsorpcyjne opisywane w literaturze dla tego materiału: 1060  $\text{cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C-O), 1150  $\text{cm}^{-1}$  (asymetryczne drżania C-O w mostku tlenowym), 1323  $\text{cm}^{-1}$  i 1375  $\text{cm}^{-1}$  (drżania zginające C-H), 1586  $\text{cm}^{-1}$  i 1652  $\text{cm}^{-1}$  (drżania zginające N-H), 2878  $\text{cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C-H), 3289  $\text{cm}^{-1}$  i 3350  $\text{cm}^{-1}$  (nakładanie się drżań rozciągających O-H i N-H [235,236]). Natomiast wermikulit po obróbce kwasowej jest materiałem o zaburzonej strukturze warstwowej, zawierającej amorficzną krzemionkę oraz powierzchniowe grupy hydroksylowe (pasmo 3350  $\text{cm}^{-1}$ ). Widma FT-IR otrzymanych materiałów hybrydowych wykazują obecność charakterystycznych pasm przypisanych strukturze wermikulitu.

Po procesie syntezy na widmie materiałów MH\_Ch\_Ag\_X\_VER można zauważyć wzrost intensywności pasma zlokalizowanego przy  $1060\text{ cm}^{-1}$ , co może być związane z tworzeniem wiązań chemicznych pomiędzy wermikulitem a nowymi komponentami. Pasma adsorpcyjne przy  $1652\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami zginającymi grupy N–H w cząsteczkach chitozanu uległo przesunięciu do  $1628\text{ cm}^{-1}$ . Prawdopodobnie świadczy to o interakcji pomiędzy składnikami materiałów hybrydowych. Zmiany te potwierdzają skuteczne wprowadzenie chitozanu i jonów srebra do struktury warstwowej wermikulitu. Przeprowadzone analizy FT-IR oraz XRD potwierdziły skuteczne otrzymanie materiałów hybrydowych.

W celu identyfikacji obecności srebra w strukturze dla wszystkich otrzymanych materiałów wykonano badanie metodą ICP-OES. Uzyskane dane zestawiono w Tabeli 15. Najwyższą zawartość srebra zarejestrowano dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, dla której uzyskano wynik na poziomie  $2511\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  Ag (0,25%). Zwiększenie stężenia azotanu srebra w mieszaninie reakcyjnej nie doprowadziło do zwiększenia jego ilości w otrzymanych materiałach. W próbce MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER zawartość Ag wyniosła jedynie  $1331\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (0,13%), a w próbce MH\_Ch\_Ag\_0.02\_VER jeszcze mniej –  $1013\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (0,1%). Oznacza to, że dalsze zwiększanie ilości srebra w układzie nie przekłada się na jego efektywniejsze wbudowanie w strukturę hybrydową. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że doszło do zmniejszenia dostępności porów, a także miejsc aktywnych na powierzchni, które umożliwiały wiązanie srebra na powierzchni materiału. Ich część mogła zostać zablokowana przez wcześniej zaadsorbowane srebro lub chitozan. Jest to również zgodne z otrzymanymi wynikami analizy teksturalnej, która wykazała spadek powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów wraz ze wzrostem stężenia azotanu srebra.

Tabela 15. Zawartość srebra obliczona metodą ICP-OES dla materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Próbka	Zawartość Ag [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Zawartość Ag [% mas.]
MH_Ch_Ag_0.008_VER	1174	0,12%
MH_Ch_Ag_0.01_VER	2511	0,25%
MH_Ch_Ag_0.015_VER	1331	0,13%
MH_Ch_Ag_0.02_VER	1013	0,10%

Analogicznie do materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO wybrano dwie próbki z serii materiałów hybrydowych zawierających srebro do analizy SEM/EDS, którą wykonano zbierając dane z obszarów a nie punktowo. W Tabeli 16 oraz 17 zestawiono uśrednione wyniki zawartości pierwiastków w wybranych materiałach hybrydowych.

Analiza składu pierwiastkowego na podstawie widm EDS potwierdziła obecność srebra w badanych próbkach. Dane przedstawione w Tabeli 16 wskazują również na wyraźny wzrost zawartości tlenu w porównaniu z modyfikowanym wermikulitem – z 46,34% do 47,61% dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz 47,50% dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER. Wzrost ten jest bezpośrednio związany z wprowadzeniem chitozanu, którego liczne grupy hydroksylowe (-OH) zwiększają udział tlenu w materiale. Równolegle odnotowano zwiększenie udziału żelaza – odpowiednio do 7,09% i 6,92% wobec 6,03% w próbce W\_Cl\_3\_0\_S – co świadczy o reorganizacji powierzchni i struktury wermikulitu po modyfikacji. Jednocześnie stwierdzono spadek zawartości krzemu do 39,11% i 37,33%, w porównaniu z 40,86% w próbce odniesienia. Obniżenie poziomu krzemu wynika z częściowego pokrycia powierzchni wermikulitu przez chitozan oraz nanocząstki srebra.

Tabela 16. Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER (% norm. masowe).

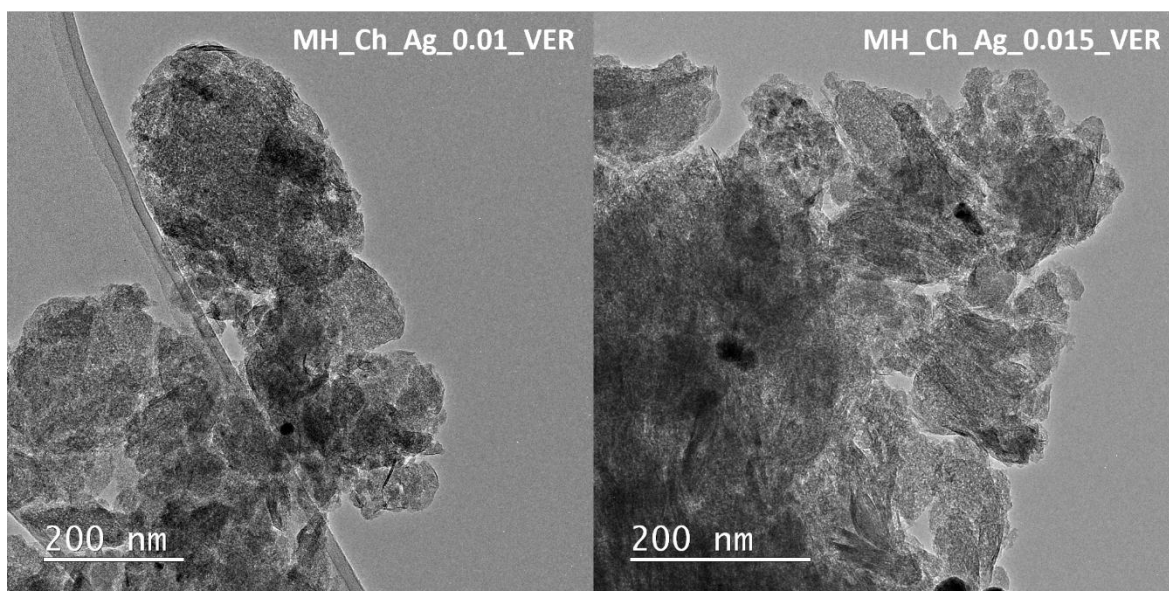
Próbka \ Pierwiastek	O-K	Si-K	Fe-K	Al-K	Ag-K	Ti-K	Mg-K	Na-K	S-K	P-K	Ca-K	Cl-K	K-K
W_Cl_3_0_S	46,34	40,86	6,03	2,99	-	1,13	1,10	0,30	0,03	0,06	0,14	0,48	0,10
MH_Ch_Ag_0.01_VER	47,61	39,11	7,09	2,84	0,26	1,32	0,86	0,26	0,28	0,06	0,07	0,12	0,11
MH_Ch_Ag_0.015_VER	47,50	37,33	6,92	3,70	0,28	1,28	1,42	0,36	0,10	0,08	0,15	0,07	0,14

Tabela 17. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków próbek W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER (% norm. atomowe).

Próbka \ Pierwiastek	O-K	Si-K	Fe-K	Al-K	Ag-K	Ti-K	Mg-K	Na-K	S-K	P-K	Ca-K	Cl-K	K-K
W_Cl_3_0_S	61,87	31,08	2,31	2,37	-	0,51	0,97	0,28	0,03	0,04	0,08	0,29	0,06
MH_Ch_Ag_0.01_VER	63,13	30,30	2,32	2,24	0,05	0,58	0,58	0,24	0,18	0,04	0,03	0,07	0,06
MH_Ch_Ag_0.015_VER	63,32	28,35	2,65	2,92	0,06	0,57	1,25	0,33	0,07	0,06	0,08	0,04	0,07

Analogicznie jak w przypadku innych materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER, zarówno metoda ICP-OES, jak i analiza SEM/EDS potwierdziły obecność srebra w otrzymanych materiałach. Dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER zawartość srebra była niemal identyczna - 0,25% (ICP-OES) oraz 0,26% (EDS). Natomiast dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER wynik analizy EDS wyniósł 0,28%, w porównaniu z 0,13% uzyskanych metodą ICP-OES. Wyższy wynik w analizie SEM/EDS może wynikać z lokalnego wzbogacenia powierzchni próbki w srebro i sugerować niejednorodność jego rozmieszczenia na powierzchni materiału.

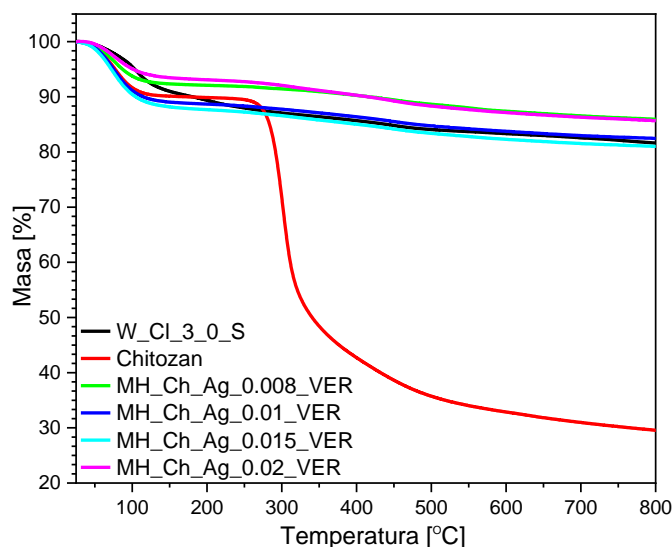
W celu oceny morfologii powierzchni analizowanych materiałów dla próbek MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER wykonano zdjęcia TEM, które przedstawiono na Rysunku 46. Zakłada się, że czarne kropki widoczne na zdjęciu to nanocząstki Ag. Ta obserwacja jest zgodna z doniesieniami literaturowymi dla Li i wsp. [237]. Ich obecność wskazuje na skuteczne wprowadzenie nanocząstek srebra na powierzchnię materiałów hybrydowych.



Rysunek 46. Zdjęcia TEM próbek MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER.

Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna materiałów oznaczonych jako MH\_Ch\_Ag\_X\_VER potwierdziła skuteczne otrzymanie materiałów hybrydowych. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki oraz posiłkując się danymi literaturowymi zaproponowano prawdopodobny mechanizm syntezy tych próbek. W pierwszym etapie reakcji syntezy, chitozan zawierający liczne grupy  $-NH_3^+$  oraz  $-OH$  poddany reakcji z roztworem azotanu srebra oddziaływał z jonami srebra. Doprowadziło to do utworzenia kompleksu chitozanu z nanocząstkami srebra. W drugim etapie dochodziło do oddziaływania między grupami hydroksylowymi zlokalizowanymi na powierzchni wermikulitu a grupami  $-NH_3^+$  oraz  $-OH$

obecnymi w chitozanie, umożliwiając skuteczne przyłączenie długiego łańcucha kompleksu chitozan-srebro do wermikulitu [239].

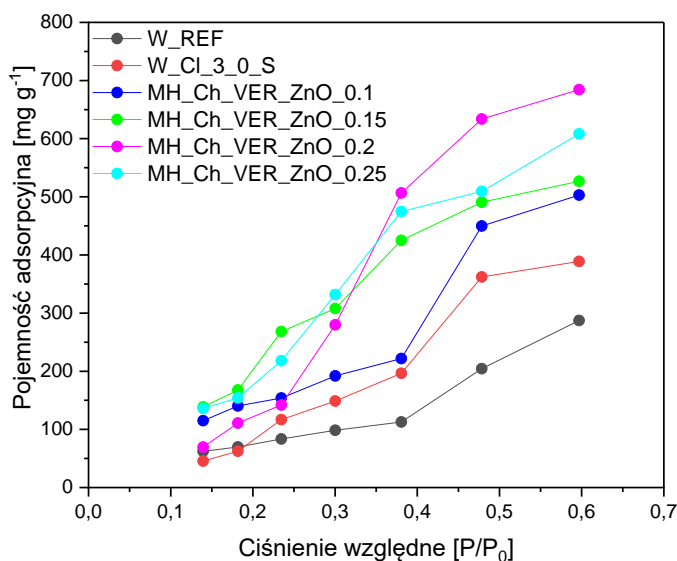


Rysunek 47. Zestawienie termogramów TG próbek W\_CI\_3\_0\_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Dla otrzymanych materiałów hybrydowych wykonano również analizę termogravimetryczną w celu oceny ich stabilności termicznej (Rysunek 47). Zgodnie z wcześniejszymi analizami, dla chitozanu zidentyfikowano dwa etapy ubytku masy (podrozdział 3.3), a dla modyfikowanego wermikulitu – trzy (podrozdział 3.1). Termogramy materiałów hybrydowych zawierających srebro wykazują przebieg zbliżony do tego obserwowanego dla modyfikowanego wermikulitu. Niemniej jednak, zamiast dwóch etapów ubytku masy w zakresie temperatur do 200 °C, w przypadku materiałów hybrydowych zaobserwowano tylko jeden, którego wartość była o około 4% mniejsza niż w materiale bazowym. Drugi etap ubytku masy, w zakresie temperatur 200–800 °C, związany jest z procesami dehydroksylacji w strukturze wermikulitu oraz degradacją chitozanu [15,25]. W przypadku materiałów hybrydowych odnotowano całkowity ubytek masy mniejszy o około 4% w porównaniu z modyfikowanym wermikulitem oraz o 52% względem chitozanu. Uzyskane wyniki sugerują, że może to być efektem formowania się równoległych warstw wermikulitu, które sprzyjają silnym oddziaływaniom elektrostatycznym z chitozaniem [28]. Krzywe TGA są zgodne z wynikami pozostałych przeprowadzonych analiz fizykochemicznych i potwierdzają dominujący udział wermikulitu w strukturze badanych materiałów hybrydowych.

### 3.5 Właściwości adsorpcyjne materiałów zawierających cynk względem VOCs

Otrzymane materiały hybrydowe zawierające cynk przebadano pod kątem określenia ich właściwości adsorpcyjnych. Jako modelowy adsorbat wybrano pary izopropanolu, dla których przeprowadzono badania dla wszystkich otrzymanych materiałów oraz pary benzenu, dla którego wykonano badania tylko na wyselekcjonowanych próbkach. Na Rysunku 48 przedstawiono izotermy adsorpcji par izopropanolu a pojemności adsorpcyjne badanych próbek w Tabeli 18. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 48. Izotermy adsorpcji par izopropanolu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Dla większości materiałów hybrydowych zawierających cynk – MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.25 oraz W\_Cl\_3\_0\_S izoterma przyjmuje kształt sigmoidalny typu V zgodnie z klasyfikacją IUPAC. Taki kształt izotermy wskazuje na sorpcję kooperatywną, w której już zaadsorbowane cząsteczki adsorbentu ułatwiają przyłączenie kolejnych cząsteczek poprzez atrakcyjne oddziaływania. Powoduje to gwałtowne napełnianie porów po osiągnięciu pewnego ciśnienia, co może wiązać się również z wielowarstwową adsorpcją i kondensacją w porach materiału [240]. W niskim zakresie ciśnień względnych ( $P/P_0$ ) izotermy typu V wykazują przebieg zbliżony do typu III, co jest charakterystyczne dla systemów o słabych oddziaływaniach adsorbent–adsorbat, natomiast wraz ze wzrostem  $P/P_0$  obserwuje się szybkie wypełnianie porów, co wskazuje na wzrost powinowactwa adsorbentu do powierzchni adsorbentu [241]. Można postawić hipotezę, że w niskim zakresie ciśnień adsorpcja zachodzi w hydrofobowych mikroporach, a następnie rozpoczyna się w hydrofilowych mezoporach, co uwidacznia się na wykresie w postaci gwałtownego

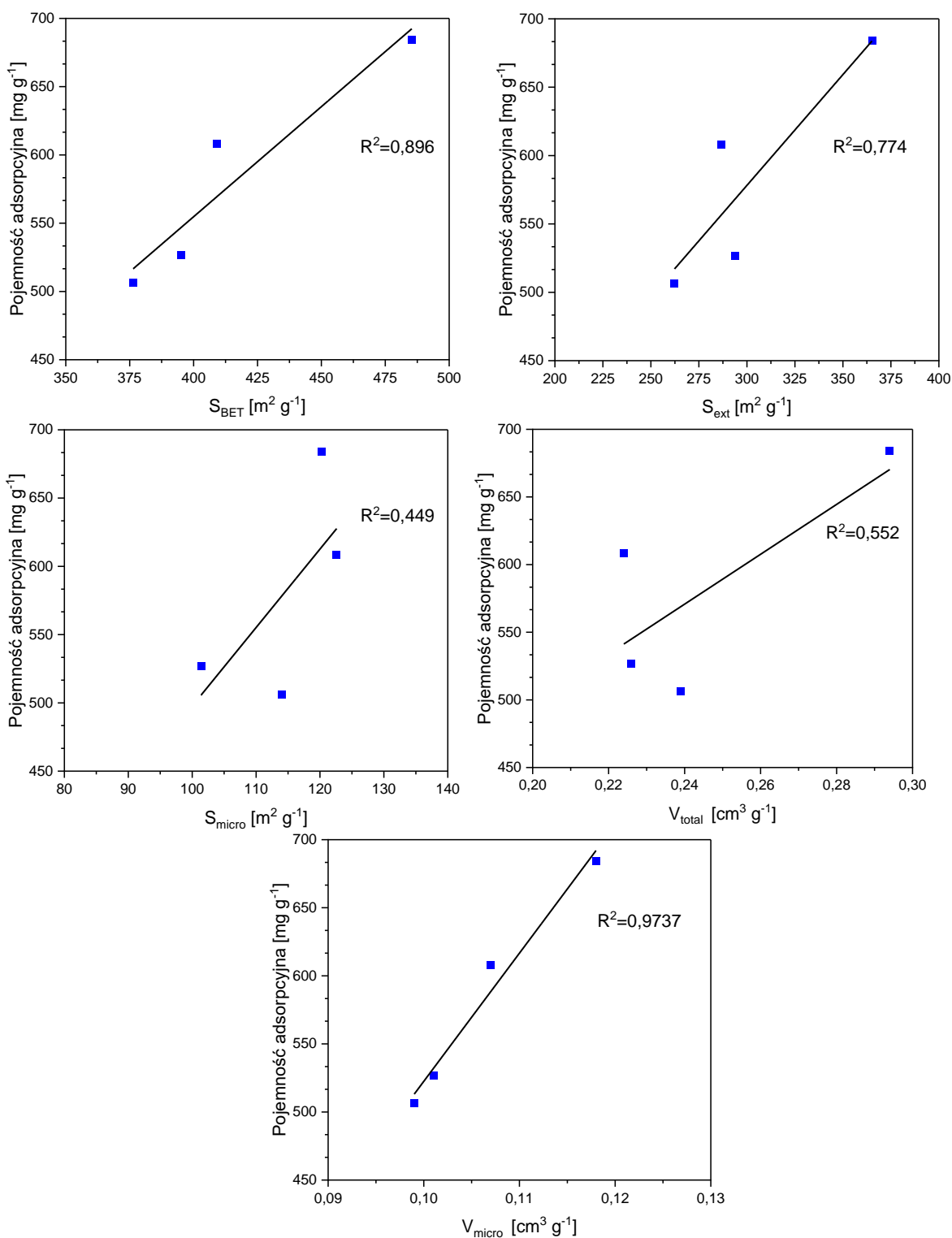
wzrostu adsorpcji. Shimizu i wsp. [242] również definiują sigmoidalny kształt izotermy jako typowy dla sorpcji kooperatywnej, przypisując go do jednej z jej kategorii – konwergentnej kooperatywności „*convergent cooperativity*” obserwowanej dla materiałach mikroporowatych i mezoporowatych. Dla obydwu próbek wermikulitu krzywe mają bardziej łagodny przebieg, w niskich ciśnieniach bardziej zbliżony do izotermy typu I.

Tabela 18. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk w temperaturze 25 °C.

Próbka	Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	287,17
W_Cl_3_0_S	388,85
MH_Ch_VER_ZnO_0.1	506,34
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	526,71
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	684,23
MH_Ch_VER_ZnO_0.25	608,21

Otrzymane dane wskazują na istotny wpływ zarówno modyfikacji chemicznej, jak i wprowadzenia nowych komponentów do struktury wermikulitu w celu otrzymania materiałów hybrydowych na właściwości adsorpcyjne materiałów. Zaobserwowano wzrost pojemności adsorpcyjnej po obróbki kwasowej z 287,17 mg·g<sup>-1</sup> dla W\_REF na 388,85 mg·g<sup>-1</sup> dla próbki W\_Cl\_3\_0\_S. Modyfikacja kwasem solnym doprowadziło do rozwinięcia powierzchni właściwej próbki, wykształcenia mikroporów oraz wzrostu porowatości (Rozdział 3.1). Wprowadzone zmiany przełożyły się na wzrost pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu dla modyfikowanego wermikulitu. Dla wszystkich materiałów hybrydowych zawierających cynk stwierdzono wzrost pojemności adsorpcyjnej względem materiału bazowego – W\_Cl\_3\_0\_S, kolejno 506,34 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.1), 526,71 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15), 684,23 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2) oraz 608,21 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.25). Najwyższą wartość, uzyskaną dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, odnotowano na poziomie niemal dwukrotnie wyższym niż w przypadku modyfikowanego wermikulitu. Korelacja z parametrami teksturalnymi (Tabela 9, Rozdział 3.3) wskazuje, że w porównaniu dwóch różnych typów materiałów (modyfikowany wermikulit vs. hybrydy) powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  nie jest głównym czynnikiem determinującym pojemność adsorpcyjną. Wartości  $S_{BET}$  dla W\_Cl\_3\_0\_S i MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 są prawie identyczne, odpowiednio

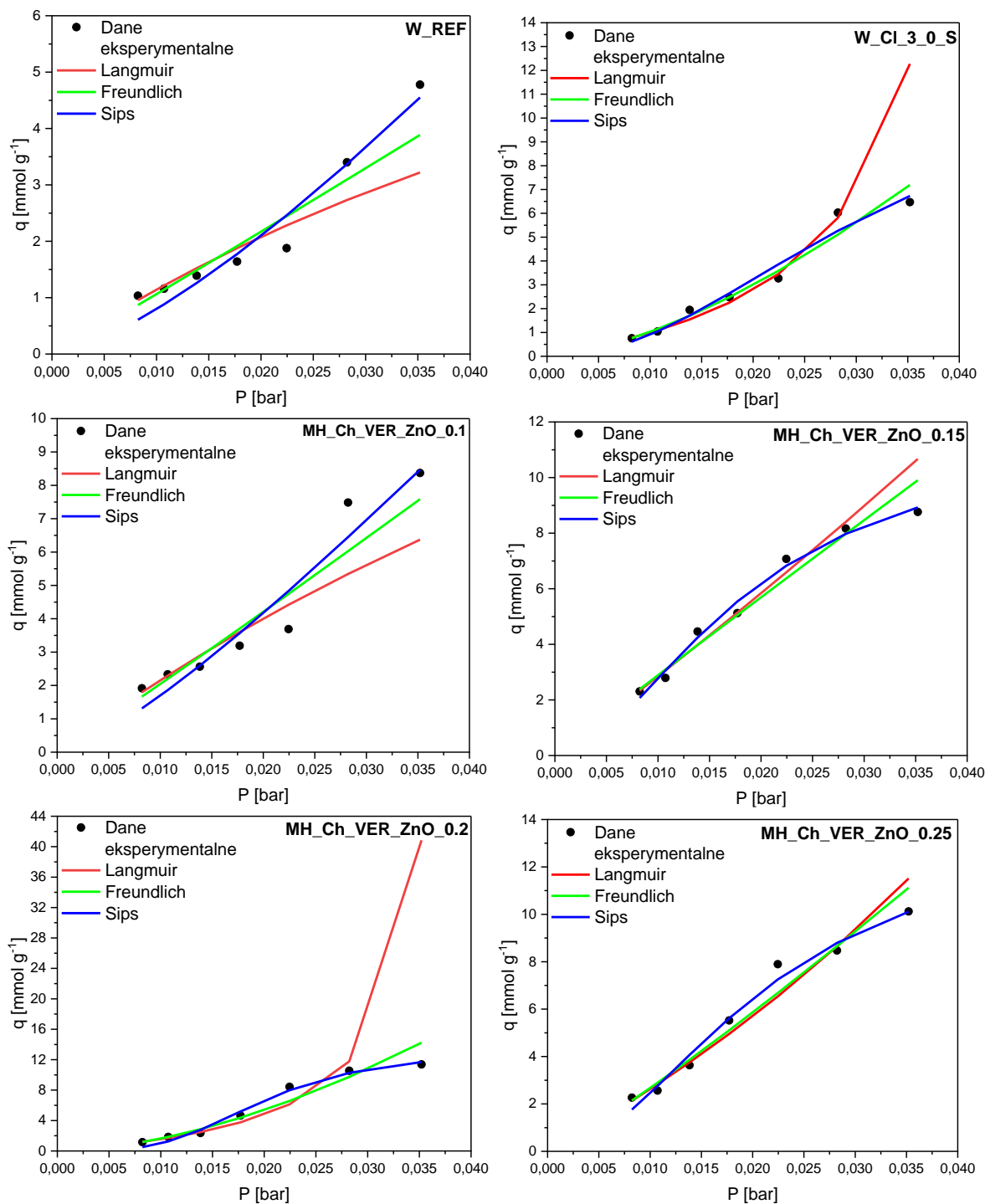
481,64  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz 485,36  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a jednak nie ma to przełożenia na podobne wyniki pojemności adsorpcyjnej. Wzrost pojemności adsorpcyjnej dla materiału hybrydowego prawdopodobnie jest związany ze wzrostem powierzchni zewnętrznej, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi na temat adsorpcji VOCs na minerałach ilastych mówiącej o adsorpcji tych gazów zachodzącej głównie na powierzchni zewnętrznej [243].



Rysunek 49. Korelacja pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu z parametrami teksturalnymi uzyskanymi dla materiałów z serii Mh\_Ch\_VER\_ZnO\_X:  $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{ext}}$ ,  $S_{\text{micro}}$ ,  $V_{\text{total}}$ ,  $V_{\text{micro}}$ .

Synteza materiałów hybrydowych doprowadziła do znacznych zmian strukturalnych wermikulitu, zmniejszenia liczby mikroporów oraz zwiększenia powierzchni zewnętrznej, czyli do wykształcenia większej liczby mezoporów. W obrębie serii hybryd z cynkiem powierzchnia właściwa wywiera istotny wpływ na pojemność adsorpcyjną, co potwierdza wysoki współczynnik korelacji  $R^2 = 0,896$ . Analiza wykazała, że największy wpływ na właściwości adsorpcyjne materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X ma objętość mikroporów ( $R^2 = 0,9737$ ), następnie  $S_{BET}$  ( $R^2 = 0,896$ ) i powierzchnia zewnętrzna ( $R^2 = 0,774$ ) (Rysunek 49). Wysoka zależność pojemności od objętości mikroporów sugeruje, że adsorpcja izopropanolu zachodzi również poprzez wypełnianie mikroporów, co potwierdzają obserwacje Deng i innych [30].

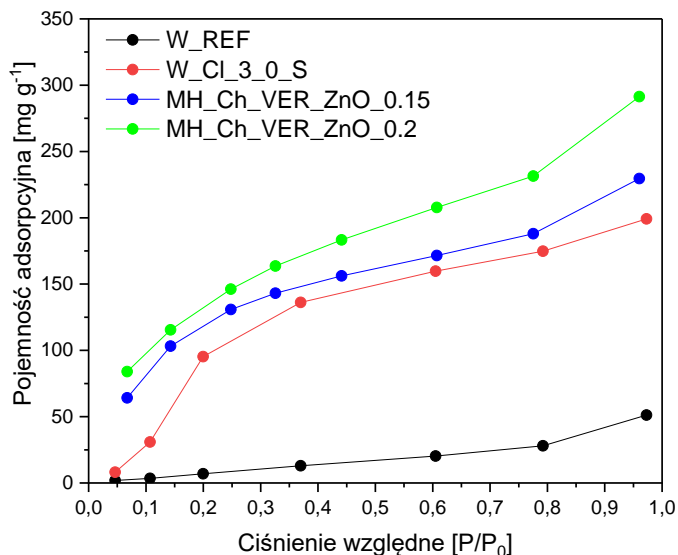
Aby lepiej zrozumieć mechanizm adsorpcji par izopropanolu na analizowanych materiałach podjęto próbę dopasowania uzyskanych danych eksperymentalnych do modeli adsorpcji Langmuira, Freundlicha i Sipsa. Otrzymane parametry zestawiono w Tabeli 20, natomiast wykresy przedstawiające dopasowanie danych do modeli przedstawiono na Rysunku 50. Uzyskane dane wskazują na słabe dopasowanie do izoterm Langmuira od  $R^2 = 0,91$  do  $R^2 = 0,9761$  co jest zgodne z wcześniejszymi wnioskami wysnutymi po analizie kształtu izoterm. Model Langmuira zakłada monowarstwową adsorpcję, gdzie nie ma interakcji pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Natomiast w przypadku modelu Freundlicha przy wyższych ciśnieniach model znacznie odbiega od wyników eksperymentalnych [244]. Analizując wykresy na Rysunku 50 można dojść do wniosku, że model Sips najlepiej pasuje do opisu adsorpcji izopropanolu na materiałach hybrydowych zawierających cynk. Podobne doniesienia w przypadku adsorpcji izopropanolu opisała Downarowicz i wsp. [245], która badała zdolność adsorpcji węgla aktywnego SB4. Jedynie dla materiału MH\_CH\_VER\_ZnO\_0.1 dopasowanie do modelu było stosunkowo niskie –  $R^2 = 0,9235$ , natomiast dla pozostałych trzech próbek z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X osiągnęło wartości wyższe niż  $R^2 = 0,98$ .



Rysunek 50. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par izopropanolu do danych eksperymentalnych dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Po analizie danych dotyczących adsorpcji izopropanolu na materiałach hybrydowych zawierających cynk wybrano dwa materiały z tej serii do testów adsorpcji par kolejnego przedstawiciela grupy VOCs – benzenu. Do tej roli wybrano próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2. Próbką MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.25 wykazała wyższą pojemność adsorpcyjną niż MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, jednak biorąc pod uwagę względy ekonomiczne postanowiono do dalszych badań wybrać materiał

o niższej zawartości cynku. Izotermy sorpcji i desorpcji par benzenu przedstawiono na Rysunku 51, natomiast uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 19. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 51. Izotermy adsorpcji par benzenu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2.

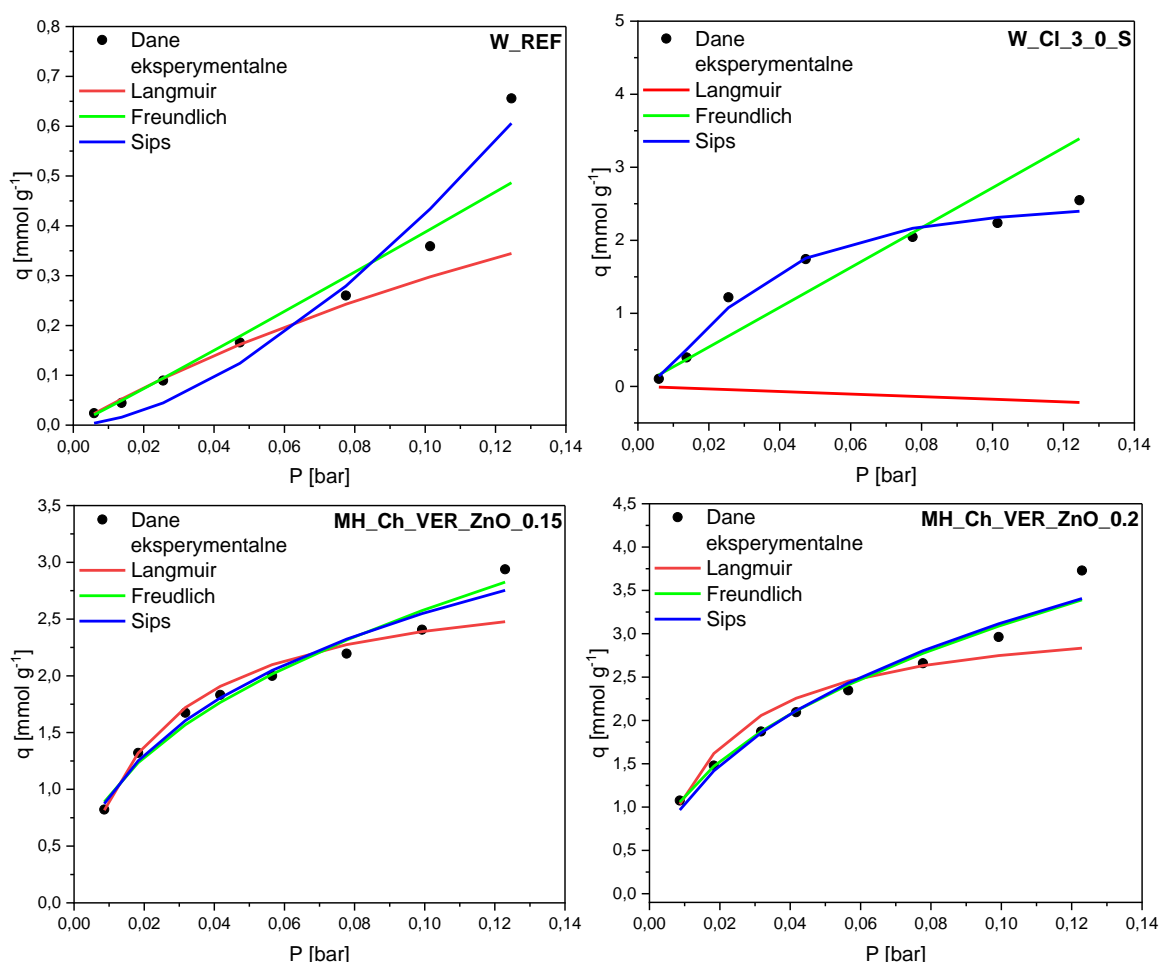
Dla materiałów MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 izotermy przyjmują typ IV zgodnie z klasyfikacją IUPAC, charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych [240].

Tabela 19. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 w temperaturze 25 °C.

Próbka	Pojemność adsorpcyjna par benzenu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	51,22
W_Cl_3_0_S	199,13
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	229,53
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	275,32

Analogicznie do adsorpcji par izopropanolu, otrzymanie materiałów hybrydowych na bazie cynku doprowadziło do wzrostu pojemności adsorpcyjnej analizowanych próbek. Wartości pojemności adsorpcyjnej wyniosły odpowiednio 229,53 mg·g<sup>-1</sup> oraz 275,32 mg·g<sup>-1</sup> dla materiałów MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2. Głównym czynnikiem tego efektu była prawdopodobnie zmiana tekstury porowatej materiałów hybrydowych oraz istotne rozwinięcie powierzchni zewnętrznej [243].

Dane eksperymentalne dopasowano do modeli Langmuira, Freundlicha oraz Sipsa. Analiza współczynników determinacji ( $R^2$ ) wskazuje, że uzyskane dopasowania są wysokie (w większości przypadków  $R^2 > 0,97$ ), jednak dominujący model zależy od badanego materiału. Dla próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 najlepsze dopasowanie uzyskano dla modelu Langmuira ( $R^2 = 0,9896$ ), natomiast dla materiału MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 najlepsze dopasowanie wykazał model Freundlicha ( $R^2 = 0,9876$ ). Model Sipsa charakteryzuje się porównywalnym stopniem dopasowania, osiągając  $R^2$  powyżej 0,97 dla obydwu materiałów. Jednak analiza wykresów przedstawionych na Rysunku 52 wskazuje, że mimo wyższych wartości  $R^2$  uzyskanych dla innych modeli, przebieg izoterm dla materiałów hybrydowych najbardziej zbliżony do danych eksperymentalnych uzyskano stosując model Sipsa i Freundlicha.



Rysunek 52. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par benzenu do danych eksperymentalnych dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2.

Materiały hybrydowe na bazie cynku wykazały zdolności adsorpcyjne zarówno wobec par izopropanolu, jak i benzenu. Wyższe wartości pojemności adsorpcyjnej zaobserwowane w przypadku par izopropanolu mogą być przypisane różnicom w polarności obu

testowanych adsorbatów. Analogiczne wnioski przedstawili Kim i współpracownicy [36] podczas oceny zdolności adsorpcyjnych różnych lotnych związków organicznych takich jak p-ksylen, toluen, benzen, aceton oraz izopropanol, na adsorbencie MIL-NH<sub>2</sub>. Wykazano, że polarne związki organiczne (aceton oraz izopropanol) wykazują preferencję adsorpcji na powierzchniach adsorbentów zawierających grupy polarne, takie jak hydroksylowe i aminowe, natomiast niepolarne związki organiczne wykazują tendencję do adsorpcji na powierzchniach adsorbentów pozbawionych grup polarnych. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje można postulować, że powierzchnia materiałów hybrydowych posiada charakter hydrofilowy, wynikający z obecności grup hydroksylowych powstałych w wyniku modyfikacji kwasowej, jak również grup aminowych, wprowadzonych do struktury materiału poprzez implementację chitozanu. Oprócz polarności adsorbatów, istotnym czynnikiem determinującym właściwości adsorpcyjne adsorbentów jest rozmiar cząsteczek par adsorbatów. Zhao i wsp. [246] wykazali to w badaniach nad adsorpcją benzenu, toluenu, o-ksylenu, p-ksylenu oraz acetonu na materiale UiO-67 MOF. Autorzy stwierdzili, że cząsteczki par acetonu, z uwagi na niewielkie wymiary, mogą penetrować najmniejsze mikropory, podczas gdy cząsteczki benzenu są zdolne do dyfuzji jedynie w większych porach. Cząsteczki par izopropanolu o średnicy 0,45 nm, ze względu na mniejszy rozmiar niż cząsteczki par benzenu (0,59 nm), prawdopodobnie mogą uzyskiwać dostęp do szerszego spektrum porów struktury materiałów hybrydowych co może się przekładać na wyższe wyniki adsorpcji [175,247]. Ponadto Kim i wsp. [248] zauważyli, że mikropory sprzyjają adsorpcji lotnych związków organicznych (VOCs) o niewielkich rozmiarach, natomiast związki o większych cząsteczkach są efektywniej adsorbowane w mezoporach.

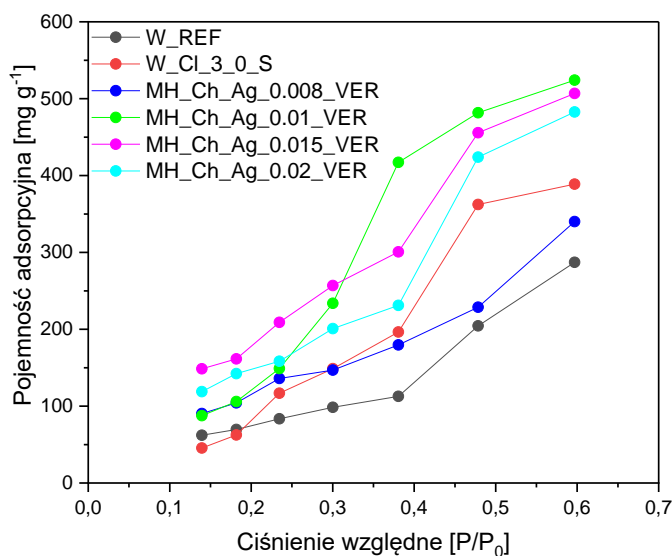
Dla par izopropanolu przy niskich ciśnieniach względnych  $P/P_0$  nie występuje silne oddziaływanie z powierzchnią adsorbentu, co przejawia się w początkowym przebiegu izotermy o charakterze typu S. Znaczący wzrost adsorpcji obserwuje się dopiero po przekroczeniu określonego progu  $P/P_0$ , co można wiązać z adsorpcją wielowarstwową adsorpcją na bardziej hydrofilowych centrach aktywnych zlokalizowanych w mezoporach lub sorpcją kooperatywną. W odróżnieniu od tego, dla benzenu już w zakresie niskich wartości  $P/P_0$  – szczególnie w przypadku materiałów hybrydowych – obserwuje się wysokie wartości adsorpcji, co sugeruje odmienny mechanizm procesu. Można postulować, że proces adsorpcji benzenu zachodzi głównie w mezoporach adsorbentów.

Tabela 20. Parametry modeli Langmuira, Freundlicha i Sipsa dla adsorpcji par izopropanolu oraz benzenu na próbkach W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Próbka	Parametry									
Adsorbat	Pary izopropanolu									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	qm [mmol g <sup>-1</sup> ]	b [bar <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>	qmax [mmol g <sup>-1</sup> ]	Ks [bar <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
W_REF	11,6009	10,91	0,9100	121,815	0,971	0,9062	114,035	2,966	1,408	0,9408
W_Cl_3_0_S	-3,5112	-22,08	0,9756	1267,118	0,647	0,9814	12,337	30,911	2,155	0,9651
MH_Ch_VER_ZnO_0.1	28,6533	8,12	0,9195	248,315	0,959	0,9094	96,833	4,908	1,336	0,9235
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	-20,4819	-2,31	0,9761	262,067	1,022	0,9682	11,635	53,714	1,872	0,9879
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	-4,5517	-25,55	0,9757	4436,407	0,583	0,9681	13,167	50,187	3,627	0,9856
MH_Ch_VER_ZnO_0.25	-33,8983	-7,20	0,9699	490,586	0,884	0,9700	13,789	46,890	2,017	0,9826
Adsorbat	Pary benzenu									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	qm [mmol g <sup>-1</sup> ]	b [bar <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>	qmax [mmol g <sup>-1</sup> ]	Ks [bar <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
W_REF	1,119	3,573	0,9883	4,222	0,964	0,9813	21,949	0,943	1,663	0,9101
W_Cl_3_0_S	-1,673	-10,415	0,9603	27,533	0,995	0,9127	2,620	31,807	1,730	0,9709
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	2,925	44,987	0,9896	7,027	2,301	0,9767	7,637	2,892	0,554	0,9706
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	3,262	53,789	0,9478	8,505	2,280	0,9876	12,768	1,344	0,561	0,9741

### 3.6 Właściwości adsorpcyjne materiałów zawierających srebro względem VOCs

Próbki z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER oceniono pod kątem sprawdzenia ich właściwości adsorpcyjnych względem przedstawicieli VOCs. W pierwszej kolejności wykonano izotermy adsorpcji względem par izopropanolu metodą chemisorpcji impulsowej w temperaturze 25 °C (Rysunek 53), dla których przeprowadzono badania na wszystkich otrzymanych materiałach oraz testy adsorpcji par benzenu, dla którego wykonano badania tylko na wyselekcjonowanych próbkach. Pojemności adsorpcyjne badanych próbek w Tabeli 21. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



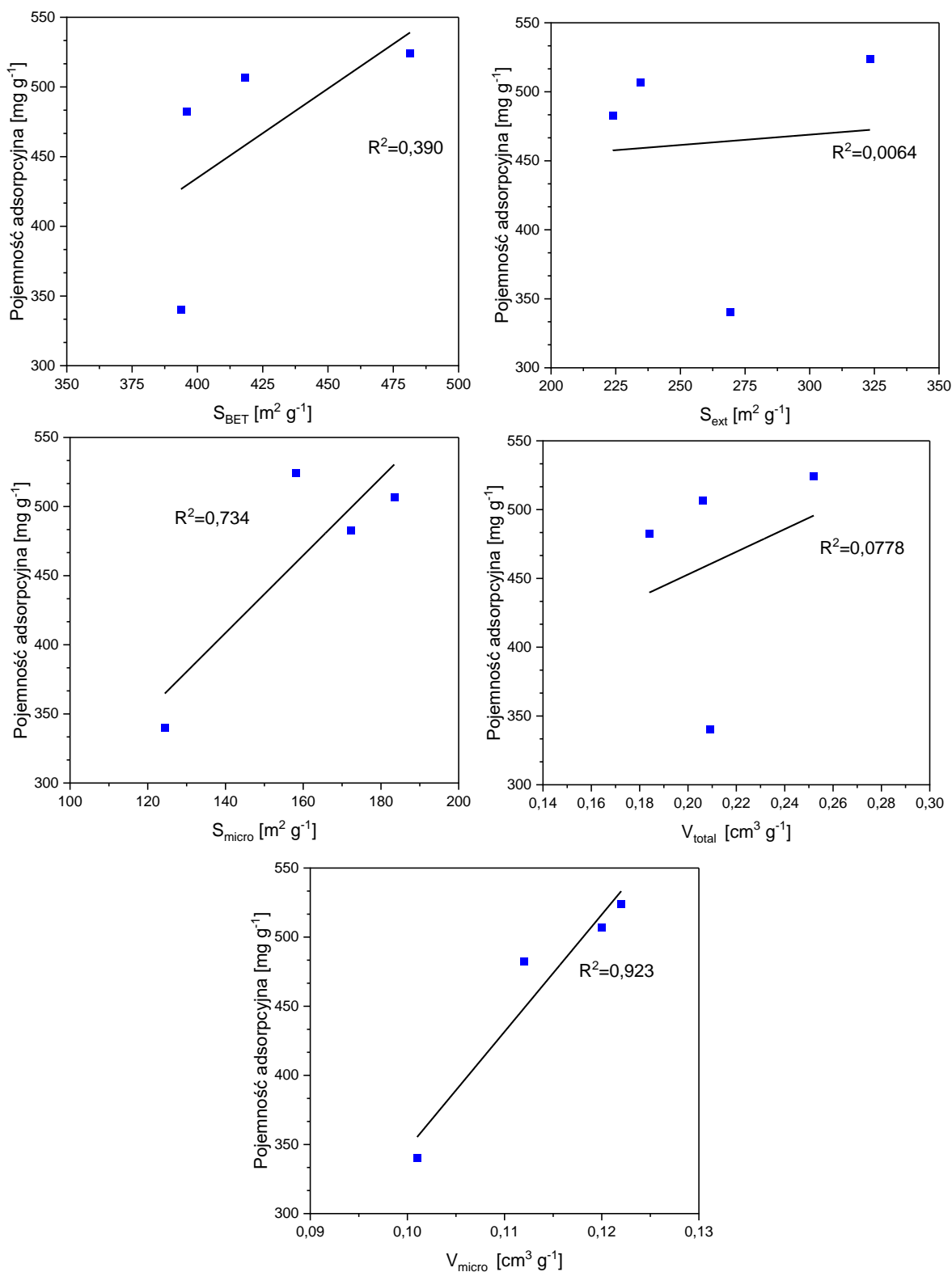
Rysunek 53. Izotermy adsorpcji par izopropanolu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Analogicznie do materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X izotermy dla materiałów hybrydowych przyjmują kształt sigmoidalny typu V. Podobnie można opisać kształt izoterm próbek na bazie wermikulitu – W\_REF i W\_Cl\_3\_0\_. Izotermy sigmoidalne wskazują na sorpcję kooperatywną, w której już zaadsorbowane cząsteczki ułatwiają przyłączenie kolejnych. W niskich ciśnieniach względnych ( $P/P_0$ ) przebieg przypomina typ III, typowy dla słabych interakcji adsorbent–adsorbat, natomiast przy wyższych ciśnieniach obserwuje się gwałtowne wypełnianie porów[240]. Prawdopodobnie jest to związane z rosnącym powinowactwem sorbatu oraz adsorpcją w hydrofobowych mikroporach i hydrofilowych mezoporach. Shimizu i wsp. [242] uznają sigmoidalny kształt izotermy za charakterystyczny dla sorpcji kooperatywnej, a dokładnie „konwergentnej kooperatywności” (convergent cooperativity) typowej dla materiałów mikroporowatych i mezoporowatych.

Tabela 21. Pojemność adsorpcyjna próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER względem par izopropanolu w temperaturze 25 °C.

Próbka	Pojemność adsorpcyjna par izopropanolu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	287,17
W_Cl_3_0_S	388,85
MH_Ch_Ag_0.008_VER	340,07
MH_Ch_Ag_0.01_VER	524,05
MH_Ch_Ag_0.015_VER	506,75
MH_Ch_Ag_0.02_VER	482,61

Dla większości materiałów hybrydowych zawierających srebro zaobserwowano wzrost pojemności adsorpcyjnej względem wartości uzyskanej dla modyfikowanego wermikulitu (W\_Cl\_3\_0\_S) - 388,85 mg·g<sup>-1</sup>. Wartości pojemności adsorpcyjnej dla materiałów hybrydowych wyniosły odpowiednio: 524,05 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER), 506,75 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER) oraz 482,61 mg·g<sup>-1</sup> (MH\_Ch\_Ag\_0.02\_VER). Jedynie dla materiału MH\_Ch\_Ag\_0.008\_VER odnotowano wartość nieznacznie niższą od materiału wyjściowego – 340,07 mg·g<sup>-1</sup>. Próbka W\_Cl\_3\_0\_S, pomimo niemal identycznej powierzchni właściwej w porównaniu z materiałem MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER (odpowiednio 482 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> oraz 481 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), wykazała zdecydowanie słabsze właściwości adsorpcyjne względem par izopropanolu. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że wprowadzenie nowych komponentów do struktury wermikulitu spowodowało istotną zmianę morfologii nowo powstałych materiałów. W materiałach z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER dominująca jest powierzchnia zewnętrzna, w przeciwieństwie do modyfikowanego wermikulitu, w którym przeważają mikropory. Analiza uzyskanych danych pozwala stwierdzić, że synteza materiałów hybrydowych miała istotny wpływ na poprawę właściwości adsorpcyjnych wermikulitu. Dla próbek MH\_Ch\_Ag\_0.008\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.02\_VER odnotowano podobną powierzchnię właściwą S<sub>BET</sub> – odpowiednio 394 mg·g<sup>-1</sup> oraz 396 mg·g<sup>-1</sup> – jednak ich pojemności adsorpcyjne znacznie się różnią i wynoszą odpowiednio 340,07 mg·g<sup>-1</sup> oraz 482,61 mg·g<sup>-1</sup>. Wskazuje to, że w przypadku tej serii próbek powierzchnia właściwa nie ma decydującego wpływu na właściwości adsorpcyjne.

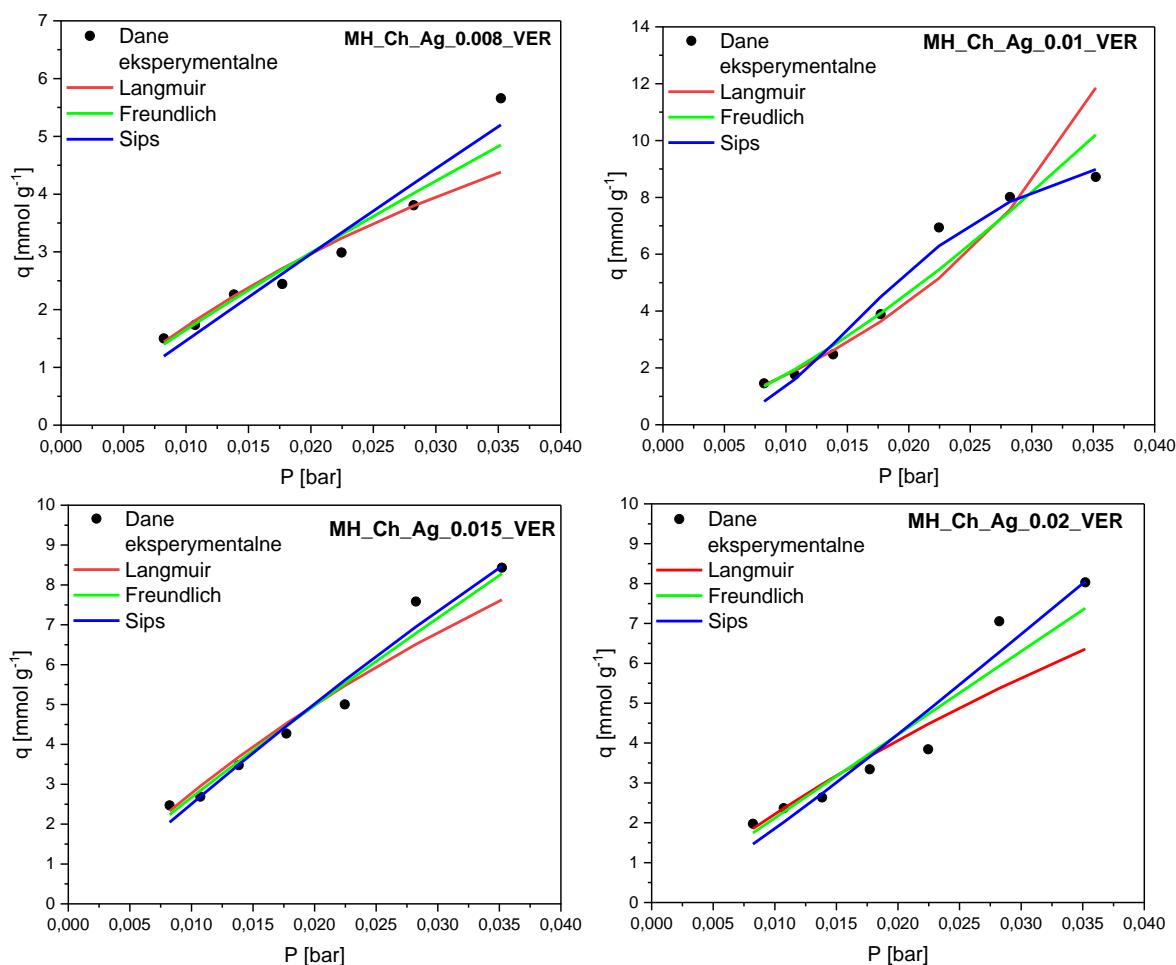


Rysunek 54. Korelacja pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu z parametrami teksturalnymi uzyskanymi dla materiałów z serii Mh\_Ch\_Ag\_X\_VER:  $S_{BET}$ ,  $S_{ext}$ ,  $S_{micro}$ ,  $V_{total}$ ,  $V_{micro}$ .

Potwierdza to korelacja  $S_{BET}$  z pojemnością adsorpcyjną przedstawiona na Rysunku 54, której dopasowanie wyniosło jedynie  $R^2 = 0,390$ . W celu ustalenia, które parametry teksturalne wpływają na pojemność adsorpcyjną materiałów hybrydowych zawierających srebro, zestawiono je ze sobą, a wykresy przedstawiające poszczególne korelacje

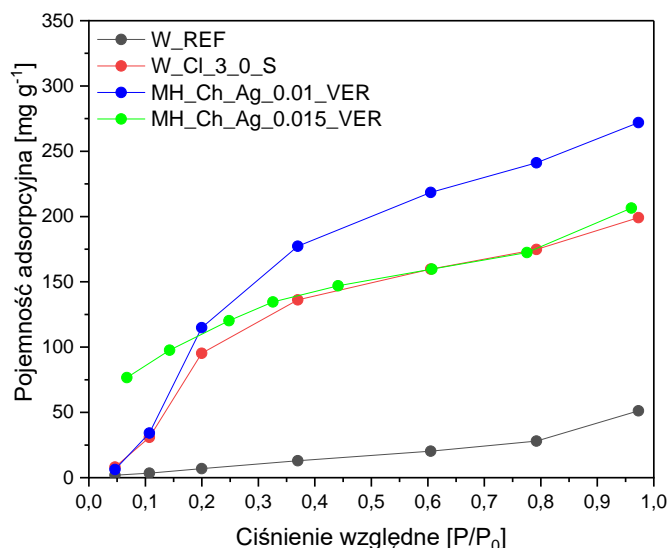
zamieszczono na Rysunku 54. Stwierdzono, że największy wpływ na właściwości adsorpcyjne materiałów z serii MH\_Ch\_Ag\_X\_VER ma objętość mikroporów ( $R^2 = 0,923$ ) oraz powierzchnia mikroporów ( $R^2 = 0,734$ ). Podobne wnioski opisali Deng i wsp. [43] dla adsorpcji par benzenu na montmorylonicie –  $S_{BET}$  nie miał tu bezpośredniego wpływu, a kluczowa była obecność mikroporów.

Otrzymane dane eksperymentalne podczas pomiarów adsorpcji dopasowano do modeli adsorpcji Langmuira, Freundlicha i Sipsa, wyniki obliczeń zestawiono w Tabeli 23, wykresy przedstawiające dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par izopropanolu do danych eksperymentalnych dla materiałów hybrydowych zawierających srebro na Rysunku 55. Analizując dane z Tabeli 23, można dojść do wniosku, że wszystkie modele wykazują podobne dopasowanie do danych eksperymentalnych. Dla modelu Langmuira dopasowanie mieści się w zakresie  $R^2 = 0,9338 - R^2 = 0,9778$ , dla modelu Freundlicha  $R^2 = 0,9308 - R^2 = 0,9722$ , a dla modelu Sipsa  $R^2 = 0,9402 - R^2 = 0,9743$ . Jednak oceniając kształt izoterm można zauważyć, że najlepiej uzyskane dane odwzorowuje model Sipsa. Jest to zgodne z danymi literaturowymi dla adsorpcji par izopropanolu opisanymi przez Downarowicz i wsp. [245]. Stosunkowo dobre dopasowanie wykazuje również model Freundlicha, zwłaszcza w przypadku próbki MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER, natomiast w pozostałych przypadkach w zakresie wyższych ciśnień można zauważyć, że znacznie odbiega od wyników eksperymentalnych [244].



Rysunek 55. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par izopropanolu do danych eksperymentalnych dla materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Podobnie jak w przypadku materiałów hybrydowych zawierających cynk, do pomiarów adsorpcji par benzenu wybrano 2 próbki z serii Mh\_Ch\_Ag\_X\_VER - MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER. Wyboru dokonano biorąc pod uwagę najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu dla tych materiałów. Wyniki zebrane podczas pomiarów adsorpcji par benzenu zgromadzono w Tabeli 22, natomiast izotermy adsorpcji par benzenu przedstawiono na Rysunku 56. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 56. Izotermę adsorpcji par benzenu dla próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER.

Izotermę adsorpcji benzenu dla próbek materiałów hybrydowych zawierających srebro sklasyfikowano jako izotermę typu IV, charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych [240].

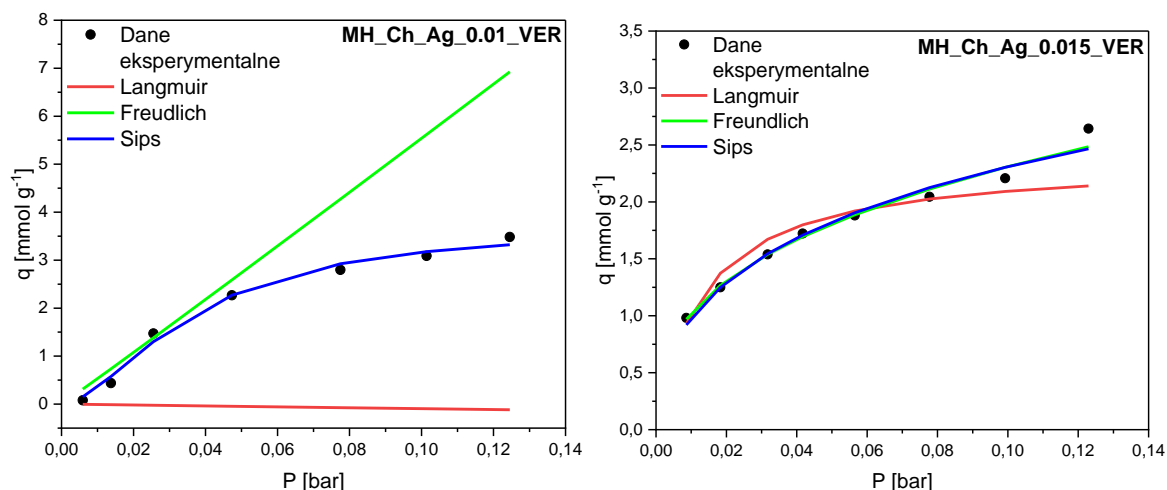
Tabela 22. Pojemność adsorpcyjna próbek W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER względem par benzenu w temperaturze 25 °C.

Próbka	Pojemność adsorpcyjna par benzenu [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	51,22
W_Cl_3_0_S	199,13
MH_Ch_Ag_0.01_VER	271,99
MH_Ch_Ag_0.015_VER	206,45

Próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER wykazały wzrost pojemności adsorpcyjnej względem modyfikowanego wermikulitu (W\_Cl\_3\_0\_S). Najwyższą wartość pojemności adsorpcyjnej uzyskano dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER (271,99 mg·g<sup>-1</sup>), natomiast dla MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER wyniosła ona 206,45 mg·g<sup>-1</sup>. Próbka MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER charakteryzuje się wysoką powierzchnią całkowitą ( $S_{BET} = 481 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz dużą powierzchnią zewnętrzną ( $S_{ext} = 323 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), co prawdopodobnie sprzyja adsorpcji cząsteczek benzenu. Dalszy wzrost zawartości srebra (0,015 M azotanu srebra w MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER) powoduje spadek pojemności adsorpcyjnej, co można tłumaczyć zmniejszeniem całkowitej powierzchni i objętości porów, najprawdopodobniej w wyniku ich częściowego blokowania. Wyniki te wskazują, że optymalna zawartość srebra (0,01 M azotanu srebra w materiałach hybrydowych sprzyja

maksymalnej adsorpcji, a struktura mezoporowata odgrywa kluczową rolę w adsorpcji większych cząsteczek, takich jak benzen.

Analogicznie do adsorpcji par izopropanolu dane eksperymentalne otrzymane podczas adsorpcji par benzenu dopasowano do modeli Langmuira, Freundlicha oraz Sipsa. W Tabeli 23 zestawiono uzyskane parametry a wykresy przedstawiające dopasowanie modeli do danych zestawiono na Rysunku 57.



Rysunek 57. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par benzenu do danych eksperymentalnych dla próbek MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER.

Dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER dopasowanie do modelu Sipsa wyniosło  $R^2 = 0,9902$ , natomiast dla materiału MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER wyniosło  $R^2 = 0,9741$ . Dla drugiej próbki wyższe dopasowanie uzyskano dla modelu Freundlicha –  $R^2 = 0,9898$ , jednak analizując wykresy na Rysunku 57 można zauważyć, że bardzo dobre dopasowanie do adsorpcji dla tej próbki wykazują zarówno model Freundlicha, jak i Sipsa.

Materiały hybrydowe na bazie srebra, podobnie jak te zawierające cynk, wykazały zdolności adsorpcyjne zarówno wobec par izopropanolu, jak i par benzenu. W obu przypadkach wyższe pojemności adsorpcyjne obserwowano dla polarnego izopropanolu w porównaniu z niepolarnym benzenem. Zgodnie z obserwacjami Kim i wsp. [36], polarne związki organiczne wykazują preferencję adsorpcji na powierzchniach zawierających grupy polarne, natomiast niepolarne – na powierzchniach pozbawionych takich grup. Wyższe wartości uzyskane dla par izopropanolu mogą być w tym przypadku również konsekwencją mniejszego rozmiaru cząsteczki izopropanolu, co zostało wcześniej opisane w odniesieniu do materiałów hybrydowych zawierających cynk.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że mechanizmy adsorpcji par izopropanolu i par benzenu różnią się. Izopropanol początkowo słabo oddziałuje z powierzchnią, a znaczący wzrost adsorpcji następuje dopiero po przekroczeniu pewnego progu ciśnienia,

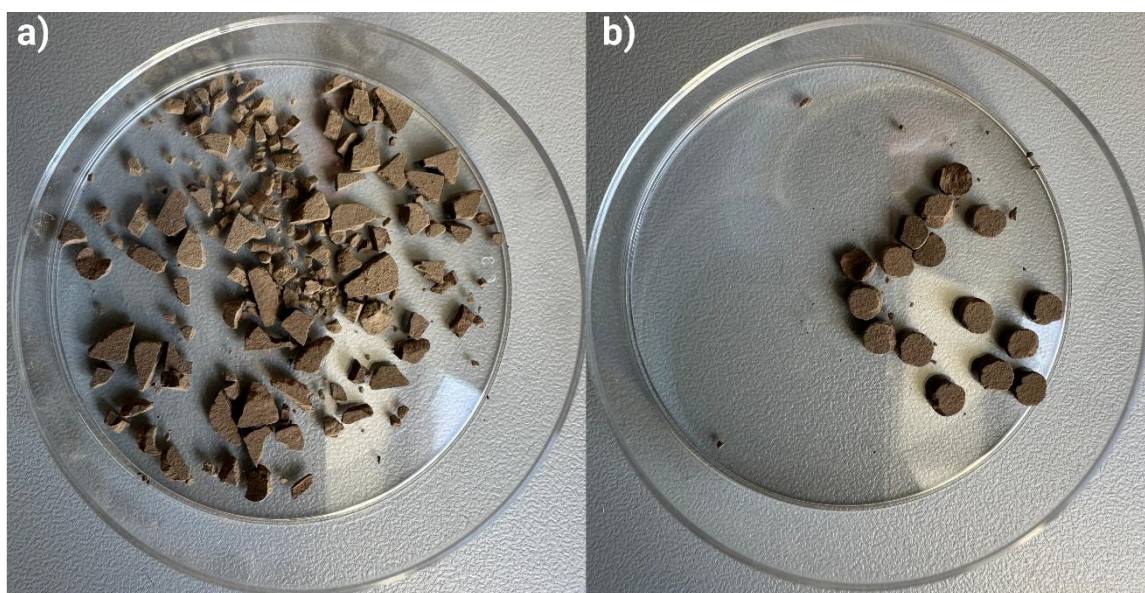
co można tłumaczyć zarówno adsorpcją wielowarstwową, jak i zajmowaniem bardziej hydrofilowych miejsc aktywnych w mezoporach oraz sorpcją kooperatywną w której już zaadsorbowane cząsteczki ułatwiają przyłączanie kolejnych. Dla benzenu natomiast już przy niskich wartościach  $P/P_0$ , zwłaszcza na materiałach hybrydowych, obserwuje się wysoką adsorpcję, co sugeruje, że proces zachodzi głównie w mezoporach i wiąże się z wyższym powinowactwem adsorbatu do powierzchni.

Tabela 23. Parametry modeli Langmuira, Freundlicha i Sipsa dla adsorpcji par izopropanolu oraz benzenu na próbkach W\_REF, W\_Cl\_3\_0\_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro.

Próbka	Parametry									
Adsorbat	Pary izopropanolu									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	qm [mmol g <sup>-1</sup> ]	b [bar <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>	qmax [mmol g <sup>-1</sup> ]	Ks [bar <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
W_REF	11,6009	10,91	0,9100	121,815	0,971	0,9062	114,035	2,966	1,408	0,9408
W_Cl_3_0_S	-3,5112	-22,08	0,9756	1267,118	0,647	0,9814	12,337	30,911	2,155	0,9651
MH_Ch_Ag_0.008_VER	11,6009	17,24	0,9638	84,809	1,169	0,9582	67,640	2,687	1,054	0,9455
MH_Ch_Ag_0.01_VER	-9,1996	-15,99	0,9778	1072,663	0,719	0,9645	10,793	50,144	2,821	0,9743
MH_Ch_Ag_0.015_VER	24,8756	12,56	0,9596	168,023	1,112	0,9723	41,818	8,212	1,103	0,9699
MH_Ch_Ag_0.02_VER	24,5098	9,95	0,9338	203,711	1,009	0,9308	88,334	4,356	1,226	0,9402
Adsorbat	Pary benzenu									
	Langmuir			Freundlich			Sips			
	qm [mmol g <sup>-1</sup> ]	b [bar <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>	qmax [mmol g <sup>-1</sup> ]	Ks [bar <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
W_REF	1,119	3,573	0,9883	4,222	0,964	0,9813	21,949	0,943	1,663	0,9101
W_Cl_3_0_S	-1,673	-10,415	0,9603	27,533	0,995	0,9127	2,620	31,807	1,730	0,9709
MH_Ch_Ag_0.01_VER	-0,8754	-15,312	0,9360	57,685	0,850	0,9094	3,716	27,408	1,736	0,9902
MH_Ch_Ag_0.015_VER	2,3714	75,304	0,9346	5,216	2,826	0,9898	7,153	2,122	0,478	0,9741

### 3.7 Ocena efektywności materiałów hybrydowych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych

Rezultatem projektu są adsorbenty w formie proszku. Docelową postacią materiałów jest granulata, ponieważ medium filtracyjne w tej formie nie generuje dużych oporów przepływu powietrza i nie powoduje zatykania filtrów. W związku z tym podjęto próby przygotowania formy pośredniej umożliwiającej wytworzenie granulatu z uzyskanych materiałów hybrydowych, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 2.4.4. Ostateczną formą wynalazku miałyby być granulata o wielkości 3–5 mm. Uzyskane adsorbenty w formie proszku prasowano pod ciśnieniem do formy tabletek z zastosowaniem prasy hydraulicznej (*Mini Pellet Hydraulic Press*) wyposażonej w wykonaną specjalnie na potrzeby eksperymentu formę z Nylonu PA12. Następnie uzyskaną tabletkę poddawano wygrzewaniu w temperaturze 200 °C przez 15 minut. Tak przygotowany materiał rozdrobniono, otrzymując próbkę w postaci kawałków lub wycięto w postaci kulek (Rysunek 58). Do badań wyselekcjonowano jeden materiał – MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, dla którego uzyskano najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu i benzenu.



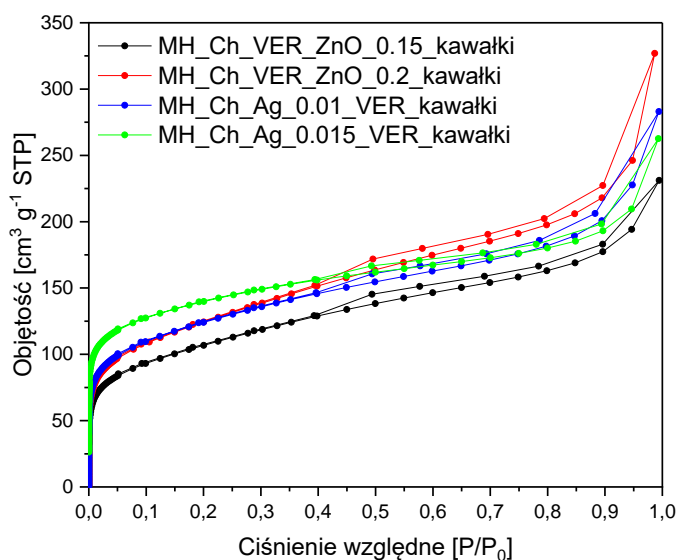
Rysunek 58. Próbkę MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 w formie kawałków (a) oraz kulek (b).

Następnie zbadano, w jaki sposób forma danego materiału wpływa na ich właściwości teksturalne oraz adsorpcyjne. W tym celu wykonano odpowiednio pomiary powierzchni właściwej BET oraz testy adsorpcji par benzenu metodą wagową McBaina-Bakra a otrzymane dane zgromadzono w Tabeli 24.

Tabela 24. Parametry teksturalne oraz wartości pojemności adsorpcyjnej względem par benzenu w 25 °C dla próbki MH Ch VER ZnO 0.2 w postaci proszku, kawałków oraz kulki.

Próbka	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{ext}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{micro}}$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{total}}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$V_{\text{micro}}$ [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Pojemność adsorpcyjna par benzenu [mg·g <sup>-1</sup> ]
MH_Ch_VER_ZnO_0.2_proszek	485	365	120	0,294	0,118	275,32
MH_Ch_VER_ZnO_0.2_kawałki	445	341	104	0,223	0,102	258,19
MH_Ch_VER_ZnO_0.2_kulki	449	345	101	0,223	0,101	237,71

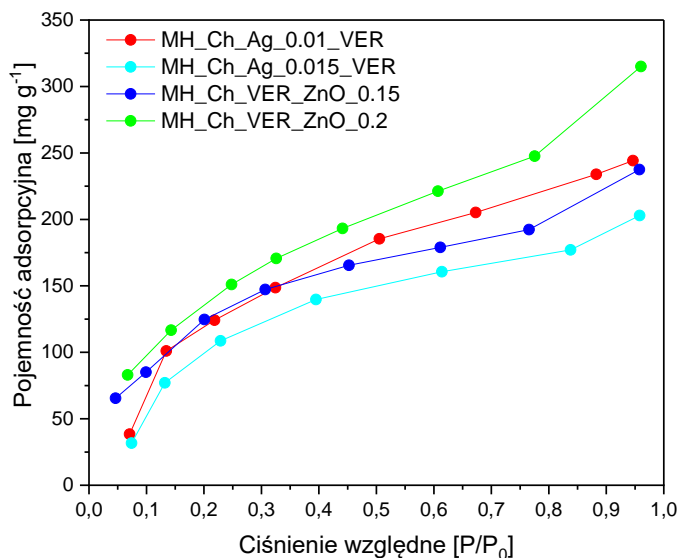
Zmiana formy materiału z proszku na kawałki lub kulki spowodowała niewielkie obniżenie powierzchni właściwej (spadek o ok. 8–9%) oraz zmniejszenie objętości całkowitej i mikroporów. Parametry kawałków i kulki są do siebie zbliżone, przy czym wykazują inne wartości pojemności adsorpcyjnej. Okazało się, że wyższą zdolność adsorpcyjną uzyskał materiał w postaci kawałków, dlatego też tę formę wybrano jako formę tzw. pregranulatu. Dla wybranych materiałów hybrydowych tej formie przeprowadzono pomiary adsorpcji-desorpcji azotu (Rysunek 59) oraz testy adsorpcji par benzenu metodą wagową McBaina-Bakra. Wyniki uzyskane dla badanych próbek umieszczono w Tabeli 25 a na Rysunku 60 zestawiono izotermy adsorpcji par benzenu badanych próbek. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



Rysunek 59. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek zawierających cynk: MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 i MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 oraz dla próbek zawierających srebro: MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER i MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER w formie kawałków (pregranulatu).

Przeprowadzone procedury formowania materiałów sorpcyjnych nie wpłynęły na zmianę charakteru izoterm adsorpcji. Dla wszystkich próbek stwierdzono kształt typu IV,

typowy dla materiałów mezoporowatych [240]. Tak samo sklasyfikowano również izotermę otrzymane podczas pomiarów adsorpcji par benzenu.



Rysunek 60. Izotermę adsorpcji par benzenu dla próbek zawierających cynk: MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 i MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 oraz dla próbek zawierających srebro: MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER i MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER w formie kawałków (pregranulatu).

Tabela 25. Parametry teksturalne dla wybranych materiałów hybrydowych w formie kawałków (pregranulatu) oraz wartości pojemności adsorpcyjnej względem par benzenu w 25 °C.

Próbka	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$S_{\text{ext}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$S_{\text{micro}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{total}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{micro}}$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Pojemność adsorpcyjna par benzenu [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
MH_Ch_VER_ZnO_0.15_kawałki	382	283	98	0,239	0,101	237,52
MH_Ch_VER_ZnO_0.2_kawałki	445	341	104	0,223	0,102	258,19
MH_Ch_Ag_0.01_VER_kawałki	442	286	156	0,259	0,120	244,25
MH_Ch_Ag_0.015_VER_kawałki	405	226	179	0,199	0,116	202,95

Pomiary adsorpcyjne względem par benzenu dla większości próbek wykazały obniżenie pojemności adsorpcyjnej po przekształceniu w formę pregranulatu. Taki trend zaobserwowano w przypadku próbki zawierającej cynk – MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, dla której wartość pojemności adsorpcyjnej spadła z 275,32  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  na 258,19  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro. Dla materiału MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER stwierdzono niewielki spadek pojemności, odpowiednio z 271,99  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  do 244,25  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  oraz z 206,45  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  na 202,95  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Natomiast dla próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 wartość pojemności adsorpcyjnej nieznacznie wzrosła z 229,53  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  do 237,52  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Oprócz zmian właściwości adsorpcyjnych materiałów w zmodyfikowanej formie względem próbek proszkowych zauważono spadek niemal

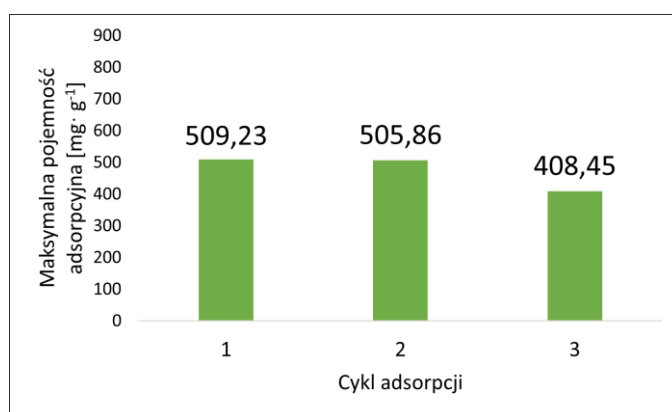
wszystkich parametrów teksturalnych (porównanie z danymi w Tabelach 9 i 14). Wyjątek stanowiły próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 oraz MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, dla których zaobserwowano nieznaczny wzrost objętości całkowitej porów: odpowiednio z  $0,226 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $0,239 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  oraz z  $0,252 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  do  $0,259 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER spadek pojemności jest zgodny z redukcją parametrów teksturalnych i potencjalnym ograniczeniem dostępu do aktywnych centrów adsorpcji.

Pomimo ogólnego zmniejszenia parametrów teksturalnych w wyniku wytworzenia pregranulatu, wzrost pojemności adsorpcyjnej względem par benzenu dla materiału MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 można tłumaczyć modyfikacją struktury porowatej. Możliwe, że doszło do powstania porów o średnicy bardziej sprzyjającej adsorpcji benzenu. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi obecność mezoporów i porów o większej średnicy znacząco ułatwia transport cząsteczek benzenu do miejsc adsorpcyjnych, zmniejsza opory dyfuzyjne i przyspiesza proces adsorpcji. W efekcie prawdopodobnie wzrosła liczba centrów aktywnych adsorpcji dla benzenu, co przełożyło się na zwiększoną pojemność adsorpcyjną [85].

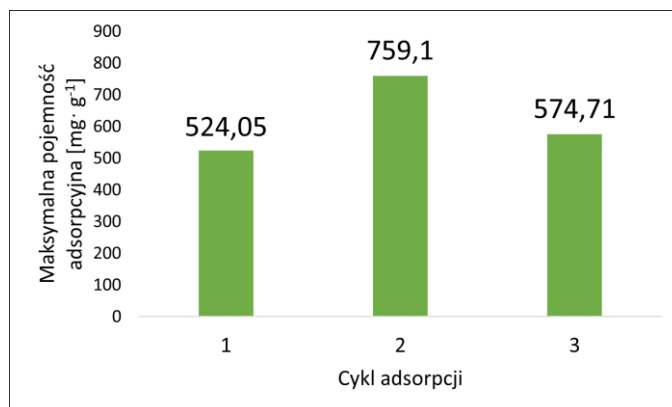
Na obecnym etapie wynalazek jest w postaci proszku i formy pośredniej do granulowania zwanym na potrzeby rozwiązania „pregranulatem”. Kolejne etapy pracy nad wynalazkiem obejmują wytworzenie granulatu z uzyskanych materiałów i optymalizację jego składu, przy zachowaniu pożądaných właściwości adsorpcyjnych oraz antybakteryjnych. Przygotowany granulatu zostanie poddany badaniom wytrzymałości kinetycznej granulatu metodą Holmena zgodnie z normą PN-EN ISO 17831-1:2016-02, co pozwoli na określenie trwałości materiału podczas transportu i jest jednym z kluczowych parametrów jakości granulatu. Następnie medium filtracyjne zostanie testowane zgodnie z normą UL 900 w celu sklasyfikowania klasy palności materiałów. Wskazana norma została opracowana w celu określenia palności i ilości wytwarzanego dymu dla filtrów powietrza i elementów je tworzących. Otrzymane adsorbenty zostaną zbadane zgodnie z normą ISO 10121-1 przeznaczoną do oceny skuteczności środków i urządzeń do oczyszczania powietrza w fazie gazowej do wentylacji ogólnej. Końcowy etap badań nad rezultatami projektu obejmie współpracę z producentem filtrów powietrza i testy dedykowane filtrom powietrza m.in. skuteczność filtracji powietrza.

### 3.8 Testy regeneracji materiałów hybrydowych

Jednym z założeń proponowanego wynalazku jest możliwość ponownego użycia otrzymanych materiałów hybrydowych, w związku z czym opracowano metodę regeneracji wytworzonych adsorbentów. Sprawdzone możliwości ponownego użycia wytworzonych materiałów przy zastosowaniu jako metody regeneracji desorpcji termicznej. Do testów regeneracji par izopropanolu wybrano jeden adsorbent – MH\_Ch\_Ag\_0,01\_VER. Podczas eksperymentu desorpcji zastosowano różną temperaturę wygrzewania próbki: 100 °C oraz 250 °C przez okres 30 minut.



Rysunek 61. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 100 °C.



Rysunek 62. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.

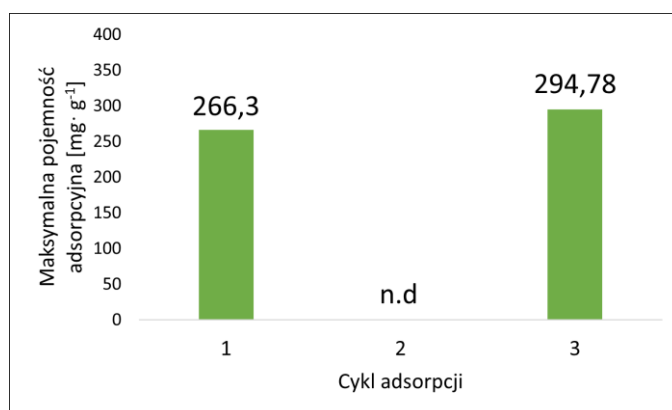
Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zwiększenie temperatury desorpcji ze 100 °C do 250 °C prowadziło do wzrostu efektywności procesu desorpcji badanego materiału, co miało bezpośrednie przełożenie na zwiększenie właściwości adsorpcyjnych próbki w kolejnym cyklu adsorpcji.

Analiza rezultatów wskazuje, iż w przypadku regeneracji prowadzonej w 100 °C (Rysunek 61) materiał zachowywał stosunkowo stabilną pojemność adsorpcyjną w dwóch pierwszych cyklach (pojemność adsorpcyjna wyniosła odpowiednio 509,23 mg·g<sup>-1</sup>

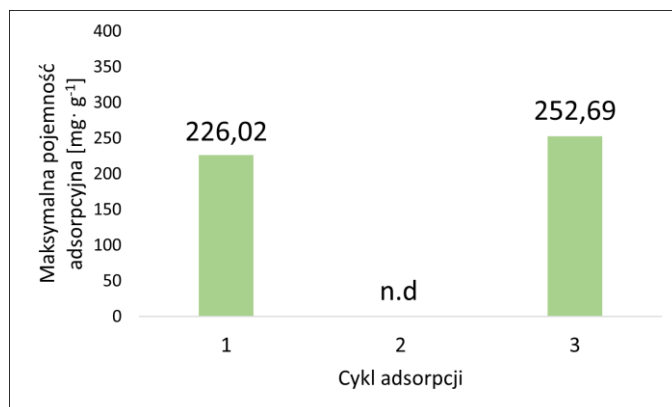
i  $505,86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). W trzecim cyklu nastąpił jednak istotny spadek zdolności sorpcyjnych do  $408,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  czyli o około 20% względem wartości początkowej. Otrzymane wyniki sugerują, że temperatura  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  jest niewystarczająca do pełnego usunięcia cząsteczek izopropanolu z powierzchni adsorbentu, co może prowadzić do stopniowej blokady części porów oraz obniżenia liczby dostępnych centrów aktywnych.

Odmienny charakter zmian zaobserwowano w przypadku regeneracji prowadzonej w temperaturze  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (Rysunek 62). Początkowa pojemność adsorpcyjna wynosiła  $524,05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , natomiast w drugim cyklu odnotowano jej istotny wzrost do  $759,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . W trzecim cyklu nastąpił spadek do  $574,71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , przy czym wartość ta nadal przewyższała wynik uzyskany po pierwszej adsorpcji. Wzrost pojemności w drugim cyklu może świadczyć o aktywacji dodatkowych centrów sorpcyjnych, prawdopodobnie w wyniku reorganizacji powierzchni materiału lub usunięcia resztkowych zanieczyszczeń blokujących pory. Porównanie wyników jednoznacznie wskazuje, że podwyższenie temperatury regeneracji z  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  znacząco zwiększa efektywność procesu desorpcji, co przekłada się na poprawę właściwości adsorpcyjnych w kolejnych cyklach. Ponieważ adsorpcja jest procesem egzotermicznym, zwiększenie temperatury regeneracji może przyczynić się do wzrostu desorpcji zaadsorbowanych lotnych związków organicznych [249].

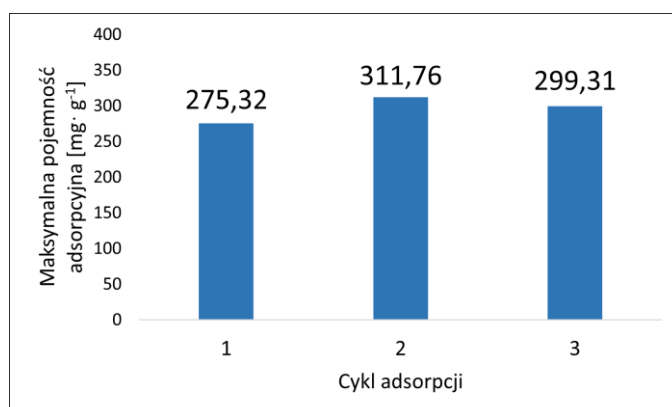
Wykonano również testy regeneracji par benzenu. Na podstawie poprzednich badań jako temperaturę procesu desorpcji wybrano  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , natomiast jako modelowe adsorbenty wybrano dwa materiały w formie proszku i kawałków (pregranulatu): MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER oraz MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunkach 63, 64, 65 i 66. W przypadku materiału MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER w obu formach w drugim cyklu adsorpcji wystąpiły problemy aparaturowe, w związku z czym podczas tego pomiaru odnotowano brak danych (n.d.).



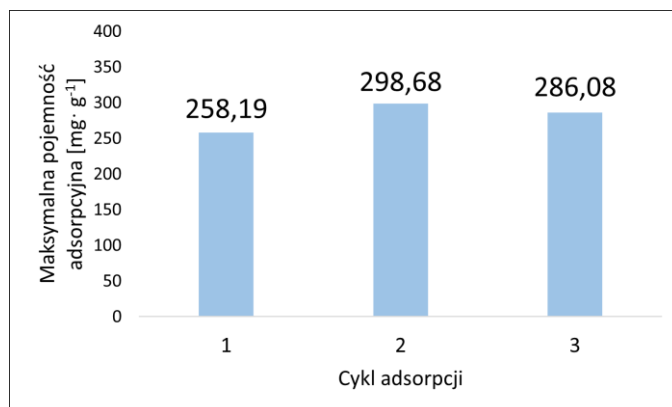
Rysunek 63. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Rysunek 64. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER w formie kawałków (pregranulatu) w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.



Rysunek 65. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.



Rysunek 66. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 w formie kawałków (pregranulatu) w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.

Materiał MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2, zarówno w formie proszku, jak i pregranulatu, wykazał wysoką i stabilną pojemność adsorpcyjną w kolejnych cyklach, co potwierdza skuteczność regeneracji w 250 °C. Można zaobserwować podobną tendencję do tej odnotowanej dla MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER podczas regeneracji z użyciem izopropanolu. Dla materiału hybrydowego zawierającego cynk w drugim cyklu odnotowano wzrost pojemności adsorpcyjnej do 311,76 mg·g<sup>-1</sup> (proszek) oraz 298,68 mg·g<sup>-1</sup> (kawałki), a następnie niewielki spadek do 299,31 mg·g<sup>-1</sup> (proszek) oraz 286,08 mg·g<sup>-1</sup> (kawałki).

Niemniej jednak pojemność adsorpcyjna w trzecim cyklu jest większa od tej uzyskanej w pierwszym cyklu adsorpcji. W przypadku MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, podczas drugiego cyklu adsorpcji wystąpiły problemy aparaturowe, stąd brak danych (n.d.), jednak wartości z pierwszego i trzeciego cyklu wskazują na to, że wysoka temperatura regeneracji pozwalała na częściowe odblokowanie porów i skuteczną ponowną adsorpcję.

Podsumowując, zarówno w przypadku izopropanolu, jak i benzenu, wyniki jednoznacznie wskazują, że temperatura regeneracji 250 °C znacząco zwiększa efektywność procesu desorpcji i stabilność pojemności adsorpcyjnej w kolejnych cyklach.

### **3.9 Ocena aktywności antybakteryjnej i przeciwgrzybiczej materiałów hybrydowych**

Biorąc pod uwagę potencjalne przeciwdrobnoustrojowe działanie otrzymanych materiałów hybrydowych zbadano ich aktywność antybakteryjną oraz przeciwgrzybiczą. Do testów wytypowano po dwie próbki z serii materiałów hybrydowych zawierających cynk: MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 oraz srebro: MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER i MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER. Jako modelowe szczepy bakterii wybrano należące do szczepów Gram dodatnich – *Staphylococcus Aureus* i *Bacillus subtilis* oraz Gram-ujemną *Escherichia coli*. Czas ekspozycji dla wszystkich testowanych mikroorganizmów wynosił 24 godziny. Wyniki uzyskane dla materiałów hybrydowych zawierających srebro lub cynk umieszczono w Tabeli 26.

Tabela 26. Podsumowanie wyników oznaczania właściwości antybakteryjnych wobec *S. aureus*, *E. coli* i *B. subtilis* metodą hodowli na płytkach dla wybranych materiałów hybrydowych.

Próbka	Nazwa testowanej bakterii	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>
	Numer Szczepu	ATCC® 6538	ATCC® 6633	ATCC® 5739
	Wartość F dla wzrostu bakterii na obiekcie kontrolnym – W_Cl_3_0_S	3,3	3,2	3,6
MH_Ch_VER_ZnO_0.15		0,9	4,6	0,1
		niska aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna	niska aktywność antybakteryjna
MH_Ch_VER_ZnO_0.2		0,4	3,9	0,1
		niska aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna	niska aktywność antybakteryjna
MH_Ch_Ag_0.01_VER		3,7	7,6	8,2
		wysoka aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna
MH_Ch_Ag_0.015_VER		5,0	8,0	8,4
		wysoka aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna	wysoka aktywność antybakteryjna

Dla wartości  $A < 2$  skuteczność właściwości antybakteryjnych określana jest jako niska, dla  $A \leq 2 < 3$  jako istotna, dla  $A < 3$ , jako wysoka.

Materiały hybrydowe zawierające cynk wykazały wysoką aktywność antybakteryjną wobec szczepu *Bacillus subtilis*. W przypadku pozostałych bakterii aktywność była niska: odpowiednio 0,9 (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15) i 0,4 (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2) dla *Staphylococcus aureus* oraz 0,1 (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15) i 0,1 (MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2) dla *Escherichia coli*. Wyższe wartości uzyskane dla *S. aureus* w porównaniu z *E. coli* są zgodne z doniesieniami literaturowymi Li i wsp. [230], którzy badali materiały na bazie sepiolitu, chitozanu oraz cynku. Wytworzone przez nich próbki wykazywały wyższą aktywność antybakteryjną wobec *S. aureus* niż *E. coli*, co wiązano z różnicami w budowie ściany komórkowej tych bakterii. Autorzy zaproponowali, że mechanizm działania ich materiałów polega m.in. na uwalnianiu nanocząsteczek ZnO oraz chitozanu z materiału wyjściowego. Cząsteczki te, dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, mogą wiązać się z ujemnie naładowanymi błonami komórkowymi, powodując denaturację białek błonowych i zwiększenie przepuszczalności błony. Ponadto nanocząsteczki ZnO i chitozanu mogą gromadzić się i przylegać do powierzchni błony, prowadząc do jej dalszej degradacji i śmierci komórek. Po wnikięciu do wnętrza komórki oddziałują z DNA oraz zakłócają funkcjonowanie białek i innych struktur wewnątrzkomórkowych. Dodatkowo uwalniane z ZnO jony  $Zn^{2+}$  biorą udział

w uszkodzaniu komórki. Istotną rolę odgrywa również generowanie reaktywnych form tlenu (ROS) -  $O_2^-$ ,  $-OH$  oraz  $H_2O_2$ , które niszczą błonę komórkową, powodują wyciek składników wewnątrzkomórkowych oraz uszkodzają struktury wewnętrzne [230]. Opisany mechanizm jest prawdopodobny także dla materiałów z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X. Ściana komórkowa *S. aureus* zbudowana jest z wielowarstwowego peptydoglikanu oraz licznych struktur powierzchniowych (np. kwasów teichojowych i białek adhezyjnych), co zwiększa jej podatność na działanie ROS i może prowadzić do uszkodzenia komórki. Z kolei stosunkowo cienka warstwa peptydoglikanu u *E. coli* jest osłonięta zewnętrzną błoną zawierającą lipopolisacharydy, lipoproteiny i fosfolipidy, które są mniej podatne na działanie ROS [81,230]. Ta różnica prawdopodobnie wpłynęła na uzyskane wyniki dla próbek z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X. Porównując szczepy Gram-dodatnie wyższe wyniki aktywności antybakteryjnej uzyskano dla *B. subtilis* niż *S. aureus*. Podobne zjawisko opisali Meng i wsp. [250] w badaniach nad antybakteryjnym działaniem kompleksów białko- $\epsilon$ -polilizyna. Naukowcy przypisywali to różnicom w błonie komórkowej szczepów, takim jak ładunki, amfoteryczna struktura molekularna oraz hydrofobowość. Materiały z dodatkiem srebra (MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER) wykazały wysoką aktywność wobec wszystkich testowanych szczepów, przy czym największy efekt odnotowano wobec *E. coli*. Wyższe działanie antybakteryjne wobec bakterii Gram-ujemnych niż Gram-dodatnich potwierdzają badania Tekin i wsp. [235] oraz Du i wsp. [251]. Pierwsze dotyczyło testów bionanokompozytów organo-sepiolit/chitozan/srebro wobec szczepów, m.in. *S. aureus* i *E. coli*, natomiast drugie obejmowało chitozan modyfikowany trójpolifosforanem sodu i jonami srebra.

Prawdopodobny mechanizm działania analizowanych materiałów hybrydowych opiera się na uwalnianiu nanocząstek chitozan-srebro z wermikulitu, które wiążą się z ujemnie naładowaną błoną komórkową bakterii, uszkodzają jej strukturę i przenikają do wnętrza komórki. Uwalniane jony srebra generują reaktywne formy tlenu, które uszkodzają DNA i hamują wzrost bakterii [250]. Podobny mechanizm został zaproponowany przez Li i wsp. [239] dla materiałów organiczno-nieorganicznych, takich jak kompozyty chitozanu/srebra/sepiolitu.

Tabela 27. Podsumowanie wyników oznaczania właściwości przeciwgrzybiczych wobec *A. brasiliensis* i *C. albicans* metodą hodowli na płytkach dla wybranych materiałów hybrydowych.

Próbka	Nazwa testowanego mikroorganizmu	<i>Aspergillus brasiliensis</i>	<i>Candida albicans</i>
	Numer Szczepu	ATCC® 16404	ATCC® 10231
	Wartość F dla wzrostu bakterii na obiekcie kontrolnym -W_Cl_3_0_S	0,0	2,2
MH_Ch_VER_ZnO_0.15		0,1	2,6
		niska aktywność przeciwgrzybicza	istotna aktywność przeciwgrzybicza
MH_Ch_VER_ZnO_0.2		0,1	2,6
		niska aktywność przeciwgrzybicza	istotna aktywność przeciwgrzybicza
MH_Ch_Ag_0.01_VER		0,0	0,2
		niska aktywność przeciwgrzybicza	niska aktywność przeciwgrzybicza
MH_Ch_Ag_0.015_VER		0,0	0,1
		niska aktywność przeciwgrzybicza	niska aktywność przeciwgrzybicza

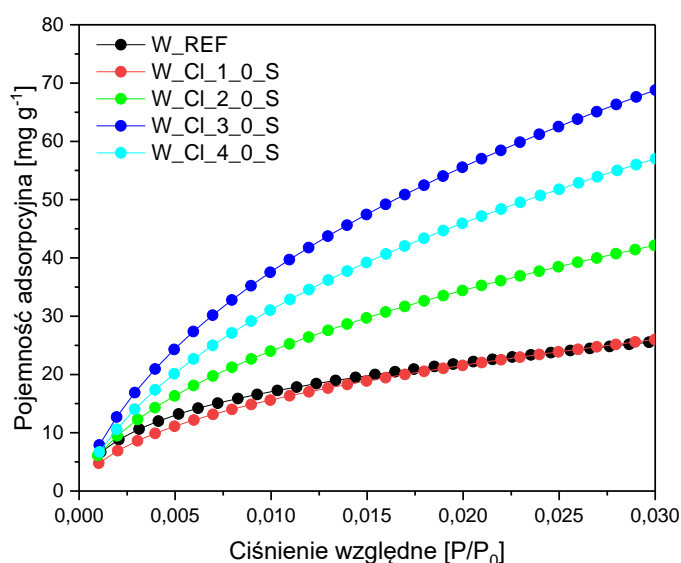
Dla wartości  $A < 2$  skuteczność właściwości przeciwgrzybiczych określana jest jako niska, dla  $A \leq 2 < 3$  jako istotna, dla  $A < 3$ , jako wysoka.

W badaniach właściwości przeciwgrzybiczych (Tabela 27) jedynie materiały hybrydowe zawierające cynk wykazały istotną aktywność przeciwko grzybom *Candida albicans*. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi, które wskazują, że nanocząsteczki ZnO wykazują działanie przeciwgrzybicze wobec *C. albicans* [232]. W przypadku materiałów zawierających srebro nie zaobserwowano istotnej aktywności przeciwgrzybiczej wobec żadnego ze szczepów. Literatura wskazuje, że srebro może wykazywać działanie przeciwgrzybicze, co sugeruje, że w analizowanych materiałach jego zawartość mogła być niewystarczająca, aby wykazać efekty przeciwdrobnoustrojowe.

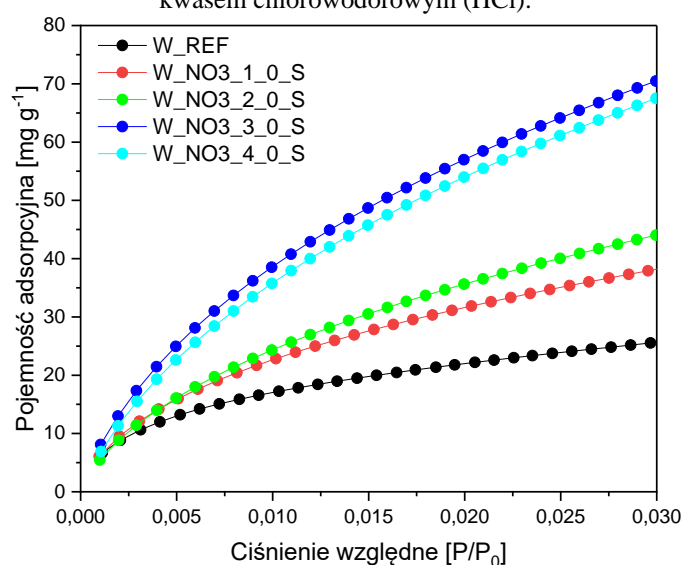
Podsumowując, wyniki wskazują, że materiały hybrydowe zawierające srebro charakteryzują się szerokim spektrum aktywności przeciwbakteryjnej, natomiast w kontekście aktywności przeciwgrzybiczej bardziej obiecujące są materiały z serii MH\_Ch\_VER\_ZnO\_X.

### 3.10 Właściwości adsorpcyjne wermikulitu i materiałów hybrydowych względem dwutlenku węgla

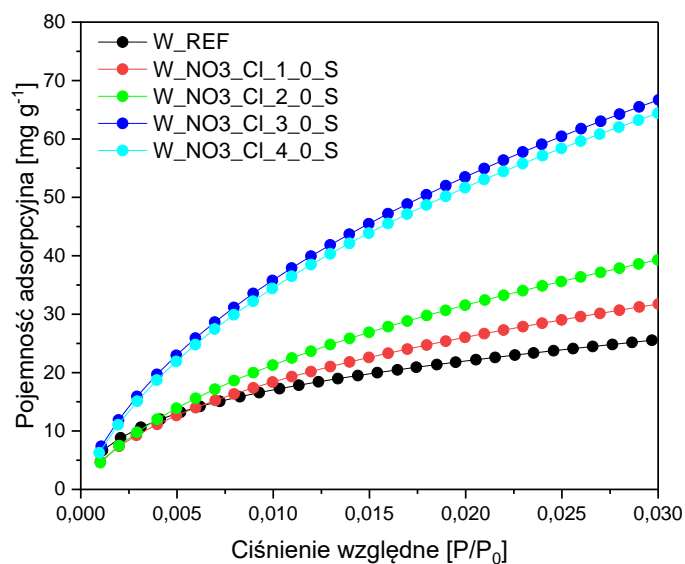
Docelowym zastosowaniem otrzymanych materiałów hybrydowych była adsorpcja lotnych związków organicznych. Dodatkowo postanowiono ocenić ich potencjał w usuwaniu dwutlenku węgla. Testy adsorpcyjne w temperaturze 0 °C przeprowadzono dla modyfikowanego wermikulitu (materiałów z grupy S) oraz wybranych materiałów hybrydowych. Uzyskane izotermy umieszczono na Rysunkach 67, 68, 69 i 70, natomiast pojemności adsorpcyjne badanych próbek zestawiono w Tabeli 28. Przedstawione wartości pojemności adsorpcyjnej odpowiadają końcowemu punktowi odczytanemu z wykresu izotermy.



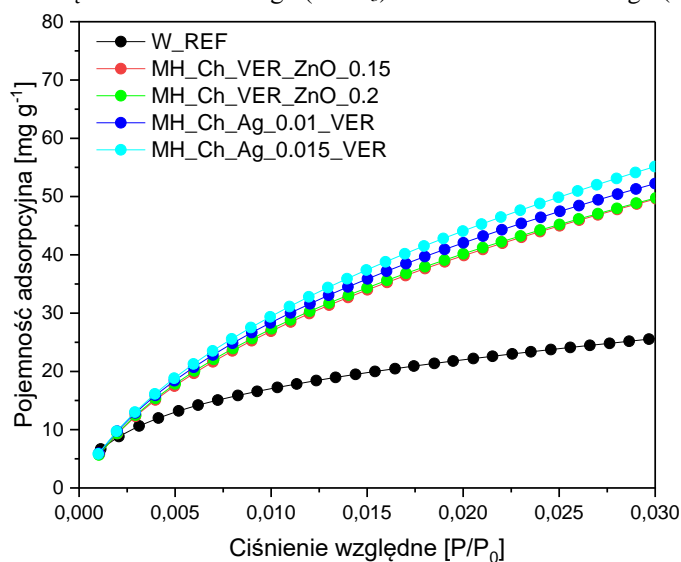
Rysunek 67. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W\_REF oraz wermikulitu trawionego kwasem chlorowodorowym (HCl).



Rysunek 68. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W\_REF oraz wermikulitu trawionego kwasem azotowym (HNO<sub>3</sub>).



Rysunek 69. Izotermi adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W\_REF oraz wermikulitu trawionego mieszaniną kwasów azotowego ( $\text{HNO}_3$ ) oraz chlorowodorowego ( $\text{HCl}$ ).



Rysunek 70. Izotermi adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W\_REF oraz wybranych materiałów hybrydowych zawierających cynk oraz srebro.

Analizując kształt izoterm dla wszystkich badanych materiałów, można stwierdzić, że przy niskich ciśnieniach wykazują one niską pojemność adsorpcyjną. Pojemność adsorpcyjna względem  $\text{CO}_2$  rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Zjawisko to jest charakterystyczne dla procesu fizysorpcji i zostało wcześniej opisane w literaturze [41,252].

Tabela 28. Pojemność adsorpcyjna wobec dwutlenku węgla próbek: W\_REF, modyfikowanego wermikulitu oraz wybranych materiałów hybrydowych.

Próbka	Pojemność adsorpcyjna względem dwutlenku węgla [mg·g <sup>-1</sup> ]
W_REF	25,91
W_Cl_1_0_S	25,99
W_Cl_2_0_S	42,15
W_Cl_3_0_S	68,79
W_Cl_4_0_S	57,02
W_NO3_1_0_S	38,54
W_NO3_2_0_S	44,03
W_NO3_3_0_S	70,48
W_NO3_4_0_S	67,51
W_NO3_Cl_0_1_0_S	31,75
W_NO3_Cl_0_2_0_S	39,29
W_NO3_Cl_0_3_0_S	66,69
W_NO3_Cl_0_4_0_S	64,39
MH_Ch_VER_ZnO_0.15	49,59
MH_Ch_VER_ZnO_0.2	49,75
MH_Ch_Ag_0.01_VER	52,22
MH_Ch_Ag_0.015_VER	55,15

Niemodyfikowany wermikulit (W\_REF) wykazuje słabą zdolność adsorpcji (25,91 mg·g<sup>-1</sup>), co wynika z jego niskiej powierzchni właściwej oraz niewielkiej objętości porów. Jednak analiza danych z Tabeli 28 pokazuje, że obróbka kwasowa okazała się skutecznym narzędziem poprawy zdolności adsorpcji dwutlenku węgla. Należy podkreślić, że najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla próbki traktowanej roztworem 3 M kwasu azotowego (W\_NO3\_3\_0\_S) osiągając wartość 70,48 mg·g<sup>-1</sup>. Wynik ten jest ponad dwukrotnie wyższy od wartości dla próbki niemodyfikowanej. To polepszenie prawdopodobnie wiąże się z kilkoma czynnikami wywołanymi działaniem kwasu, takimi jak zwiększona porowatość, większa powierzchnia właściwa i objętość porów, wytworzenie mikroporów oraz podwyższona zawartość krzemu. Wyniki te są zgodne z innymi doniesieniami literaturowymi [41,253,254]. Nieco niższe wartości uzyskano dla innych próbek modyfikowanych roztworami kwasów o stężeniu 3 M: próbka traktowana kwasem

solnym (W\_Cl\_3\_0\_S) wykazała pojemność adsorpcyjną na poziomie 68,79 mg·g<sup>-1</sup>, natomiast próbka traktowana mieszaniną obydwu kwasów (W\_NO3\_Cl\_3\_0\_S) osiągnęła wartość

66,69 mg·g<sup>-1</sup>. W przypadku próbek, dla których stężenie zastosowanych kwasów zwiększono z 3 M do 4 M, zaobserwowano dalszy wzrost powierzchni właściwej (Tabela 5, podrozdział 3.1). Nie przełożyło się to jednak bezpośrednio na poprawę właściwości adsorpcyjnych, które się nieco obniżyły. Wynik ten sugeruje, że całkowita objętość porów, a nie tylko powierzchnia właściwa, odgrywa istotniejszą rolę w kształtowaniu właściwości sorpcyjnych materiałów modyfikowanych kwasem solnym i azotowym.

Z kolei w przypadku materiałów hybrydowych, dla wszystkich próbek zaobserwowano spadek pojemności adsorpcyjnej względem CO<sub>2</sub> w porównaniu z modyfikowanym wermikulitem. Najwyższą wartość pojemności adsorpcyjnej odnotowano dla próbki MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER, która wyniosła 55,15 mg·g<sup>-1</sup>. Dla pozostałych analizowanych materiałów hybrydowych pojemność wyniosła odpowiednio: dla MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.15 – 49,59 mg·g<sup>-1</sup>, MH\_Ch\_VER\_ZnO\_0.2 – 49,75 mg·g<sup>-1</sup> oraz dla MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER – 52,22 mg·g<sup>-1</sup>. Wytworzenie materiałów hybrydowych w istotny sposób wpłynęło na zmianę porowatości próbek w stosunku do modyfikowanego wermikulitu. W nowo otrzymanych materiałach dominującą frakcją stanowią mezopory, w przeciwieństwie do wermikulitu trawionego kwasowo, w którym przeważają mikropory. Prawdopodobnie właśnie ta zmiana struktury miała kluczowy wpływ na obniżenie właściwości adsorpcyjnych. Dla porównania, adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych związana jest z wypełnianiem objętości porów, a cząsteczki gazu są wychwytywane głównie przez mikropory [255].

Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi dotyczącymi adsorpcji dwutlenku węgla na materiałach porowatych a przede wszystkich mając na uwadze fakt, że pojemność adsorpcyjna materiałów hybrydowych jest niższa niż dla modyfikowanego wermikulitu stwierdzono, że te materiały nie są konkurencyjne względem innych adsorbentów w przypadku adsorpcji CO<sub>2</sub>. Należy jednak podkreślić, że otrzymane materiały hybrydowe wykazują duży potencjał w adsorpcji lotnych związków organicznych z fazy gazowej co opisano w poprzednich rozdziałach.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

W ramach projektu „Doktorat wdrożeniowy” przeprowadzono szereg prac badawczych mających na celu opracowanie taniej i efektywnej metody modyfikacji wermikulitu - naturalnego minerału z grupy glinokrzemianów, dzięki której otrzymany produkt charakteryzowałby się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi i antybakteryjnymi, co uczyniłoby go niezwykle wszechstronnym materiałem filtracyjnym do urządzeń stosowanych w oczyszczaniu powietrza. Poniżej przedstawiono podsumowanie i najważniejsze wnioski płynące z analizy uzyskanych wyników:

- Obróbka kwasowa wermikulitu jest prostą techniką, w wyniku której z wermikulitu można uzyskać trzy rodzaje materiałów: modyfikowany wermikulit (próbki S), podwójne warstwowe wodorotlenki (próbki L) oraz hybrydy na bazie modyfikowanego wermikulitu i podwójnych warstwowych wodorotlenków (próbki LS). Materiałami na bazie wermikulitu o najbardziej rozwiniętej powierzchni właściwej oraz o najwyższych pojemnościach adsorpcyjnych względem par izopropanolu są próbki należące do grupy S. Próbki po modyfikacji charakteryzowały się strukturą zawierającą zarówno mezopory, jak i mikropory.
- Modyfikacja kwasowa doprowadziła do rozwoju porowatości, rozwarstwienia struktury i wymywania warstw oktaedrycznych poprzez protonowanie atomów tlenu. W wyniku zmian krystaliczności struktura wermikulitu stała się amorficzna ze względu na tworzenie się trójwymiarowej usieciowanej krzemionki na jej powierzchni. Obróbka kwasowa prowadzi do wytworzenia nowych centrów adsorpcji (hydroksylowe grupy powierzchniowe powstałe po wymywanii kationów z arkuszy oktaedrycznych) i sprawia, że te już istniejące są bardziej dostępne. Próbka W\_Cl\_3\_0\_S została wybrana do wytwarzania materiałów hybrydowych, biorąc pod uwagę najwyższą pojemność adsorpcyjną względem par izopropanolu i strukturę porowatą tego materiału.
- Fizykochemiczna charakterystyka materiałów hybrydowych zawierających cynk i srebro potwierdziła wprowadzeniu nowych komponentów do ich struktury. Wytworzenie materiałów hybrydowych zmieniło strukturę porowatości próbek - zauważono wzrost ilości mezoporów przy jednoczesnym spadku ilości mikroporów oraz obniżenie wielkości powierzchni właściwej. Może to wynikać z blokowania mikroporów przez wprowadzone komponenty.

- Materiały hybrydowe na bazie cynku oraz srebra wykazały zdolności adsorpcyjne zarówno wobec izopropanolu, jak i benzenu. W obu przypadkach wyższe pojemności adsorpcyjne obserwowano dla polarnego izopropanolu w porównaniu z niepolarnym benzenem.
- Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że mechanizmy adsorpcji par izopropanolu i par benzenu różnią się. Izopropanol początkowo słabo oddziałuje z powierzchnią, a znaczący wzrost adsorpcji następuje dopiero po przekroczeniu pewnego progu ciśnienia, co można tłumaczyć zarówno adsorpcją wielowarstwową, jak i zajmowaniem bardziej hydrofilowych miejsc aktywnych w mezoporach oraz sorpcją kooperatywną w której już zaadsorbowane cząsteczki ułatwiają przyłączanie kolejnych. Dla benzenu natomiast już przy niskich wartościach  $P/P_0$ , zwłaszcza na materiałach hybrydowych, obserwuje się wysoką adsorpcję, co sugeruje, że proces zachodzi głównie w mezoporach i wiąże się z wyższym powinowactwem adsorbentu do powierzchni.
- Z materiałów hybrydowych w formie proszku wytworzono formę tzw. pregranulatu. Adsorbenty w tej formie wykazują właściwości adsorpcyjne względem par benzenu.
- Przeprowadzone badania potwierdziły, że materiały hybrydowe wykazują zdolność do regeneracji po adsorpcji par izopropanolu, a proces desorpcji termicznej stanowi skuteczną metodę przywracania ich właściwości sorpcyjnych. Najlepsze rezultaty uzyskano podczas regeneracji prowadzonej w podwyższonej temperaturze (250 °C).
- Adsorbenty z dodatkiem srebra (MH\_Ch\_Ag\_0.01\_VER, MH\_Ch\_Ag\_0.015\_VER) wykazały wysoką aktywność wobec szczepów bakteryjnych: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Bacillus subtilis*. Przy czym największy efekt odnotowano wobec *E. coli*. Materiały hybrydowe zawierające cynk wykazały wysoką aktywność antybakteryjną wobec szczepu *Bacillus subtilis*. Właściwości przeciwgrzybicze odnotowano jedynie dla materiałów hybrydowych zawierających cynk przeciwko grzybom *Candida albicans*.

Proponowane w ramach pracy doktorskiej rozwiązanie, oparte na zmodyfikowanym materiale elastycznym o dobrych właściwościach adsorpcyjnych, może pełnić funkcję uniwersalnego medium filtracyjnego. Może być ono przeznaczone do szerokiej gamy filtrów powietrza, takich jak filtry kieszeniowe, kompaktowe, panelowe, cylindryczne czy złoża filtracyjne.

### **Innowacyjne działanie i efektywność**

Zastosowanie wytworzonych materiałów o najlepszych właściwościach sorpcyjnych i antybakteryjnych umożliwia połączenie dwóch etapów filtracji w jednym, co może uprościć systemy filtracyjne. Zamiast wielu poziomów, jeden filtr jest w stanie jednocześnie usuwać lotne związki organiczne (VOCs) oraz zanieczyszczenia mikrobiologiczne, co znacząco zwiększa jego efektywność. Dzięki temu, tradycyjne, wielostopniowe systemy mogą zostać zastąpione przez bardziej kompaktowe i wydajne filtry.

### **Możliwe zastosowania**

Opracowany materiał może znaleźć szerokie zastosowanie jako element filtracyjny w systemach klimatyzacyjnych w biurach, placówkach medycznych, a także w domowych i przenośnych oczyszczaczach powietrza. Jego dwukierunkowe działanie i wysoka skuteczność czynią go idealnym rozwiązaniem dla miejsc, gdzie kluczowa jest jakość i czystość powietrza.

## 5. Spis rysunków

Rysunek 1. Wpływ zanieczyszczenia powietrza na zdrowie człowieka [7].....	12
Rysunek 2. Metody oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych (VOCs) [84]. .....	20
Rysunek 3. Zdjęcia SEM próbek: A – niemodyfikowany węgiel aktywny, B - AC-N, C - AC-O, D - AC-T [89].....	21
Rysunek 4. Mechanizm adsorpcji na modyfikowanych aktywowanych włóknach węglowych otrzymanych przez Wu i wsp. [96].....	24
Rysunek 5. Przykładowy obraz makroskopowy i mikrografia biowęglu [100].....	25
Rysunek 6. Jednościenne (a) oraz wielościenne (b) nanorurki węglowe [112]. ....	27
Rysunek 7. Schemat przedstawiający możliwe sposoby otrzymywania grafenu, tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu [134].....	29
Rysunek 8. Główne rodzaje struktur zeolitów [144].....	31
Rysunek 9. Struktura krystaliczna UiO-66 [154]. ....	33
Rysunek 10. Reakcja otrzymywania wysoko usieciowanych porowatych polimerów organicznych na bazie karbazolu na drodze jednoetapowego utleniającego sprzęgania z udziałem $FeCl_3$ i alkilowania metodą Friedela-Craftsa [162].....	35
Rysunek 11. Budowa minerałów ilastych o strukturze 1:1 (TO) (A) oraz 2:1 (TOT) (B) [167].....	37
Rysunek 12. Budowa wermikulitu [171].....	38
Rysunek 13. Obrazowanie SEM przedstawiające zmiany struktury montmorylonitu (A) po procesie mielenia kulowego w obecności bromku tetrametyloamoniowego (TMAB) (B) [173].....	39
Rysunek 14. Schemat przedstawiający proces wnikania etylobenzenu, p-ksylenu, o-ksylenu i m-ksylenu do porów struktury MIL-101[187].....	42
Rysunek 15. Zależność pomiędzy pojemnością adsorpcyjną benzenu oraz metanolu ilością powierzchniowych grup funkcyjnych [85]. ....	45
Rysunek 16. Schemat badań prowadzonych w ramach modyfikacji kwasowej wermikulitu. .....	51
Rysunek 17. Schemat badań prowadzonych w ramach otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	52
Rysunek 18. Otrzymywanie materiałów hybrydowych zawierających cynk przy zastosowaniu różnej kolejności dodawania składników do mieszaniny reakcyjnej. ...	52

Rysunek 19. Schemat badań prowadzonych w ramach otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	53
Rysunek 20. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy S otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu.....	66
Rysunek 21. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy L otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu. ....	66
Rysunek 22. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla wybranych materiałów z grupy LS otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu .....	66
Rysunek 23. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl. ....	70
Rysunek 24. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO <sub>3</sub> . .	70
Rysunek 25. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K dla próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu mieszaniną kwasów HNO <sub>3</sub> i HCl. ....	70
Rysunek 26. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl. ....	74
Rysunek 27. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO <sub>3</sub> .....	74
Rysunek 28. Dyfraktogramy próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO <sub>3</sub> i HCl. ....	74
Rysunek 29. FT-IR próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl. ....	76
Rysunek 30. FT-IR próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO <sub>3</sub> .....	76
Rysunek 31. FT-IR próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO <sub>3</sub> i HCl. ....	76
Rysunek 32. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HCl. ....	78
Rysunek 33. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasem HNO <sub>3</sub> . ....	78
Rysunek 34. Zestawienie termogramów TG próbki referencyjnej (W_REF) oraz próbek S otrzymanych po modyfikacji wermikulitu kwasami HNO <sub>3</sub> i HCl. ....	78

Rysunek 35. Zdjęcia TEM próbek wermikulitu: próbki referencyjnej (W_REF), wermikulitu modyfikowanego 3M HCl (W_Cl_3_0_S), wermikulitu modyfikowanego 3M HNO <sub>3</sub> (W_NO3_3_0_S), wermikulitu modyfikowanego mieszaniną kwasów 3M HNO <sub>3</sub> i 3M HCl (W_NO3_Cl_3_0_S).....	79
Rysunek 36. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.1, MH_Ch_ZnO_VER, MH_ZnO_VER_Ch oraz dystrybucja porów metodą NLDFT. ....	82
Rysunek 37. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W_Cl_3_0_S, materiałów hybrydowych zawierających cynk oraz dystrybucja porów metodą NLDFT. ....	84
Rysunek 38. Dyfraktogramy próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	86
Rysunek 39. FT-IR próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	87
Rysunek 40. Zdjęcia TEM próbek MH_Ch_VER_ZnO_0.15, MH_Ch_VER_ZnO_0.2... 90	
Rysunek 41. Zestawienie termogramów TG próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	92
Rysunek 42. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER, MH_Ch_Ag_0.01_VER_02, MH_Ch_Ag_0.01_VER_03 oraz dystrybucja porów metodą NLDFT. ....	93
Rysunek 43. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek W_Cl_3_0_S, materiałów hybrydowych zawierających srebro oraz dystrybucja porów metodą NLDFT. ....	95
Rysunek 44. Dyfraktogramy próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	97
Rysunek 45. FT-IR próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	98
Rysunek 46. Zdjęcia TEM próbek MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER. ....	102
Rysunek 47. Zestawienie termogramów TG próbek W_Cl_3_0_S, chitozanu i materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	103
Rysunek 48. Izotermy adsorpcji par izopropanolu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	104

Rysunek 49. Korelacja pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu z parametrami teksturalnymi uzyskanymi dla materiałów z serii Mh_Ch_VER_ZnO_X: $S_{BET}$ , $S_{ext}$ , $S_{micro}$ , $V_{total}$ , $V_{micro}$ .....	106
Rysunek 50. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par izopropanolu do danych eksperymentalnych dla próbki W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	108
Rysunek 51. Izotermy adsorpcji par benzenu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.15 oraz MH_Ch_VER_ZnO_0.2. ....	109
Rysunek 52. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par benzenu do danych eksperymentalnych dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.15 oraz MH_Ch_VER_ZnO_0.2. ....	110
Rysunek 53. Izotermy adsorpcji par izopropanolu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	113
Rysunek 54. Korelacja pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu z parametrami teksturalnymi uzyskanymi dla materiałów z serii Mh_Ch_Ag_X_VER: $S_{BET}$ , $S_{ext}$ , $S_{micro}$ , $V_{total}$ , $V_{micro}$ . ....	115
Rysunek 55. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par izopropanolu do danych eksperymentalnych dla materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	117
Rysunek 56. Izotermy adsorpcji par benzenu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER. ....	118
Rysunek 57. Dopasowanie modeli izoterm adsorpcji par benzenu do danych eksperymentalnych dla próbek MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER. ....	119
Rysunek 58. Próbka MH_Ch_VER_ZnO_0.2 w formie kawałków (a) oraz kulek (b). ...	122
Rysunek 59. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K próbek zawierających cynk: MH_Ch_VER_ZnO_0.15 i MH_Ch_VER_ZnO_0.2 oraz dla próbek zawierających srebro: MH_Ch_Ag_0.01_VER i MH_Ch_Ag_0.015_VER w formie kawałków (pregranulatu). ....	123
Rysunek 60. Izotermy adsorpcji par benzenu dla próbek zawierających cynk: MH_Ch_VER_ZnO_0.15 i MH_Ch_VER_ZnO_0.2 oraz dla próbek zawierających srebro: MH_Ch_Ag_0.01_VER i MH_Ch_Ag_0.015_VER w formie kawałków (pregranulatu). ....	124

Rysunek 61. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu próbki MH_Ch_Ag_0.01_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 100 °C.....	126
Rysunek 62. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu próbki MH_Ch_Ag_0.01_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.....	126
Rysunek 63. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH_Ch_Ag_0.01_VER w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.....	127
Rysunek 64. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH_Ch_Ag_0.01_VER w formie kawałków (pregranulatu) w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.....	128
Rysunek 65. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH_Ch_VER_ZnO_0.2 w formie proszku w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C.....	128
Rysunek 66. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu próbki MH_Ch_VER_ZnO_0.2 w formie kawałków (pregranulatu) w trakcie trzech cykli adsorpcji/desorpcji, temperatura desorpcji 250 °C. ....	128
Rysunek 67. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W_REF oraz wermikulitu trawionego kwasem chlorowodorowym (HCl). ....	133
Rysunek 68. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W_REF oraz wermikulitu trawionego kwasem azotowym (HNO <sub>3</sub> ). ....	133
Rysunek 69. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W_REF oraz wermikulitu trawionego mieszaniną kwasów azotowego (HNO <sub>3</sub> ) oraz chlorowodorowego (HCl). ....	134
Rysunek 70. Izotermy adsorpcji par dwutlenku węgla dla próbek W_REF oraz wybranych materiałów hybrydowych zawierających cynk oraz srebro. ....	134

## 6. Spis tabel

Tabela 1. Dane literaturowe dotyczące pojemności adsorpcyjnej wermikulitu względem CO <sub>2</sub> .....	41
Tabela 2. Spis odczynników chemicznych.....	50
Tabela 3. Parametry teksturalne dla materiałów otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu. ....	67
Tabela 4. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla wybranych materiałów otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu. ....	68
Tabela 5. Parametry teksturalne dla próbek S. ....	72
Tabela 6. Skład chemiczny materiałów z serii S. ....	73
Tabela 7. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla materiałów z serii S otrzymanych po modyfikacji kwasowej wermikulitu. ....	80
Tabela 8. Parametry teksturalne, zawartość cynku obliczona metodą ICP-OES oraz maksymalna pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.1, MH_Ch_ZnO_VER, MH_ZnO_VER_Ch..	83
Tabela 9. Parametry teksturalne dla próbek W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	85
Tabela 10. Zawartość cynku obliczona metodą ICP-OES dla materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	88
Tabela 11. Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.15 oraz MH_Ch_VER_ZnO_0.2 (% norm. masowe).....	89
Tabela 12. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.15 oraz MH_Ch_VER_ZnO_0.2 (% norm. atomowe).....	89
Tabela 13. Parametry teksturalne, zawartość srebra obliczona metodą ICP-OES oraz maksymalna pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER, MH_Ch_Ag_0.01_VER_02, MH_Ch_Ag_0.01_VER_03.....	94
Tabela 14. Parametry teksturalne dla próbek W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	96
Tabela 15. Zawartość srebra obliczona metodą ICP-OES dla materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	99

Tabela 16. Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER (% norm. masowe). .....	101
Tabela 17. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków próbek W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER (% norm. atomowe).....	101
Tabela 18. Pojemność adsorpcyjna względem par izopropanolu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk w temperaturze 25 °C.....	105
Tabela 19. Pojemność adsorpcyjna względem par benzenu dla próbek W_REF, W_Cl_3_0_S, MH_Ch_VER_ZnO_0.15 oraz MH_Ch_VER_ZnO_0.2 w temperaturze 25 °C.....	109
Tabela 20. Parametry modeli Langmuira, Freundlicha i Sipsa dla adsorpcji par izopropanolu oraz benzenu na próbkach W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających cynk. ....	112
Tabela 21. Pojemność adsorpcyjna próbek W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów z serii MH_Ch_Ag_X_VER względem par izopropanolu w temperaturze 25 °C. ....	114
Tabela 22. Pojemność adsorpcyjna próbek W_REF, W_Cl_3_0_S, MH_Ch_Ag_0.01_VER oraz MH_Ch_Ag_0.015_VER względem par benzenu w temperaturze 25 °C.....	118
Tabela 23. Parametry modeli Langmuira, Freundlicha i Sipsa dla adsorpcji par izopropanolu oraz benzenu na próbkach W_REF, W_Cl_3_0_S oraz materiałów hybrydowych zawierających srebro. ....	121
Tabela 24. Parametry teksturalne oraz wartości pojemności adsorpcyjnej względem par benzenu w 25 °C dla próbki MH_Ch_VER_ZnO_0.2 w postaci proszku, kawałków oraz kulek. ....	123
Tabela 25. Parametry teksturalne dla wybranych materiałów hybrydowych w formie kawałków (pregranulatu) oraz wartości pojemności adsorpcyjnej względem par benzenu w 25 °C. ....	124
Tabela 26. Podsumowanie wyników oznaczania właściwości antybakteryjnych wobec <i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> i <i>B. subtilis</i> metodą hodowli na płytkach dla wybranych materiałów hybrydowych.....	130
Tabela 27. Podsumowanie wyników oznaczania właściwości przeciwgrzybiczych wobec <i>A. brasiliensis</i> i <i>C. albicans</i> metodą hodowli na płytkach dla wybranych materiałów hybrydowych.....	132

Tabela 28. Pojemność adsorpcyjna wobec dwutlenku węgla próbek: W\_REF,  
modyfikowanego wermikulitu oraz wybranych materiałów hybrydowych..... 135

## 7. Bibliografia

- [1] R. Chandrappa, U.C. Kulshrestha, Sustainable Air Pollution Management. Environmental Science and Engineering (Subseries: Environmental Science), Springer, 2016.
- [2] John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, The Atmosphere and Its Constituents, in: Atmos. Chem. Phys. From Air Pollut. to Clim. Chang., Third Edit, John Wiley & Sons, Inc., 2016: pp. 1–66.
- [3] K. Saha, The Earth's atmosphere: Its physics and dynamics, Springer, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78427-2>.
- [4] D. Vallero, The State of the Atmosphere, in: Fundam. Air Pollut., Elsevier In, 2014: pp. 3–22. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-401733-7.00001-3>.
- [5] H.J. Chong-Neto, N.A.R. Filho, How does air quality affect the health of children and adolescents?, J. Pediatr. (Rio. J). 101 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jpmed.2024.11.009>.
- [6] M.M. Veras, P.H.N. Saldiva, Impact of air pollution and climate change on maternal, fetal and postnatal health, J. Pediatr. (Rio. J). 101 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jpmed.2024.10.006>.
- [7] J. Jędrak, E. Konduracka, A.J. Badyda, P. Dąbrowiecki, Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie, 2017. <https://krakowskialarmsmogowy.pl/text/download/id/922>.
- [8] <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>, (n.d.). <https://www.who.int/health-topics/air-pollution>.
- [9] S.P. Kiihamäki, M. Korhonen, J. Kukkonen, I. Shiue, J.J.K. Jaakkola, Effects of ambient air pollution from shipping on mortality: A systematic review, Sci. Total Environ. 945 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173714>.
- [10] J. González-Martín, N.J.R. Kraakman, C. Pérez, R. Lebrero, R. Muñoz, A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control, Chemosphere 262 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128376>.
- [11] N.P. Cheremisinoff, Industrial air pollution sources and prevention, in: Handb. Air Pollution, Prev. Control, Elsevier, 2022: pp. 53–147.
- [12] V. Sajeev, P. Anand, A. George, Indoor air pollution, occupant health, and building system controls - a COVID-19 perspective, in: Hybrid Comb. Process. Air Pollut. Control Methodol. Mech. Eff. OfKey Parameters., Elsevier, Inc, 2022: pp. 291–306.

- [13] A. Carandina, G. Fanti, A. Carminati, M. Baroni, G. Salafia, B. Arosio, C. Macchi, M. Ruscica, M. Vicenzi, S. Carugo, F. Borghi, A. Spinazzè, D.M. Cavallo, E. Tobaldini, N. Montano, M. Bonzini, Indoor air pollution impacts cardiovascular autonomic control during sleep and the inflammatory profile, *Environ. Res.* 260 (2024) 2023–2027. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119783>.
- [14] V.K. Vijayan, H. Paramesh, S.S. Salvi, A.A.K. Dalal, Enhancing indoor air quality - The air filter advantage, *Lung India* 32 (2015) 473–479. <https://doi.org/10.4103/0970-2113.164174>.
- [15] European Environment Agency, Every breath we take, Improving air quality in Europe, *EEA Signals* 2013, (2013). <https://doi.org/10.1007/s005350300016>.
- [16] [https://commission.europa.eu/index\\_en](https://commission.europa.eu/index_en), (n.d.).  
[https://commission.europa.eu/index\\_en](https://commission.europa.eu/index_en).
- [17] C. Palagiano, R. Belluso, *The Impact of Climate Change and Air Pollution in the Southern European Countries*, Springer International Publishing AG 2018, 2018. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61346-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61346-8_6).
- [18] H. Relvas, D. Lopes, J. Ferreira, A. Silva, S. Rafael, M. Lopes, S.M. Almeida, V. Martins, E. Diapouli, A. Korhonen, O. Hänninen, M. Lazaridis, A.I. Miranda, Scenario analysis of strategies to control air pollution, *Urban Clim.* 44 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101201>.
- [19] M. de A. D’Agosto, Air pollutant and greenhouse gas emissions (GHG), in: *Transp. Energy Use Environ. Impacts*, 2019: pp. 227–257. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813454-2.00006-4>.
- [20] Z. Wang, Energy and Air Pollution, in: *Compr. Energy Syst.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 909–949. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00127-9>.
- [21] B.G. Miller, Formation and control of nitrogen oxides, in: *Clean Coal Eng. Technol.*, Elsevier Inc., 2017: pp. 507–538. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)80002-6).
- [22] D.K. Sarkar, D.K. Sarkar, Air Pollution Control, in: *Therm. Power Plant*, Elsevier Inc., 2015: pp. 479–522. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801575-9.00014-7>.
- [23] A.R. Ipeaiyeda, D.A. Adegboyega, Assessment of air pollutant concentrations near major roads in residential, commercial and industrial areas in Ibadan City, Nigeria, *J. Heal. Pollut.* 7 (2017) 11–21. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-7-13.11>.
- [24] X. He, Y. Chen, J. Gao, F. Wang, B. Shen, Research progress and application prospects of modified clay materials for flue gas pollutants purification, *Appl. Clay Sci.* 258 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107483>.

- [25] C. Volzone, J. Ortega, Adsorption of gaseous SO<sub>2</sub> and structural changes of montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.003>.
- [26] B. Artíñano, M. Pujadas, E. Alonso-Blanco, M. Becerril-Valle, E. Coz, F.J. Gómez-Moreno, P. Salvador, L. Nuñez, M. Palacios, E. Diaz, Real-time monitoring of atmospheric ammonia during a pollution episode in Madrid (Spain), *Atmos. Environ.* 189 (2018) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.037>.
- [27] C. Cardenas, L. Sigot, C. Vallières, S. Marsteau, M. Marchal, A.M. Latifi, Ammonia capture by adsorption on doped and undoped activated carbon: Isotherm and breakthrough curve measurements, *Sep. Purif. Technol.* 313 (2023) 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123454>.
- [28] C. Cardenas, A.M. Latifi, C. Vallières, S. Marsteau, L. Sigot, Analysis of an industrial adsorption process based on ammonia chemisorption: Modeling and simulation, *Comput. Chem. Eng.* 154 (2021) 107474. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107474>.
- [29] R. Huang, H. Wu, L. Yang, Study on the ammonia emission characteristics in an ammonia-based WFGD system, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122257>.
- [30] S. Li, D. Wang, X. Wu, Y. Chen, Recent advance on VOCs oxidation over layered double hydroxides derived mixed metal oxides, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 550–560. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63446-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63446-7).
- [31] J. Deng, Z.Y. Zhang, Q. Yang, X.D. Wu, Overview of non-methane volatile organic compounds for world economy: From emission source to consumption sink, *Energy Nexus* 6 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100064>.
- [32] <https://www.eea.europa.eu>, (n.d.). <https://www.eea.europa.eu>.
- [33] C. Yang, G. Miao, Y. Pi, Q. Xia, J. Wu, Z. Li, J. Xiao, Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 1128–1153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232>.
- [34] S. Mobasser, Y. Wager, T.M. Dittrich, Indoor Air Purification of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Activated Carbon, Zeolite, and Organosilica Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 6791–6801. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04732>.
- [35] K.N. Gupta, N.J. Rao, G.K. Agarwal, Gaseous Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds on Granular Activated Carbon, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 384–

401. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.840827>.
- [36] A. McIntosh, J. Pontius, Air Quality and Atmospheric Science, in: *Case Stud. Integr. Sci. Glob. Environ.*, 2017: pp. 255–359. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801712-8.00003-2>.
- [37] J. He, K. Chen, J. Xu, Urban Air Pollution and Control, in: *Encycl. Sustain. Technol.*, Elsevier Inc., 2017: pp. 243–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10182-4>.
- [38] T. Feng, Y. Shi, X. Wang, X. Wan, Z. Mi, Synergies of air pollution control policies: A review, *J. Environ. Manage.* 377 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124655>.
- [39] W. Bloss, Measurement of Air Pollutants, in: *Encycl. Environ. Heal.*, 2nd ed., Elsevier Inc., 2019: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52272-6.00064-7>.
- [40] X. Xiao, M. Gao, Overview of climate change, air pollution, and human health, *Air Pollution, Clim. Heal. An Integr. Perspect. Their Interact.* (2021) 3–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820123-7.00003-6>.
- [41] N. Horri, E.S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Effect of acid activation on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of montmorillonite, *Adsorption* 26 (2020) 793–811. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00200-z>.
- [42] W. Jung, K.S. Lee, Isotherm and kinetics modeling of simultaneous CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption on an amine-functionalized solid sorbent, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 84 (2020) 103489. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103489>.
- [43] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, A. Elias, A review of indoor air treatment technologies, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2015) 499–522. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9363-9>.
- [44] K.M. Sim, H.S. Park, G.N. Bae, J.H. Jung, Antimicrobial nanoparticle-coated electrostatic air filter with high filtration efficiency and low pressure drop, *Sci. Total Environ.* 533 (2015) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.003>.
- [45] P. Kumar, M.A. Kausar, A.B. Singh, R. Singh, Biological contaminants in the indoor air environment and their impacts on human health, *Air Qual. Atmos. Heal.* 14 (2021) 1723–1736. <https://doi.org/10.1007/s11869-021-00978-z>.
- [46] H. Jiang, M. Muneeshwaran, X. Liu, K. An, X. Zhao, S. Ozcan, T. Aytug, K. Li, K. Nawaz, A review of antimicrobial implications for improving indoor air quality, *J. Mater. Sci.* 59 (2024) 13725–13755. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09989-4>.
- [47] G. Anas, D.S. Aligbe, G. Suleiman, F.A. Warodi, Studies on Microorganisms

- Associated with Air-Conditioned Environments, *IOSR J. Environ. Sci.* 10 (2016) 16–18. <https://doi.org/10.9790/2402-1007011618>.
- [48] A. Rajasekar, R. Balasubramanian, Assessment of airborne bacteria and fungi in food courts, *Build. Environ.* 46 (2011) 2081–2087. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.04.021>.
- [49] H. Liu, X. Zhang, H. Zhang, X. Yao, M. Zhou, J. Wang, Z. He, H. Zhang, L. Lou, W. Mao, P. Zheng, B. Hu, Effect of air pollution on the total bacteria and pathogenic bacteria in different sizes of particulate matter, *Environ. Pollut.* 233 (2018) 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.070>.
- [50] P. Srikanth, S. Sudharsanam, R. Steinberg, Bio-aerosols in indoor environment: Composition, health effects and analysis, *Indian J. Med. Microbiol.* 26 (2008) 302–312. <https://doi.org/10.4103/0255-0857.43555>.
- [51] M. Schiavon, M. Ravina, M. Zanetti, D. Panepinto, State-of-the-Art and Recent Advances in the Abatement of Gaseous Pollutants from Waste-to-Energy, *Energies* 17 (2024) 1–23. <https://doi.org/10.3390/en17030552>.
- [52] J. He, K. Chen, J. Xu, Urban Air Pollution and Control, *Encycl. Sustain. Technol.* 2 (2017) 243–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10182-4>.
- [53] US EPA, Residential Air Cleaners, 2018. <https://www.mendeley.com/catalogue/residential-air-cleaners/>.
- [54] D.Q. Chang, C.Y. Tien, C.Y. Peng, M. Tang, S.C. Chen, Development of composite filters with high efficiency, low pressure drop, and high holding capacity PM2.5 filtration, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 699–708. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.068>.
- [55] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, S. Cohn, W.J. Fisk, Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters, *Build. Environ.* 47 (2012) 357–367. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.07.002>.
- [56] I.M. Hutten, Air Filter Applications, in: *Handb. Nonwoven Filter Media*, 2016: pp. 451–519. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098301-1.00008-3>.
- [57] M.G. Khararoodi, C.S. Lee, F. Haghighat, Modelling of sorbent-based gas filters for indoor environment: A comprehensive review, *Build. Environ.* 208 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108579>.
- [58] JACOBI, Technical Bulletin. Air filters, 2012. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101123-2.00012-1>.
- [59] S. Dubey, H. Rohra, A. Taneja, Assessing effectiveness of air purifiers (HEPA) for

- controlling indoor particulate pollution, *Heliyon* 7 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07976>.
- [60] G. Liu, M. Xiao, X. Zhang, C. Gal, X. Chen, L. Liu, S. Pan, J. Wu, L. Tang, D. Clements-Croome, A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation, *Sustain. Cities Soc.* 32 (2017) 375–396. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2017.04.011>.
- [61] R. Watson, M. Oldfield, J.A. Bryant, L. Riordan, H.J. Hill, J.A. Watts, M.R. Alexander, M.J. Cox, Z. Stamataki, D.J. Scurr, F. de Cogan, Efficacy of antimicrobial and anti-viral coated air filters to prevent the spread of airborne pathogens, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06579-9>.
- [62] M.O.P. Alvarenga, J.M.M. Dias, B.J.L.A. Lima, A.S.L. Gomes, G.Q.M. Monteiro, The implementation of portable air-cleaning technologies in healthcare settings – a scoping review, *J. Hosp. Infect.* 132 (2023) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2022.12.004>.
- [63] L. Zhu, D. Shen, K.H. Luo, A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020) 1–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>.
- [64] N. Asim, M. Badiei, M. Torkashvand, M.A. Alghoul, N.A. Samsudin, N. Amin, K. Sopian, Inorganic-based adsorbent materials for the removal of gaseous pollutants, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 5731–5752. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03489-7>.
- [65] V.A. Ion, O.C. Pârvulescu, T. Dobre, Volatile organic compounds adsorption onto neat and hybrid bacterial cellulose, *Appl. Surf. Sci.* 335 (2015) 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.040>.
- [66] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020) 116213. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>.
- [67] L. Jia, J. Shi, C. Long, F. Lian, B. Xing, VOCs adsorption on activated carbon with initial water vapor contents: Adsorption mechanism and modified characteristic curves, *Sci. Total Environ.* 731 (2020) 139184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139184>.
- [68] T.M. Ho, T. Howes, B.R. Bhandari, Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications: A review, *Powder Technol.* 259 (2014) 87–108.

- <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.054>.
- [69] J. Yang, N. Cao, Y. Liu, Y. Lu, CO<sub>2</sub> capture with adsorption strategies : Achievements , challenges , and prospects, *J. Clean. Prod.* 515 (2025).
- [70] R. Zhu, J. Guo, H. Pang, D. Zhao, Q. Liu, P. Liang, Adsorption separation of gaseous pollutants over porous carbon materials: a review, *J. Energy Inst.* 120 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102129>.
- [71] Y. Chao, N. Deng, Z. Zhou, A review of recent advances in metal-organic frameworks materials for zero-energy passive adsorption of chemical pollutants in indoor environments, *Sci. Total Environ.* 953 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175926>.
- [72] M. Hasanuzzaman, A.R.M. Harunur Rashid, A.-G. Olabi, Characterization of Porous Glass and Ceramics by Mercury Intrusion Porosimetry, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* 1 (2017). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09266-3>.
- [73] U.S. Environmental Protection Agency, Guide to Air Cleaners in the Home Portable Air Cleaners and Furnace or HVAC Filters in the Home. 2nd Edition., (2018) 1–7. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-07/documents/guide\\_to\\_air\\_cleaners\\_in\\_the\\_home\\_2nd\\_edition.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-07/documents/guide_to_air_cleaners_in_the_home_2nd_edition.pdf).
- [74] S. Decelis, D. Sardella, T. Triganza, J.P. Brincat, R. Gatt, V.P. Valdramidis, Assessing the anti-fungal efficiency of filters coated with zinc oxide nanoparticles, *R. Soc. Open Sci.* 4 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1098/rsos.161032>.
- [75] <https://www.purifyairconcleaning.com.au/dangers-of-mould-and-bacteria-in-air-conditioners-health-hazards-and-solutions>, (n.d.). <https://www.purifyairconcleaning.com.au/dangers-of-mould-and-bacteria-in-air-conditioners-health-hazards-and-solutions>.
- [76] J.F. Meadow, A.E. Altrichter, S.W. Kembel, J. Kline, G. Mhuireach, M. Moriyama, D. Northcutt, T.K. O’Connor, A.M. Womack, G.Z. Brown, J.L. Green, B.J.M. Bohannon, Indoor airborne bacterial communities are influenced by ventilation, occupancy, and outdoor air source, *Indoor Air* 24 (2014) 41–48. <https://doi.org/10.1111/ina.12047>.
- [77] N. Gupta, N.S. Abd EL-Gawaad, L.O. Mallasiy, Hospital-borne hazardous air pollutants and air cleaning strategies amid the surge of SARS-CoV-2 new variants, *Heliyon* 10 (2024) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38874>.
- [78] A. Hassan Al-abdalall, S. Abdullah Al-dakheel, H. Abdulhadi Al-Abkari, Impact of Air-Conditioning Filters on Microbial Growth and Indoor Air Pollution, *Low-*

- Temperature Technol. (2020) 1–27. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88548>.
- [79] C. Balagna, S. Perero, F. Bosco, C. Mollea, M. Irfan, M. Ferraris, Antipathogen nanostructured coating for air filters, *Appl. Surf. Sci.* 508 (2020) 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145283>.
- [80] M.N.K. Chowdhury, M.D.H. Beg, M.R. Khan, M.F. Mina, Synthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial performances in natural fibres, *Mater. Lett.* 98 (2013) 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.024>.
- [81] M. Iqbal Hidayat, M. Adlim, S. Suhartono, Z. Hayati, N. Hana Hanif Abu Bakar, Antimicrobial air filter made of chitosan-ZnO nanoparticles immobilized on white silica gel beads, *Arab. J. Chem.* 16 (2023) 104967. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104967>.
- [82] M. Iqbal, M. Adlim, S. Suhartono, Z. Hayati, N. Hana, H. Abu, Z. Ilham, A. Hardiansyah, South African Journal of Chemical Engineering Reusability and regeneration of antibacterial filter immobilized zinc oxide nanoparticles on white silica gel beads coated with chitosan, *South African J. Chem. Eng.* 50 (2024) 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.08.007>.
- [83] Y. Li, Q. Miao, X. Wang, Antibacterial Capability of Air Filter Fiber Materials Treated with Triclosan against Indoor Environmental Microbes, *Atmosphere (Basel)*. 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/atmos13071104>.
- [84] X. Li, Y. Niu, H. Su, Y. Qi, Simple Thermocatalytic Oxidation Degradation of VOCs, *Catal. Letters* 152 (2022) 1801–1818. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03770-x>.
- [85] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, J. Ran, Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>.
- [86] X. Zhang, B. Gao, A.E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017) 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.
- [87] L. Li, Z. Sun, H. Li, T.C. Keener, Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 62 (2012) 1196–1202. <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.700633>.
- [88] X. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Z. Yang, Y. Ma, T. Feng, X. Cui, Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, *J. Environ. Sci. (China)* 67 (2018) 104–114.

- <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.032>.
- [89] X. Yu, S. Liu, G. Lin, X. Zhu, S. Zhang, R. Qu, C. Zheng, X. Gao, Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption, *RSC Adv.* 8 (2018) 21541–21550. <https://doi.org/10.1039/c8ra03099e>.
- [90] K. Zhou, L. Li, X. Ma, Y. Mo, R. Chen, H. Li, H. Li, Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone, *RSC Adv.* 8 (2018) 2922–2932. <https://doi.org/10.1039/c7ra11740j>.
- [91] B. Hou, Y. Zhao, W. Sun, S. Lu, S. Chen, Glycine based modification of activated carbons for VOCs adsorption, 7 (2021).
- [92] Z. Yue, A. Vakili, J. Wang, Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.150>.
- [93] F. Meng, M. Song, Y. Wei, Y. Wang, The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 7195–7204. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04190-6>.
- [94] M.F. Hassan, M.A. Sabri, H. Fazal, A. Hafeez, N. Shahzad, M. Hussain, Recent trends in Activated Carbon Fibers production from various precursors and applications—A comparative review, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.arr.2023.101865>.
- [95] Y. Liu, K. Mallouk, H. Emamipour, M.J. Rood, X. Liu, Z. Yan, Isobutane adsorption with carrier gas recirculation at different relative humidities using activated carbon fiber cloth and electrothermal regeneration, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 1011–1019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.095>.
- [96] W. Wu, K. Cheng, Y. Hu, H. He, P. Wang, C. Zhu, Adsorption and desorption mechanism of toluene gas by iron modified activated carbon fiber, *Chem. Phys.* 580 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112240>.
- [97] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, M. Chen, Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater, *Bioresour. Technol.* 214 (2016) 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.057>.
- [98] A.H. LAHORI, Z. GUO, Z. ZHANG, R. LI, A. MAHAR, M.K. AWASTHI, F. SHEN, T.A. SIAL, F. KUMBHAR, P. WANG, S. JIANG, Use of Biochar as an

- Amendment for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils: Prospects and Challenges, *Pedosphere* 27 (2017) 991–1014. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60490-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60490-9).
- [99] X. Zhang, B. Gao, Y. Zheng, X. Hu, A.E. Creamer, M.D. Annable, Y. Li, Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms, *Bioresour. Technol.* 245 (2017) 606–614. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.025>.
- [100] D. Dey, S. Chatterjee, Biochar: A Useful Amendment for Sustaining Soil Environment, in: *Curr. Res. Soil Sci.*, 2020. <https://doi.org/10.22271/ed.book.929>.
- [101] H. Li, X. Dong, E.B. da Silva, L.M. de Oliveira, Y. Chen, L.Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere* 178 (2017) 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>.
- [102] J. Lin, Z. Xu, Q. Zhang, Y. Cao, O. Mašek, H. Lei, D.C.W. Tsang, Enhanced adsorption of aromatic VOCs on hydrophobic porous biochar produced via microwave rapid pyrolysis, *Bioresour. Technol.* 393 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130085>.
- [103] A. Kumar, E. Singh, A. Khapre, N. Bordoloi, S. Kumar, Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar, *Bioresour. Technol.* 297 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122469>.
- [104] R. Tareq, N. Akter, M.S. Azam, Biochars and Biochar Composites, in: *Biochar from Biomass Waste*, Elsevier Inc., 2018: pp. 169–209. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811729-3.00010-8>.
- [105] W. Xiang, X. Zhang, K. Chen, J. Fang, F. He, X. Hu, D.C.W. Tsang, Y.S. Ok, B. Gao, Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs), *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123842. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123842>.
- [106] S. Iijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, *Phys. B Condens. Matter* 323 (2002) 1–5. [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(02)00869-4).
- [107] Z. Li, L. Wang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications, *Compos. Sci. Technol.* 179 (2019) 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.028>.
- [108] B. Sarkar, S. Mandal, Y.F. Tsang, P. Kumar, K.H. Kim, Y.S. Ok, Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review, *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 561–581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.132>.

- [109] A.K. Mishra, ed., *Nanomaterials for Water Remediation: Carbon-Based Materials*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, 2016.
- [110] R. Sharma, A.K. Sharma, V. Sharma, Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics, *Cogent Eng.* 2 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1080/23311916.2015.1094017>.
- [111] E. Czerwosz, E. Kowalska, M. Kozłowski, *Nanomateriały węglowe*, *Elektronika* 3 (2004) 75–79.
- [112] M.H. Ali, R.I. Rubel, A comparative review of Mg/CNTs and Al/CNTs composite to explore the prospect of bimetallic Mg–Al/CNTs composites, *AIMS Mater. Sci.* 7 (2020) 217–243. <https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2020.3.217>.
- [113] Y.M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, M.A. Atieh, A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11050822>.
- [114] F.M. (Eds. ). Bergmann, C. P., & Machado, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Cham: Springer International Publishing, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1>.
- [115] W. Stawiński, K. Wal, K. Startek, Use of Nanomaterials for Heavy Metal Remediation, in: Inamuddin, M.I. Ahamed, E. Lichtfouse, T. Altalhi (Eds.), *Remediat. Heavy Met. Environ. Chem. a Sustain. World*, Springer, 2021: pp. 225–265. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_9).
- [116] C.M. Hussain, C. Saridara, S. Mitra, Modifying the sorption properties of multi-walled carbon nanotubes via covalent functionalization, *Analyst* 134 (2009) 1928–1933. <https://doi.org/10.1039/b823316k>.
- [117] S. Hsu, C. Lu, Modification of single-walled carbon nanotubes for enhancing isopropyl alcohol vapor adsorption from air streams, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2751–2766. <https://doi.org/10.1080/01496390701515060>.
- [118] S. Yang, Z. Zhu, F. Wei, X. Yang, Enhancement of formaldehyde removal by activated carbon fiber via in situ growth of carbon nanotubes, *Build. Environ.* 126 (2017) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2017.09.025>.
- [119] A.E. Burakov, I. V Burakova, E. V Galunin, A.E. Kucherova, New Carbon Nanomaterials for Water Purification from Heavy Metals, in: L.M. Torres-Martinez, O.V. Kharissova, B.I. Kharisov (Eds.), *Handb. Ecomater.*, Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1>.

- [120] O. Suárez-Iglesias, S. Collado, P. Oulego, M. Díaz, Graphene-family nanomaterials in wastewater treatment plants, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 121–135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.022>.
- [121] J.G. Yu, L.Y. Yu, H. Yang, Q. Liu, X.H. Chen, X.Y. Jiang, X.Q. Chen, F.P. Jiao, Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions, *Sci. Total Environ.* 502 (2015) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.077>.
- [122] S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater, *Adv. Colloid Interface Sci.* 204 (2014) 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>.
- [123] S. Kim, C.M. Park, M. Jang, A. Son, N. Her, M. Yu, S. Snyder, D.H. Kim, Y. Yoon, Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review, *Chemosphere* 212 (2018) 1104–1124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.033>.
- [124] J. Wang, B. Chen, Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102>.
- [125] L. Li, L. Fan, M. Sun, H. Qiu, X. Li, H. Duan, C. Luo, Adsorbent for hydroquinone removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 58 (2013) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.058>.
- [126] J.Y. Lim, N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, S. Nizamuddin, M. Khalid, Inamuddin, Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 66 (2018) 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028>.
- [127] A.T. Lawal, Graphene-based nano composites and their applications. A review, *Biosens. Bioelectron.* 141 (2019) 111384. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>.
- [128] A.T. Smith, A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun, Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites, *Nano Mater. Sci.* 1 (2019) 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>.
- [129] C.J. Madadrang, H.Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorring, M.L. Kasner, S. Hou, Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1186–1193.

- <https://doi.org/10.1021/am201645g>.
- [130] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *J. Mol. Liq.* 230 (2017) 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>.
- [131] F. Pendolino, N. Armata, Graphene Oxide in Environmental Remediation Process, in: Springer Briefs Appl. Sci. Technol., Springer International Publishing AG, 2013: pp. 1–52. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9>.
- [132] K. Raidongia, A.T.L. Tan, J. Huang, Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0>.
- [133] R. Hummers, W. S.; Offeman, E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 208 (1957) 1937.
- [134] J. Filip, J. Tkac, Is graphene worth using in biofuel cells?, *Electrochim. Acta* 136 (2014) 340–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.119>.
- [135] J. Park, Y.S. Cho, S.J. Sung, M. Byeon, S.J. Yang, C.R. Park, Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses, *Energy Storage Mater.* 14 (2018) 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.013>.
- [136] V. Kumar, Y.S. Lee, J.W. Shin, K.H. Kim, D. Kukkar, Y. Fai Tsang, Potential applications of graphene-based nanomaterials as adsorbent for removal of volatile organic compounds, *Environ. Int.* 135 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105356>.
- [137] J.M. Kim, J.H. Kim, C.Y. Lee, D.W. Jerng, H.S. Ahn, Toluene and acetaldehyde removal from air on to graphene-based adsorbents with micro-sized pores, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.038>.
- [138] L. Yu, L. Wang, W. Xu, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide, *J. Environ. Sci. (China)* 67 (2018) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.022>.
- [139] G.Q. Liu, M.X. Wan, Z.H. Huang, F.Y. Kang, Preparation of graphene/metal-organic composites and their adsorption performance for benzene and ethanol, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 30 (2015) 566–571. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60205-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60205-0).
- [140] A. Schieweck, Adsorbent media for the sustainable removal of organic air pollutants from museum display cases, *Herit. Sci.* 8 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-0357-8>.
- [141] A. Corma, U. Polite, Zeolites, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier Ltd., 2013: pp.

103–131.

- [142] A.S. Kovo, S.M. Holmes, C.A. Rios, A.J. Otaru, A.S. Abdulkareem, V.C. Eluwa, Synthesis of zeolites from different kaolin deposits worldwide, *Appl. Clay Sci.* 269 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107757>.
- [143] S. Zhang, L. Yao, B. Xu, L. Yang, Z. Dai, W. Jiang, Recent advances in zeolite-based materials for volatile organic compounds adsorption, *Sep. Purif. Technol.* 350 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127742>.
- [144] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects, *Chem. Rev.* 122 (2022) 17647–17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [145] L. Zhou, M. Wang, S. Yang, W. Guo, X. Pu, Y. He, J. Zhu, B. Wang, M. Zheng, S. Liu, Y. Zhang, Facile synthesis of mesoporous ZSM-5 aided by sonication and its application for VOCs capture, *Ultrason. Sonochem.* 88 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106098>.
- [146] Q. Shu, Z. Sun, G. Zhu, C. Wang, H. Li, F. Qi, Q. Zhang, S. Li, Highly efficient synthesis of ZSM-5 zeolite by one-step microwave using desilication solution of coal gasification coarse slag and its application to VOCs adsorption, *Process Saf. Environ. Prot.* 167 (2022) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.08.068>.
- [147] G. Chen, W. Liu, Q. Li, Y. Wang, L. Sun, J. Zhao, J. Dong, S. Xu, X. Yu, M. Wang, W. Li, Z. Wang, Adsorption mechanism and quantum chemical calculation of six aliphatic VOCs on industrial ZSM-5 zeolites, *J. Solid State Chem.* 344 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2025.125181>.
- [148] T. Yin, X. Meng, S. Wang, X. Yao, N. Liu, L. Shi, Study on the adsorption of low-concentration VOCs on zeolite composites based on chemisorption of metal-oxides under dry and wet conditions, *Sep. Purif. Technol.* 280 (2022) 119634. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119634>.
- [149] B. Kim, Y.R. Lee, H.Y. Kim, W.S. Ahn, Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH<sub>2</sub>, *Polyhedron* 154 (2018) 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.08.010>.
- [150] H.N. Abdelhamid, An introductory review on advanced multifunctional materials, *Heliyon* 9 (2023) e18060. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18060>.
- [151] L. Zhu, L. Meng, J. Shi, J. Li, X. Zhang, M. Feng, Metal-organic frameworks / carbon-based materials for environmental remediation : A state-of-the-art mini-review, 232 (2019) 964–977.

- [152] S. Neshati, Z. Hashisho, Adsorption Dynamics of Aromatic and Polar Volatile Organic Compounds on Metal- Organic Frameworks, Microporous Mesoporous Mater. (2025).
- [153] A.O. Ibrahim, K.A. Adegoke, R.O. Adegoke, Y.A. AbdulWahab, V.B. Oyelami, M.O. Adesina, Adsorptive removal of different pollutants using metal-organic framework adsorbents, *J. Mol. Liq.* 333 (2021) 115593. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115593>.
- [154] C. Wang, X. Liu, J.P. Chen, K. Li, Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep16613>.
- [155] K. Vellingiri, P. Kumar, A. Deep, K.H. Kim, Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 1116–1126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.012>.
- [156] D. Wang, G. Wu, Y. Zhao, L. Cui, C.H. Shin, M.H. Ryu, J. Cai, Study on the copper(II)-doped MIL-101(Cr) and its performance in VOCs adsorption, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 28109–28119. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2849-6>.
- [157] X. Zhang, Y. Yang, L. Song, J. Chen, Y. Yang, Y. Wang, Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 365 (2019) 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.049>.
- [158] A. Sampieri, G. Pérez-Osorio, M.Á. Hernández-Espinosa, I.I. Ruiz-López, M. Ruiz-Reyes, J. Arriola-Morales, R.I. Narváez-Fernández, Sorption of BTEX on a nanoporous composite of SBA-15 and a calcined hydrotalcite, *Nano Converg.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0153-2>.
- [159] T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, Porous organic polymers: A promising platform for efficient photocatalysis, *Mater. Chem. Front.* 4 (2020) 332–353. <https://doi.org/10.1039/c9qm00633h>.
- [160] S. Lu, Q. Liu, R. Han, M. Guo, J. Shi, C. Song, N. Ji, X. Lu, D. Ma, Potential applications of porous organic polymers as adsorbent for the adsorption of volatile organic compounds, *J. Environ. Sci. (China)* 105 (2021) 184–203. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.01.007>.
- [161] S. Wang, L. Zhang, C. Long, A. Li, Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 428

- (2014) 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.055>.
- [162] L. Pan, Q. Chen, J.H. Zhu, J.G. Yu, Y.J. He, B.H. Han, Hypercrosslinked porous polycarbazoles via one-step oxidative coupling reaction and Friedel-Crafts alkylation, *Polym. Chem.* 6 (2015) 2478–2487. <https://doi.org/10.1039/c4py01797h>.
- [163] Y. Cao, X. Fei, X. Wu, H. Wang, Z. Wu, Adsorption characteristics of dichloromethane-ethyl acetate/toluene vapor on a hypercrosslinked polystyrene adsorbent, *RSC Adv.* 13 (2023) 15165–15173. <https://doi.org/10.1039/d3ra01754k>.
- [164] M. Borkowska, K. Smulikowski, *Minerały skałotwórcze*, Wydawnictwa geologiczne, Warszawa, 1973.
- [165] J.M. Huggett, Clay Minerals, in: R.C. Selley, L. Robin, M. Cocks, I.R. Plimer (Eds.), *Encycl. Geol.*, 2nd ed., Elsevier Inc., 2005: pp. 358–365. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00273-2>.
- [166] S.M. Auerbach, Carrado, K.A., P.K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [167] K. Wal, P. Rutkowski, W. Stawiński, Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase, *Appl. Clay Sci.* 215 (2021) 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>.
- [168] M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng, Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Dev. Clay Sci.*, 2013: pp. 21–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.
- [169] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: Clays, clay minerals, and clay science, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>.
- [170] A. Bolewski, *Mineralogia szczegółowa*. Wydanie III, Wydawnictwa geologiczne, 1982.
- [171] I. Janica, S. Del Buffa, A. Mikołajczak, M. Eredia, D. Pakulski, A. Ciesielski, P. Samorì, Thermal insulation with 2D materials: Liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets, *Nanoscale* 10 (2018) 23182–23190. <https://doi.org/10.1039/c8nr08364a>.
- [172] J. Zhu, P. Zhang, Y. Wang, K. Wen, X. Su, R. Zhu, H. He, Y. Xi, Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors, *Appl. Clay Sci.* 159 (2018) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.019>.
- [173] W. Sun, J. Li, H. Li, B. Jin, Z. Li, T. Zhang, X. Zhu, Mechanistic insights into ball milling enhanced montmorillonite modification with tetramethylammonium for adsorption of gaseous toluene, *Chemosphere* 296 (2022).

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133962>.
- [174] W. Sun, T. Zhang, J. Li, X. Zhu, Enhanced gaseous acetone adsorption on montmorillonite by ball milling generated Si–OH and interlayer under synergistic modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and tetramethylammonium bromide, *Chemosphere* 321 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138114>.
- [175] L. Deng, P. Yuan, D. Liu, F. Annabi-Bergaya, J. Zhou, F. Chen, Z. Liu, Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.035>.
- [176] L. Deng, P. Yuan, D. Liu, P. Du, J. Zhou, Y. Wei, Y. Song, Y. Liu, Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite, *Appl. Clay Sci.* 181 (2019) 105240. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105240>.
- [177] W. Stawiński, O. Freitas, L. Chmielarz, A. Węgrzyn, K. Komędera, A. Błachowski, S. Figueiredo, The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs, *Chemosphere* 153 (2016) 115–129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.004>.
- [178] A. Sari, M. Tüzen, Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite, *Microporous Mesoporous Mater.* 170 (2013) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.004>.
- [179] T. A. Saleh, A. Sari, M. Tuzen, Chitosan-modified vermiculite for As(III) adsorption from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 937–945. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.060>.
- [180] C. Gao, J. Feng, W. Mo, W. Guo, S. Ma, X. Su, J. Yang, D. Wang, W. Sun, H. Jia, A. He, Experimental testing and mechanism investigation of amine-functionalized layered vermiculite for CO<sub>2</sub> capture, *Sep. Purif. Technol.* 348 (2024) 127756. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127756>.
- [181] X. Li, R. Li, K. Peng, L. Fu, K. Zhao, H. Li, J. Peng, L. Wang, Interlayer functionalization of vermiculite derived silica with hierarchical layered porous structure for stable CO<sub>2</sub> adsorption, *Chem. Eng. J.* 435 (2022) 134875. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134875>.
- [182] X. Li, R. Li, K. Peng, K. Zhao, M. Bai, H. Li, W. Gao, Z. Gong, Amine-impregnated porous carbon–silica sheets derived from vermiculite with superior adsorption capability and cyclic stability for CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.* 464 (2023).

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142662>.
- [183] J. V. Veselovskaya, M.M. Tokarev, Y.I. Aristov, Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation. 1. Barium chloride in various matrices, *Appl. Therm. Eng.* 30 (2010) 584–589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.11.001>.
- [184] A.D. Grekova, J. V Veselovskaya, M.M. Tokarev, L.G. Gordeeva, Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 5. Designing the composite adsorbent for ice makers, *Appl. Therm. Eng.* 37 (2012) 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.005>.
- [185] A.D. Grekova, J. V. Veselovskaya, M.M. Tokarev, T.A. Krieger, A.N. Shmakov, L.G. Gordeeva, Ammonia sorption on the composites “(BaCl<sub>2</sub>+BaBr<sub>2</sub>) inside vermiculite pores,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.025>.
- [186] J. Choma, B. Szczeńśniak, A. Kapusta, M. Jaroniec, A concise review on porous adsorbents for benzene and other volatile organic compounds, *Molecules* 29 (2024).
- [187] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, D. Lin, Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape, *J. Hazard. Mater.* 195 (2011) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.020>.
- [188] H. Wang, M. Jahandar Lashaki, M. Fayaz, Z. Hashisho, J.H. Philips, J.E. Anderson, M. Nichols, Adsorption and desorption of mixtures of organic vapors on beaded activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 8341–8350. <https://doi.org/10.1021/es3013062>.
- [189] R.R. Gil, B. Ruiz, M.S. Lozano, M.J. Martin, E. Fuente, VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 80–88.
- [190] K.J. Kim, H.G. Ahn, The Effect of Pore Structure of Zeolite on the Adsorption of VOCs and Their Desorption Properties by Microwave Heating, *Microporous Mesoporous Mater.* 152 (2012) 78–83.
- [191] H. Mao, R. Huang, Z. Hashisho, S. Wang, H. Chen, H. Wang, D. Zhou, Adsorption of toluene and acetone vapors on microwave-prepared activated carbon from agricultural residues : isotherms , kinetics , *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 3359–3371. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2217-9>.
- [192] H. Liu, B. Xu, K. Wei, Y. Yu, C. Long, Adsorption of low-concentration VOCs on various adsorbents: Correlating partition coefficient with surface energy of adsorbent,

- Sci. Total Environ. 733 (2020) 139376.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139376>.
- [193] Y. Chiang, P. Chiang, C. Huang, Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon, *Carbon* N. Y. 39 (2001) 523–534.  
[https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(02\)85166-9](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(02)85166-9).
- [194] A. Khezerlou, M. Alizadeh-Sani, M. Azizi-Lalabadi, A. Ehsani, Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses, *Microb. Pathog.* 123 (2018) 505–526.  
<https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.08.008>.
- [195] S. Mahira, A. Jain, W. Khan, A.J. Domb, Antimicrobial Materials — An Overview, in: A.J. Domb, K.R. Kunduru, S. Farah (Eds.), *Antimicrob. Mater. Biomed. Appl.*, Royal Society of Chemistry, 2019.
- [196] D. Olmos, J. González-benito, Polymeric materials with antibacterial activity: A review, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–30. <https://doi.org/10.3390/polym13040613>.
- [197] J. Sjollem, S.A.J. Zaat, V. Fontaine, M. Ramstedt, R. Luginbuehl, K. Thevissen, J. Li, H.C. Van Der Mei, J. Henk, In vitro methods for the evaluation of antimicrobial surface designs, *Acta Biomater.* (2018).
- [198] R. Bertani, A. Bartolozzi, A. Pontefisso, M. Quaresimin, M. Zappalorto, Improving the antimicrobial and mechanical properties of epoxy resins via nanomodification: An overview, *Molecules* 26 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.3390/molecules26175426>.
- [199] A.J. Cunliffe, P.D. Askew, I. Stephan, G. Iredale, P. Cosmans, L.M. Simmons, J. Verran, J. Redfern, How do we determine the efficacy of an antibacterial surface? A review of standardised antibacterial material testing methods, *Antibiotics* 10 (2021). <https://doi.org/10.3390/antibiotics10091069>.
- [200] M. Michalska, D. Ralu, P. Noirot, P. Laible, Antimicrobial properties of nanostructured surfaces – demonstrating the need for a standard testing methodology, *Nanoscale* (2021). <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [201] L. Wang, C. Hu, L. Shao, The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future, *Int. J. Nanomedicine* 12 (2017) 1227–1249.  
<https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>.
- [202] M. Resnik, M. Benčina, E. Levičnik, N. Rawat, A. Iglič, I. Junkar, Strategies for improving antimicrobial properties of stainless steel, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma13132944>.
- [203] J.S. Hayes, R.G. Richards, Surfaces to control tissue adhesion for osteosynthesis with

- metal implants : in vitro and in vivo studies to bring solutions to the patient, *Expert Rev. Med. Devices* 7 (2010) 131–142.
- [204] J. Garc, P.M. Singh, V. Breedveld, D.W. Hess, J.A. Champion, Inhibition of Bacterial Adhesion on Nanotextured Stainless Steel 316L by Electrochemical Etching, (2018). <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00544>.
- [205] A. Rodriguez-contreras, D. Guadarrama, S. Flynn, F. Variola, J.D. Wuest, A. Nanci, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Chemical nanocavitation of surfaces to enhance the utility of stainless steel as a medical material, 161 (2018) 677–687.
- [206] A.A. Nastulyavichus, S.I. Kudryashov, I.N. Saraeva, N.A. Smirnov, A.A. Rudenko, E.R. Tolordava, D.A. Zayarny, S.A. Gonchukov, A.A. Ionin, Nanostructured steel for antibacterial applications, *Laser Phys. Lett.* 17 (2020). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab4fe7>.
- [207] X. Zhang, X. Huang, L. Jiang, Ma, Antibacterial Property of Cu Modified Stainless Steel by Plasma Surface Alloying, *J. Iron Adn Steel Res.* 19 (2012) 75–79.
- [208] R. Bryaskova, N. Philipova, V. Bakov, N. Georgiev, Innovative Antibacterial Polymer Coatings, *Appl. Sci.* 15 (2025) 1–20. <https://doi.org/10.3390/app15041780>.
- [209] I. Langmuir, The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [210] H. Freundlich, *Kapillarchemie, Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1909.
- [211] R. Sips, On the structure of a catalyst surface., *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490–495.
- [212] K.S.W. Sing;, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1002/pola.26338>.
- [213] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- [214] W. Stawiński, O. Freitas, L. Chmielarz, A. Węgrzyn, K. Komędera, A. Błachowski, S. Figueiredo, The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs, *Chemosphere* 153 (2016) 115–129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.004>.
- [215] L. Chmielarz, A. Kowalczyk, M. Michalik, B. Dudek, Z. Piwowarska, A. Matusiewicz, Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the

- DeNOx process, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.020>.
- [216] P. Komadel, J. Madejová, *Acid activation of clay minerals*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00013-4>.
- [217] W. Stawiński, A. Węgrzyn, T. Dańko, O. Freitas, S. Figueiredo, L. Chmielarz, Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies, *Chemosphere* 173 (2017) 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.039>.
- [218] S.S.G. Santos, H.R.M. Silva, A.G. de Souza, A.P.M. Alves, E.C. da Silva Filho, M.G. Fonseca, Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid, *Appl. Clay Sci.* 104 (2015) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.008>.
- [219] A. Adewuyi, R.A. Oderinde, Chemically modified vermiculite clay: a means to remove emerging contaminant from polluted water system in developing nation, *Polym. Bull.* 76 (2019) 4967–4989. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2643-0>.
- [220] W. Stawiński, A. Węgrzyn, G. Mordarski, M. Skiba, O. Freitas, S. Figueiredo, Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations, *Appl. Clay Sci.* 161 (2018) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.007>.
- [221] F. Hajizadeh, R. Norouzbeigi, E. Velayi, Organoclays from acid-base activated vermiculites for oil-water mixture separations, *Appl. Clay Sci.* 262 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107600>.
- [222] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 187–195. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00158-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00158-8).
- [223] L. Wang, X. Wang, J. Yin, C. Wang, Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.006>.
- [224] F.S. Hashem, M.S. Amin, S.M.A. El-Gamal, Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> removal, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.042>.
- [225] X. Chen, D. Tong, Z. Fang, Z. Gao, W. Yu, Acid Leaching Vermiculite: A Multi-Functional Solid Catalyst with a Strongly Electrostatic Field and Brønsted Acid for Depolymerization of Cellulose in Water, *Molecules* 27 (2022).

- <https://doi.org/10.3390/molecules27103149>.
- [226] M. Tuchowska, M. Wołowicz, A. Solińska, A. Kościelniak, T. Bajda, Organomodified vermiculite: Preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds, *Minerals* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/min9080483>.
- [227] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1397–1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7).
- [228] P. Komadel, J. Madejova, M. Janek, W.P. Gates, R.J. Kirkpatrick, J.W. Stucki, Dissolution characteristics of hectorite in inorganic acids, *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 228–236. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00086-8).
- [229] H. Zeng, M. Gao, T. Shen, F. Ding, Organo silica nanosheets with gemini surfactants for rapid adsorption of ibuprofen from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 93 (2018) 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.038>.
- [230] D. Li, X. Huang, F. Hao, Y. Lv, H. Chen, S. Wu, W. Xiong, P. Liu, H. Luo, Preparation of organic-inorganic composites with high antibacterial activity based on sepiolite, chitosan and zinc: The study of the active antibacterial sites of chitosan-zinc oxide structure, *Appl. Clay Sci.* 216 (2022) 106325. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106325>.
- [231] D. Li, X. Huang, F. Hao, Y. Lv, H. Chen, S. Wu, W. Xiong, P. Liu, H. Luo, Preparation of organic-inorganic composites with high antibacterial activity based on sepiolite, chitosan and zinc: The study of the active antibacterial sites of chitosan-zinc oxide structure, *Appl. Clay Sci.* 216 (2022) 106325. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106325>.
- [232] S.H.S. Dananjaya, R.S. Kumar, M. Yang, C. Nikapitiya, J. Lee, M. De Zoysa, Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*, *Int. J. Biol. Macromol.* 108 (2018) 1281–1288. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.046>.
- [233] T.V.M. Sreekanth, H.P. Dang, N.Q. Thang, N. Van Cuong, N.T.M. Tho, Synthesis of calcined LDHs materials decorated on ZnO nanorods: enhancing adsorption capacity and antibacterial activity, *Environ. Sci. Adv.* (2025). <https://doi.org/10.1039/d4va00413b>.
- [234] M. Yadollahi, I. Gholamali, H. Namazi, M. Aghazadeh, Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite

- hydrogels, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 136–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.032>.
- [235] N. Tekin, A. Şafaklı, F. Budak, A. Kara, Preparation, characterization, and antibacterial activity of organo-sepiolite/chitosan/silver bionanocomposites, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 0 (2019) 1–8.  
<https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1578620>.
- [236] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto, M. Iguer-ouada, A. Chamayou, H. Balard, R. Calvet, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Characterization of chitosan / montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 516 (2017) 336–344.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.051>.
- [237] D. Li, P. Liu, F. Hao, Y. Lv, W. Xiong, C. Yan, Y. Wu, H. Luo, Preparation and application of silver/chitosan-sepiolite materials with antimicrobial activities and low cytotoxicity, *Int. J. Biol. Macromol.* 210 (2022) 337–349.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.015>.
- [238] H. Moulahoum, F. Ghorbanizamani, S. Sakarya, S. Timur, Application-driven approach for the development of a chitosan-TiO<sub>2</sub>-silver nanocomposite coating for indoor air ventilation systems, *Results in Surfaces and Interfaces* 20 (2025).  
<https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100576>.
- [239] D. Li, X. Gao, X. Huang, P. Liu, W. Xiong, S. Wu, F. Hao, H. Luo, Preparation of organic-inorganic chitosan@silver/sepiolite composites with high synergistic antibacterial activity and stability, *Carbohydr. Polym.* 249 (2020) 116858.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116858>.
- [240] S. Liu, Cooperative adsorption on solid surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 224–238.
- [241] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [242] S. Shimizu, N. Matubayasi, Cooperativity in Sorption Isotherms, *Langmuir* 39 (2023) 13820–13829.
- [243] L. Deng, P. Yuan, D. Liu, F. Annabi-Bergaya, J. Zhou, F. Chen, Z. Liu, Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 184–191.

- <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.035>.
- [244] E. Dan, A.J. McCue, D. Dionisi, C.F. Martín, The role of the activation heating source on the carbon capture performance of two new adsorbents produced from household-mixed-plastic waste, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 89 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102950>.
- [245] D. Downarowicz, T. Aleksandrzak, Adsorption of Propanol Isomer Vapors on Sorbonorit B4 Activated Carbon: Equilibrium and Spectroscopic Studies, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3650–3658. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00583>.
- [246] Q. Zhao, Q. Du, Y. Yang, Z. Zhao, J. Cheng, F. Bi, X. Shi, J. Xu, X. Zhang, Effects of regulator ratio and guest molecule diffusion on VOCs adsorption by defective UiO-67: Experimental and theoretical insights, *Chem. Eng. J.* 433 (2022).
- [247] Y. Kwon, S. Chaudhari, C. Kim, D. Son, J. Park, M. Moon, M. Shon, Y. Park, S. Nam, Ag-exchanged NaY zeolite introduced polyvinyl alcohol/polyacrylic acid mixed matrix membrane for pervaporation separation of water/isopropanol mixture, *RSC Adv.* 8 (2018) 20669–20678. <https://doi.org/10.1039/c8ra03474e>.
- [248] K.J. Kim, C.S. Kang, Y.J. You, M.C. Chung, M.W. Woo, W.J. Jeong, N.C. Park, H.G. Ahn, Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons, *Catal. Today* 111 (2006) 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.030>.
- [249] G. Zhang, M. Feizbakhshan, S. Zheng, Z. Hashisho, Z. Sun, Y. Liu, Effects of properties of minerals adsorbents for the adsorption and desorption of volatile organic compounds (VOC), *Appl. Clay Sci.* 173 (2019) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.022>.
- [250] Y. Meng, L. Lou, Z. Shao, J. Chen, Y. Li, T. Zhang, Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Whey Protein- $\epsilon$ -Polylysine Complexes against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis*, *Foods* 11 (2022). <https://doi.org/10.3390/foods11152311>.
- [251] W.L. Du, S.S. Niu, Y.L. Xu, Z.R. Xu, C.L. Fan, Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 385–389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.039>.
- [252] F. Montagnaro, A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Erto, A. Lancia, M. Balsamo, Post-combustion CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbons with different textural properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 209 (2015) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.037>.

- [253] J.L. Venaruzzo, C. Volzone, M.L. Rueda, J. Ortiga, Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 73–80. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00443-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00443-2).
- [254] N. Horri, E.S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture, *Appl. Clay Sci.* 180 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105195>.
- [255] V. Presser, J. McDonough, S.H. Yeon, Y. Gogotsi, Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066. <https://doi.org/10.1039/c1ee01176f>.

## **8. Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych**

### **Artykuły:**

1. Wal K., Stawiński W., Rutkowski P., „Application of layered materials and their derivatives in adsorption from gaseous phase”, *Applied Clay Science*, Volume 215, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106323>.

### **Zgłoszenie patentowe:**

1. Wal K., Stawiński W., Rutkowski P., Fałtynowicz H., „Materiał hybrydowy przeznaczony do usuwania lotnych związków organicznych z powietrza, sposób otrzymywania tego materiału oraz jego zastosowanie”, nr zgłoszenia: P.453250

### **Wystąpienia konferencyjne:**

1. Wal K., Cybińska J., Rutkowski P., „Wpływ modyfikacji kwasowej na właściwości adsorpcyjne wermikulitu względem dwutlenku węgla”, „Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne, Lublin (Poland), 11-15.05.2025, poster
2. Wal K., Cybińska J., Rutkowski P., „Adsorpcja amoniaku na modyfikowanym kwasowo wermikulicie” „Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne, Lublin (Poland), 11-15.05.2025, poster
3. Wal K., Cybińska J., Rutkowski P., „Adsorption of carbon dioxide on raw and modified vermiculite”, ATAM & MASCA 2024, Symposium on „Advanced Technologies and Materials (ATAM)” and „Materials Science Conference on Advanced Functional Materials (MASCA)” Wrocław (Poland), 05-07.06.2024, poster
4. Wal K., Stawiński W., Rutkowski P., „Effect of Acid Activation of Vermiculite on Its Carbon Dioxide Adsorption Behaviors”, ICCCM 2021: XV. International Conference on Clays and Clay Minerals, Tokyo (Japan), 02-03.12.2021, poster
5. Wal K., Stawiński W., Rutkowski P., „Physicochemical characteristics of multifunctional layered materials”, Prequel Symposium on Advanced Technologies and Materials /PreATAM 2020/, Wrocław, 13-15.10.2020, poster
6. Wal K., Stawiński W., Rutkowski P., „Multifunctional versatile 2D layered materials and changes in their physicochemical properties upon modifications”, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference “PANIC”, Wrocław, 12-14.10.2020, poster

**Prace nie związane z tematyką doktoratu:**

1. Wal K., Stawiński W., Dmochowska A., Rutkowski P., Maleic Anhydride Antimicrobial Polymers. In: Inamuddin, Ahamed M.I., Prasad R. (eds) *Advanced Antimicrobial Materials and Applications. Environmental and Microbial Biotechnology*. Springer, 2021, [https://doi.org/10.1007/978-981-15-7098-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-981-15-7098-8_7)
2. Stawiński W., Wal K. Microbial Degradation of Polymers. In: Inamuddin ., Ahamed M.I., Prasad R. (eds) *Recent Advances in Microbial Degradation. Environmental and Microbial Biotechnology*. Springer, 2021, [https://doi.org/10.1007/978-981-16-0518-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-16-0518-5_2)
3. Stawiński W., Wal K. Adsorption on Alternative Low-Cost Materials-Derived Adsorbents in Water Treatment. In: Inamuddin, Ahamed M.I., Boddula R., and Rangrez T. A. (eds) *Applied Water Science, Volume 2*, John Wiley & Sons Inc, (2021), <https://doi.org/10.1002/9781119725282.ch2>
4. Stawiński, W., Wal, K., Startek, K. „Use of nanomaterials for heavy metal remediation”: In: Inamuddin, Ahamed M.I., Lichtfouse E., Altalhi T. (eds), *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol 70. Springer, Cham., [https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_9)