



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjne i Techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich

mgr inż. Dawid Jakub Kramski

Promotor

prof. dr hab. inż. Jolanta Warchoł

Część badań przedstawionych w niniejszej pracy została zrealizowana w ramach grantu „Arsenic removal from Baltic Sea” finansowanego przez Organizację ds.

Zakazu Broni Chemicznej (OPCW L/ICA/ICB-477/24)

Słowa kluczowe: druk 3D, PLA, modyfikacja chemiczna, sorpcja metali ciężkich

WROCŁAW 2026

Szczególne podziękowania kieruję do mojej żony, Magdaleny, za ogrom miłości, wyrozumiałości i cierpliwości w czasie ostatnich miesięcy. Dzięki jej wsparciu i codziennej pomocy miałem siłę i energię, by dążyć do celu, nawet w najtrudniejszych chwilach.

*Chcę wyrazić najgłębszą wdzięczność mojej Pani Promotor,
Prof. dr hab. inż. Jolancie Warchoń, za nieocenione wsparcie merytoryczne,
olbrzymią cierpliwość oraz inspirujące uwagi, które towarzyszyły mi na każdym
etapie pracy.*

*Wyrażam również wdzięczność prof. Izabeli Michalak, której wiedza, entuzjazm
badawczy i wymagające, ale zawsze konstruktywne podejście były dla mnie bezcenną
pomocą i motywacją.*

*Chciałbym również podziękować moim Przyjaciółom z którymi przecięły się ścieżki
mojej pracy zawodowej: Darii, Izie, Adrianie, za inspirujące długie rozmowy, cenne
wskazówki. Wasza życzliwość i gotowość do pomocy były niesamowitym wsparciem
i uczyniły pracę naukową prawdziwą przyjemnością.*

*Wyrazy uznania składam także Współpracownikom z Katedry Chemii Analitycznej
i Metalurgii Chemicznej: Kierownikowi prof. Pawłowi Pohłowi, prof. Annie
Szymczysze-Madei, prof. Mai Welnie oraz koleżankom z zespołu metalurgii: Kasi,
Idzie, Monice i prof. Agnieszce Sobianowskiej-Turek.*

*Dziękuję Wam za przyjęcie mnie do zespołu, nieustanną motywację oraz za
udostępnienie zaplecza badawczego, pomoc organizacyjną i merytoryczną.*

*Wyrazy podziękowania kieruję też mojej rodzinie i wszystkim bliskim mi osobom
szczególnie rodzicom, dziadkom i przyjaciołom,
również tym bliskim, których dziś już nie ma wśród nas.*

*Dziękuję wszystkim którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do wyboru tej ścieżki
życiowej i wspierali mnie.*

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	- 6 -
WPROWADZENIE	- 8 -
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA	- 11 -
1. WYBRANE METALE CIĘŻKIE W ŚRODOWISKU NATURALNYM	- 11 -
1.1. Chrom	- 11 -
1.2. Arsen	- 13 -
1.3. Żelazo	- 15 -
1.4. Miedź	- 16 -
2. STRUKTURY 3D STOSOWANE DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ	- 18 -
2.1. Strategie druku materiałów 3D	- 18 -
2.1.1. Technologia Binder Jetting	- 18 -
2.1.2. Technologia Material Extrusion	- 19 -
2.1.3. Technologia Material Jetting	- 20 -
2.1.4. Technologia Powder Bed Fusion	- 20 -
2.1.5. Technologia Sheet Lamination	- 20 -
2.1.6. Technologia Vat Photopolymerization	- 21 -
2.1.7. Technologia Directed Energy Deposition	- 21 -
2.2. Materiały wykorzystywane w druku 3D	- 22 -
2.2.1. Metale	- 22 -
2.2.2. Polimery	- 23 -
2.2.3. Materiały kompozytowe	- 23 -
2.2.4. Materiały ceramiczne	- 23 -
2.2.5. Materiały ilaste	- 24 -
2.2.6. Węgle aktywne	- 25 -
2.2.7. Materiały specjalne	- 25 -
2.3. Metody modyfikacji powierzchni wydruku 3D	- 26 -
2.3.1. Trawienie powierzchni	- 26 -
2.3.2. Proces depozycji	- 26 -
2.3.3. Polimeryzacja poprzez samoorganizację polimerów	- 27 -
2.3.4. Szczepienie polimerów na powierzchni	- 27 -
2.4. Wykorzystanie druku 3D w procesach oczyszczania wody	- 28 -
3. PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ	- 30 -
II. Część badawcza	- 31 -
4. CEL I ZAKRES PRACY	- 31 -
5. METODYKA BADAŃ	- 32 -
5.1. Odczynniki i aparatura badawcza	- 32 -
Materiał wykorzystany do badań	- 34 -
5.2. Analizy chemiczne i instrumentalne	- 34 -
5.2.1. Analizy roztworów badawczych	- 34 -
5.2.2. Analiza materiałów sorpcyjnych	- 37 -
5.3. Modyfikacja wydruku z PLA	- 38 -
5.3.1. Przygotowanie materiału do badań	- 38 -

5.3.2.	Modyfikacja metodą hydrolizy zasadowej.....	- 39 -
5.3.3.	Modyfikacja metodą hydrolizy kwasowej z osadzaniem Fe_2O_3	- 40 -
5.4.	<i>Badanie sorpcji jonów metali ciężkich</i>	- 41 -
5.4.1.	Badanie równowagi sorpcji.....	- 41 -
5.4.2.	Badanie kinetyki procesu sorpcji	- 41 -
5.4.3.	Regeneracja i ponowna sorpcja jonów metali.....	- 42 -
5.4.4.	Zastosowanie zmodyfikowanego PLA do usuwania jonów metali ze ścieków przemysłowych i próbek środowiskowych.....	- 43 -
5.5.	<i>Obliczenia modelowe</i>	- 43 -
5.5.1.	Modelowanie równowagi sorpcji.....	- 43 -
5.5.2.	Modelowanie kinetyki sorpcji.....	- 45 -
5.5.3.	Estymacja parametrów równań modelowych	- 46 -
5.5.4.	Schemat badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej	- 48 -
6.	WYNIKI I DISKUSJA	- 49 -
6.1.	<i>Optymalizacja procesu modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej</i>	- 49 -
6.1.1.	Dobór warunków procesu modyfikacji zasadowej	- 49 -
6.1.2.	Rozwinięcie modelu do optymalizacji modyfikacji PLA	- 51 -
6.1.3.	Optymalizacja warunków procesu modyfikacji dwuetapową hydrolizą zasadową	- 54 -
6.1.4.	Analiza FTIR zmodyfikowanego PLA	- 64 -
6.1.5.	Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej	- 66 -
6.2.	<i>Zastosowanie PLA modyfikowanego metoda hydrolizy zasadowej do sorpcji jonów metali ciężkich</i>	- 67 -
6.2.1.	Wpływ rodzaju jonu	- 67 -
6.2.2.	Wpływ odczynu pH.....	- 84 -
6.2.3.	Regeneracji zmodyfikowanego PLA	- 89 -
6.2.4.	Zastosowanie zmodyfikowanego PLA do oczyszczania ścieków przemysłowych	- 90 -
6.2.5.	Podsumowanie efektywności sorpcji jonów metali ciężkich na PLA modyfikowanym metodą hydrolizy zasadowej	- 93 -
6.3.	<i>Optymalizacja procesu modyfikacji PLA metodą hydrolizy kwasowej z osadzaniem Fe_2O_3</i>	- 96 -
6.3.1.	Rozwinięcie modelu do optymalizacji	- 96 -
6.3.2.	Optymalizacja warunków procesu modyfikacji	- 99 -
6.3.3.	Analiza materiału metodą ED-XRF	- 104 -
6.3.4.	Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej	- 106 -
6.4.	<i>Zastosowanie PLA po hydrolizie kwasowej oraz osadzeniu Fe_2O_3 do sorpcji metali ciężkich na PLA</i>	- 107 -
6.4.1.	Wpływ rodzaju jonu	- 107 -
6.4.2.	Podsumowanie sorpcji jonów metali ciężkich na PLA modyfikowanego metodą hydrolizy kwasowej z osadzeniem tlenku żelaza	- 118 -
7.	WNIOSKI	- 121 -
8.	PROPOZYCJA DALSZYCH BADAŃ	- 123 -
III.	Bibliografia	- 124 -

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Skrót	Nazwa
ANOVA	Analiza wariancji
ATR-FTIR	Spektroskopia w podczerwieniu z transformacją Furiera z osłabionym całkowitym odbiciem
CCD	Centralny plan kompozytowy
ED-XRF	Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i> (pol. Technika osadzania warstwowego)
ICP-OES	Spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
ME	<i>Material extrusion</i> (pol. Wyłaczanie materiału)
MSE	Błąd średni
PLA	Polimer kwasu mlekowego (polilaktyd)
RSM	Metodologia powierzchni odpowiedzi
R ²	Współczynnik determinacji
TF	Test Fishera
tStat	Wartość statystyki t
UV-Vis	Spektroskopia w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu
σ	Aproksymacja odchylenia standardowego

Oznaczenie	Nazwa	Jednostka
C_e	stężenie równowagowe w fazie ciekłej	mg/ dm ³
C_{in}	stężenie początkowe w fazie ciekłej	mg/ dm ³
C_t	stężenie w fazie ciekłej po czasie kontaktu t	mg/ dm ³
K	stała równowagi sorpcji	dm ³ /mg
k	stała szybkości reakcji sorpcji	g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹
m	masa sorbentu	g
n	współczynniki heterogeniczności	-
t	czas kontaktu	h
V	objętość roztworu	dm ³
q_e	stężenie równowagowe w fazie stałej	mg/g
q_m	maksymalna pojemność sorpcyjna	mg/g
α	początkowa szybkość adsorpcji	g min ² /mg
β	współczynnik desorpcji	mg/(g·min)

WPROWADZENIE

Metale ciężkie ze względu na toksyczność, trwałość oraz zdolność do bioakumulacji stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego (1). Szczególnie niebezpieczne są te metale, których obecność nawet w ilościach śladowych przyczynia się bezpośrednio do zagrożenia zdrowia ludzkiego. Według szacunków Światowej Organizacji Zdrowia ekspozycja na zanieczyszczenia metalami ciężkimi takimi jak arsen, kadm, ołów, miedź, chrom, żelazo jest odpowiedzialna za około 9 milionów przedwczesnych zgonów na świecie, co stanowi 16% globalnych zgonów (2,3). Szacuje się, że wyniku działań antropogenicznych pod koniec XX wieku roczny globalny dopływ kadmu do oceanów szacował się na poziomie 6000 ton, natomiast ołowiu 350000 ton, co w krytyczny sposób wpłynęło na ekosystem wodny (4).

Obecność metali ciężkich w środowisku naturalnym może być efektem procesów geochemicznych, erozji, wietrzenie skały, procesami wulkanicznymi, jednak w głównej mierze ich pochodzenie jest antropogeniczne i związane z przemysłem hutniczym i metalurgicznym, transportowym. Według raportu Europejskiej Agencji Środowiskowej z 2019 roku, Polska należy do niechlubnych liderów emisji metali ciężkich do środowiska naturalnego (5). Usunięcie takich metali jak arsen w postaci As(III) i As(V), chrom w postaci Cr(III) i jego kancerogennej formy Cr(VI), miedź Cu(II), czy żelaza Fe(III) z wód naturalnych stanowi jedno z najważniejszych wyzwań współczesnej inżynierii. Klasyczne metody uzdatniania ścieków to przede wszystkim strącanie trudno rozpuszczalnych związków metali, a także koagulacja, sorpcja i procesy membranowe (nanofiltracja, elektrodializa i odwrócona osmoza) (6–8). O wyborze danego procesu decydują względy ekonomiczne oraz stężenie i postać, w jakiej metale występują w roztworze. Stosowanie konwencjonalnych metod wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych oraz procesowych, w tym, szczególnie energetycznych często niewspółmiernych do uzyskanej efektywności (9). Procesy koagulacji i flokulacji generują znaczne ilości odpadów w postaci trudnych do zagospodarowania osadów ściekowych. Strącanie chemiczne prowadzi do powstawania toksycznych produktów ubocznych do których zaliczamy między innymi siarkowodor czy koloidalne siarczki (9). Adsorpcja pomimo niskich kosztów procesowych wymaga wstępnej aktywacji/modyfikacji sorbentów

i nie zawsze pozwala na spełnienie wymagań normatywnych jakości wody. Techniki membranowe mimo, iż oferują wysoką i skuteczną separację zanieczyszczeń, wymagają ciągłej kontroli procesu, wymiany zużytych membran oraz zagospodarowania wyprodukowanego koncentratu (10).

Rozwój technik druku 3D stanowi kamień milowy w kierunku rozwoju zrównoważonych i nowoczesnych technologii w sektorze inżynierii chemicznej, materiałowej i środowiskowej. Otwiera możliwość projektowania i wytwarzania zaawansowanych materiałów i modułów separacyjnych o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych, geometrii czy porowatości, pozwalając na miniaturyzację, skalowanie oraz integrację rozwiązań inżynierskich stosowanych w procesach oczyszczania wody. Zastosowanie technik druku 3D do produkcji reaktorów przepływowych, kolumn chromatograficznych lub jonowymiennych z użyciem materiału aktywnego otwiera nowy poziom kontroli, np. przepływu roztworów. Gdyby konwencjonalne kolumny wypełnione materiałem sorpcyjnym zostały zastąpione kolumną, w której nadrukowany jest również adsorbent, można by całkowicie uniknąć takich praktycznych problemów jak niedokładne upakowanie adsorbentu i nierównomierny przepływ roztworu przez kolumnę adsorpcyjną. Jako filamenty druku 3D wykorzystuje się szereg materiałów takich jak polimery, ceramikę, kompozyty oraz proszki metaliczne (11–15). Pośród strategii modyfikacji już wydrukowanych materiałów wyróżnia się procesy polegające na trawieniu powierzchni, polerowaniu, osadzaniu grup funkcyjnych metodami chemicznymi i fizycznymi, które pozwalają na celowaną modyfikację powierzchni pod konkretne zastosowania materiału (16,17).

Niniejsza praca koncentruje się na opracowaniu strategii modyfikacji powierzchni struktur drukowanych 3D z PLA celem uzyskania sorbentu, który efektywnie będzie usuwał metale ciężkie z roztworów wodnych. Do badań wybrano polilaktyd (PLA), alifatyczny polimer o prostej budowie chemicznej, ze względu na jego biodegradowalność, dostępność, niskie koszty produkcji łatwość przetwarzania w procesie wydruku 3D oraz możliwość funkcjonalizacji powierzchni. Badania rozpoczęto od modyfikacji powierzchni PLA. Pierwsza metoda modyfikacji polegała na dwuetapowej hydrolizie z wykorzystaniem wodorotlenku sodu oraz roztworu amoniaku, w celu zaszczerpienia grup karboksylowych odpowiedzialnych za wiązanie kationów metali. Druga metoda modyfikacji opierała się na hydrolizie kwaśnej

z wykorzystaniem kwasu solnego po której na powierzchni materiału osadzono tlenek żelaza (III) w celu umożliwienia wiązania anionowych form jonów metali. Do optymalizacji procesu modyfikacji posłużono się czteroczynnikowym planem eksperymentu uwzględniając jako zmienne czas hydrolizy, stężenie kwasu, liczbę cykli osadzania oraz temperaturę suszenia materiału.

Zmodyfikowane wydruki 3D z PLA były następnie badane w aspekcie ich zdolności do sorpcji kationów Cr(III), Cu(II), Fe(III) oraz oksyanionów As(III), As(V). Badania eksperymentalne wsparto obliczeniami modelowymi równowagi i kinetyki procesu z wykorzystaniem modeli empirycznych. Dokonano również analizy powierzchni sorpcyjnej PLA przed i po modyfikacji oraz przed i po sorpcji jonów metali. Kolejnym etapem badań była desorpcja jonów metali Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) oraz zbadanie możliwości wielokrotnego wykorzystania materiału PLA do sorpcji jonów metali.

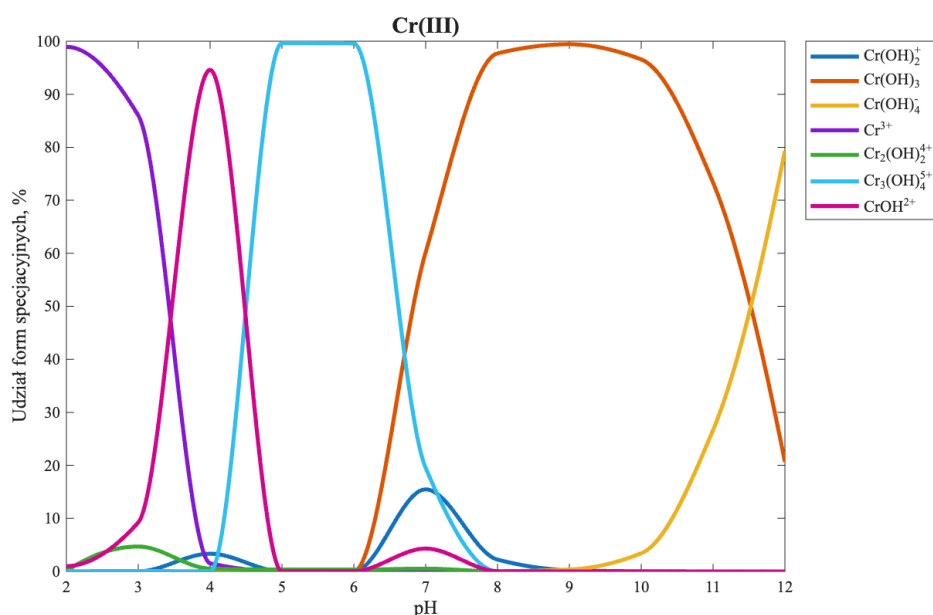
Modyfikowany PLA, dla którego uzyskano największą maksymalną pojemność sorpcyjną, użyto do testów oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych zawierających Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Ti, Zn, Zr oraz próbki środowiskowej pochodzącej z wody wypływającej z zamkniętej sztolni arsenowej na terenie Dolnego Śląska zawierającej Al, As, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Si, Zn. Badania te pozwoliły na ocenę wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność sorpcji.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Wybrane metale ciężkie w środowisku naturalnym

1.1. Chrom

Chrom występuje w środowisku głównie w dwóch stabilnych stanach utlenienia jako Cr(III) oraz Cr(VI), przy czym każdy ze stanów utlenienia posiada różne formy specjacyjne, a ich udział zależny jest od pH środowiska. Na Rysunku 1. przedstawiono zmiany udziału poszczególnych form specjacyjnych w funkcji zmiany pH roztworu wodnego. Dane do wykresu uzyskano z programu MINTEQ, przeprowadzając obliczenia dla $C_{in} = 500 \text{ mg/dm}^3$.



Rysunek 1. Wykres specjacji Chromu (III).

W środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 3$) dominuje podstawowa forma kationu Cr^{3+} , w tym zakresie hydroliza kationu chromu (III) jest ograniczona poprzez wysokie stężenie protonów w roztworze. Wraz ze wzrostem pH zachodzi stopniowa hydroliza prowadząca do powstawania form hydroksylowych. Jako pierwsza, w zakresie pH 2-3 pojawia się forma kationowa CrOH^{2+} w wyniku oderwania jednego protonu od cząsteczki wody. W miarę wzrostu pH proces hydrolizy postępuje i wzrasta udział form polinuklearynych takich jak $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Przy pH 5 – 6 obserwuje się maksymalny udział formy $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, w tym zakresie rozpoczyna się proces kondensacji i wytrącania amorficznego wodorotlenku chromu (III). W środowisku zasadowym

(pH>9) obecność jonów hydroksylowych sprzyja kompleksowaniu anionowemu i przejściu chromu (III) do formy rozpuszczonej w wyniku czego powstaje anionowy hydrokompleks $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.

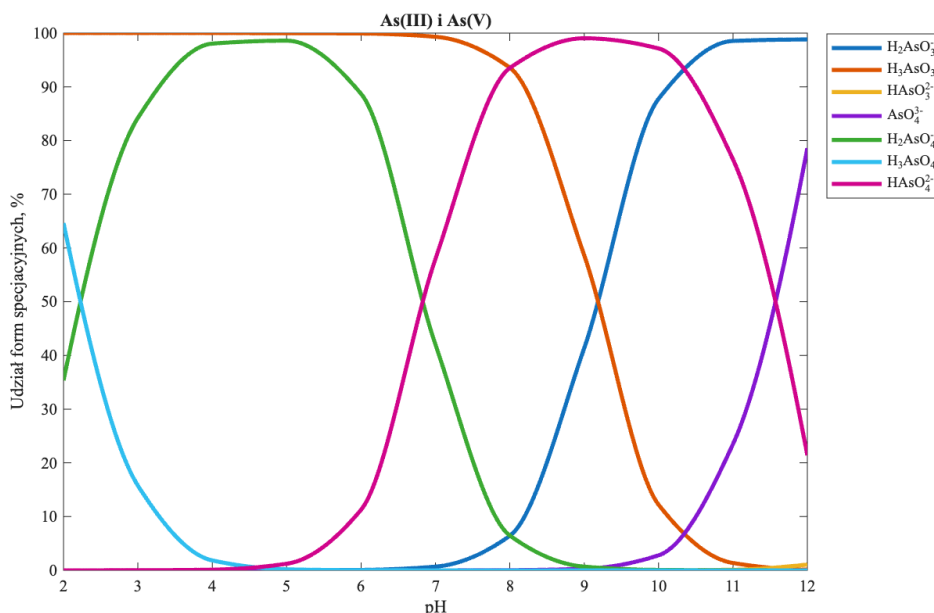
Chrom (III) występuje w środowisku jako naturalny składnik skorupy ziemskiej, a jego obecność w ekosystemach wodnych glebie i atmosferze wynika zarówno z procesów naturalnych jak i działalności człowieka. Jako najistotniejsze naturalne źródło emisji Cr(III) do środowiska podaje się procesy wietrzenia skał zasadowych, z których Cr(III) uwalniany jest do wód i gleb (18,19). W środowisku wodnym Cr(III) często współwystępuje z żelazem oraz manganem przejawiając zdolności do akumulacji w osadach dennych rzek, jezior czy zbiorników retencyjnych na drodze adsorpcji na minerałach i materii organicznej. Zawartość chromu (III). W glebach naturalnych szacuje się w przedziale 10 – 150 mg/kg, gdzie wyższe wartości spotykane są w glebach zasadowych oraz w sąsiedztwie występowania magnetytu lub chromitu. Antropogeniczna emisja chromu (III) do środowiska powiązana jest z przemysłem metalurgicznym, garbarskim, galwanizacyjnym, produkcją pigmentów czy spalaniem węgla i odpadów. Cr(VI) może ulegać redukcji do Cr(III) w procesach oczyszczania ścieków, lub też w warunkach naturalnych w obecności materii organicznej i środowiska beztlenowego. Cr(III) wprowadzany do środowiska jest również w wyniku nawożenia nawozami mineralnymi (19–21).

Światowa Organizacja Zdrowia jako toksyczny klasyfikuje głównie chrom występujący na VI stopniu utlenienia, wykazując, że długotrwała ekspozycja może zwiększać ryzyko występowania nowotworów żołądka i układu oddechowego (21). Toksyczne działanie chromu (III) było długo uznawane za znikome w porównaniu z chromem (VI), jednak współczesne badania ujawniają bardzo złożony obraz wpływu chromu (III) na organizm człowieka. Głównym mechanizmem toksyczności Cr(III) jest jego zdolność do generowania reaktywnych form tlenu w obecności nadtlenu wodoru, co może prowadzić do oksydacyjnego uszkodzenia DNA. Badania wykazują, że Cr(III) może reagować z H_2O_2 tworząc pośrednie reaktywne formy Cr(IV) i Cr(V), które bezpośrednio uszkadzają materiał genetyczny (22–24). Najnowsze badania wykazują, że nano- i mikrocząstki Cr(III) mogą wykazywać cytotoksyczność porównywalną do Cr(VI) poprzez bezpośrednie uszkodzanie błon komórkowych i organelli, zaburzając aktywność mitochondrialną, integralność jądra komórkowego oraz nasilając stres oksydacyjny (22,25). Bioabsorpcja Cr(III) w przewodzie

pokarmowym człowieka jest ograniczona jednak badania wskazują, że część chromu (III) może ulegać konwersji do sześciowartościowej formy chromu, szczególnie w warunkach środowiska alkalicznego i obecności czynników utleniających. Przeprowadzone badania wykazują, że pomimo znacznie niższej absorpcji Cr(III) względem Cr(VI) długotrwała ekspozycja prowadzi do akumulacji chromu w tkankach nerek, wątroby czy płuc. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności nie ustanowił bezpiecznych poziomów dla spożycia Cr(III) ze względu na brak wystarczającej ilości danych dotyczących jego metabolizmu i toksyczności. Niemniej jednak badania nad biodostępnością Cr(III) z suplementów diety wskazują dużo wyższe wartości niż dla Cr(III) pochodzącego z naturalnych źródeł pożywienia, w wyniku czego wzrasta ryzyko przekroczenia bezpiecznych dawek (26).

1.2. Arsen

Arsen występuje w środowisku wodnym na dwóch stopniach utlenienia: jako As(III) i As(V), których dystrybucja zależy od potencjału redoks oraz pH środowiska. Na Rysunku 2. Przedstawiono wykresy specjacyjne dla obu stanów utlenienia w zakresie pH 2-12. Dane do wykresu uzyskano z programu MINTEQ, przeprowadzając obliczenia dla $C_{in} = 500 \text{ mg/dm}^3$



Rysunek 2. Wykres specjacji Arsenu (III) i Arsenu (V).

W środowisku silnie kwaśnym ($pH < 3$) As(III) występuje w formie H_3AsO_3 , która nie ulega dysocjacji i pozostaje obojętna aż do $pH \sim 7$. As(V) jako H_3AsO_4

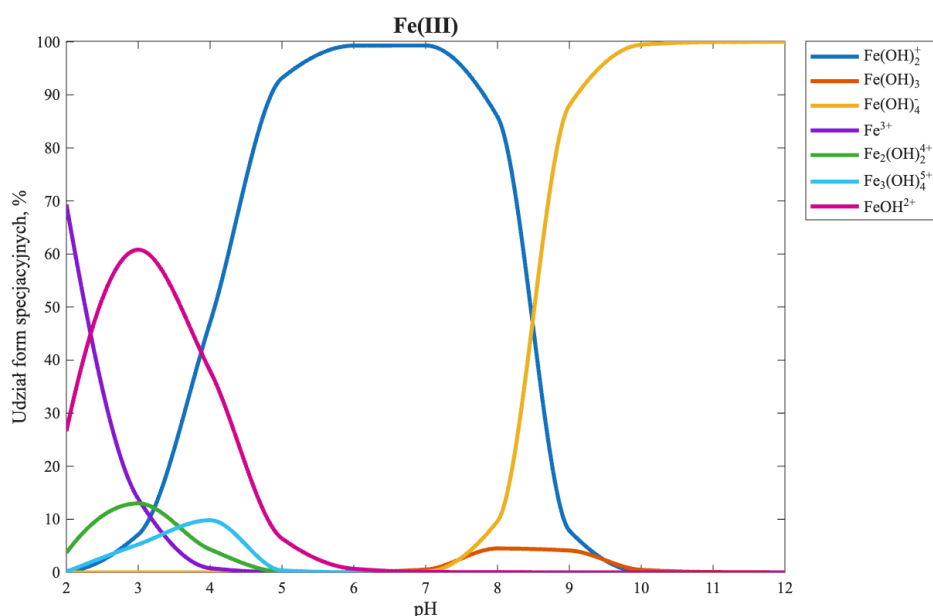
wykazuje ograniczoną dysocjację w silnie kwasowym środowisku. Przy wzroście odczynu $\text{pH} \sim 9$ dochodzi do dysocjacji i w przypadku As(III) pojawia się forma H_2AsO_3^- , natomiast w przypadku As(V) pojawia się forma H_2AsO_4^- przechodząca następnie do formy HAsO_4^{2-} . Przy $\text{pH} \sim 10$ zaczyna powstawać anion AsO_4^{3-} i dominować wraz z dalszym wzrostem pH . Z wykresu specyjacyjnego wynika, że formy As(III) charakteryzują się znacznie mniejszym stopniem jonizacji w porównaniu z As(V). Przekłada się to na mobilność i reaktywność chemiczną form arsenu.

Arsen jest uznawany za silnie toksyczny pierwiastek, a jego forma As(III) charakteryzuje się wyższą toksycznością i mobilnością względem As(V), co wynika z jego powinowactwa do grup sulfhydrylowych występujących w białkach (27,28). Światowa Organizacja Zdrowia w wytycznych ustaliła dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej na poziomie $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, jednak szacuje się, że około 200 milionów ludzi na świecie jest narażonych na wyższe stężenia arsenu (27,29,30). Długotrwała ekspozycja na arsen prowadzi do arsenozy, zespołu objawów obejmujących zmiany skórne oraz nowotwory skóry, pęcherza moczowego, płuc i nerek. Przy stężeniu arsenu $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ryzyko wystąpienia raka płuc szacunkowo wzrasta o 20%, a narażenie na arsen w okresie ciąży może prowadzić do zaburzeń rozwojowych płodu, zwiększenia ryzyka występowania wad wrodzonych czy też niskiej masy urodzeniowej (27,31,32).

Główne źródła arsenu w środowisku wywodzą się z naturalnych procesów geochemicznych (w szczególności wietrzenia skał zawierających związki arsenu) oraz z działalności antropogenicznej. Największe emisje arsenu notuje się z przemysłu ciężkiego jak górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych, które mogą uwalniać nawet do $1000 \text{ mgAs}/\text{kg}$ odpadów przemysłowych. Historycznie stosowane pestycydy arsenowe doprowadziły do trwałego zanieczyszczenia gleb, a spalanie węgla przyczynia się do emisji na poziomie $1,5\text{--}3,0 \text{ kgAs}/\text{GWh}$ wyprodukowanej energii (33,34). Do terenów skażonych arsenem zalicza się regiony Indii w szczególności regiony delty Gangesu, gdzie ~ 100 milionów ludzi narażonych jest na stężenia arsenu rzędu $\sim 50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Na skażenie arsenem również narażone są regiony krajów takich jak Argentyna, Chile, Meksyk, USA oraz kraje nadbałtyckie. Szacuje się, że po zakończeniu II wojny światowej w Morzu Bałtyckim zatopiono około 50 000 ton broni chemicznej, w której około 30% stanowiła broń chemiczna zawierająca arsen (29,30,33,35–37).

1.3. Żelazo

Żelazo w środowisku występuje głównie na dwóch stopniach utlenienia jako żelazo (II) i żelazo (III), których obecność i wzajemne proporcje są silnie uzależnione od warunków redoks i pH środowiska. Żelazo (II) jest formą lepiej rozpuszczalną, stabilną w środowiskach redukujących, występuje często w postaci rozpuszczonych jonów lub składników mineralnych. Natomiast żelazo (III) dominuje w wodach powierzchniowych i dobrze natlenionej glebie, gdzie ze względu na tendencję do hydrolizy tworzy trudno rozpuszczalne wodorotlenki i tlenki. Na Rysunku 3. przedstawiono wykres zmian udziału form specjacyjnych dla żelaza (III) w funkcji zmiany pH. Dane do wykresu uzyskano z programu MINTEQ, przeprowadzając obliczenia dla $C_{in} = 500 \text{ mg/dm}^3$.



Rysunek 3. Wykres specjacji Żelaza (III).

W środowisku ślinie kwaśnym $\text{pH} \sim 2$ dominuje forma kationowa Fe^{3+} . Wraz ze wzrostem pH rozpoczyna się stopniowa hydroliza, prowadząca do tworzenia pierwszej formy hydroksylowej FeOH^{2+} , przechodzącej następnie do form polinuklearynych $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ oraz $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. W zakresie $\text{pH} \sim 2 - 4$ obie formy współwystępują przy dominującym jonie monohydroksylowym FeOH^{2+} . Wraz ze wzrostem pH nadal dominujący jest jon FeOH^{2+} przechodzący następnie do nierozpuszczalnego wodorotlenku Fe(OH)_3 , który jest stabilny w przedziale $\text{pH} \sim 7 - 10$. W środowisku mocno alkalicznym dochodzi do rozpuszczenia osadu i tworzenia

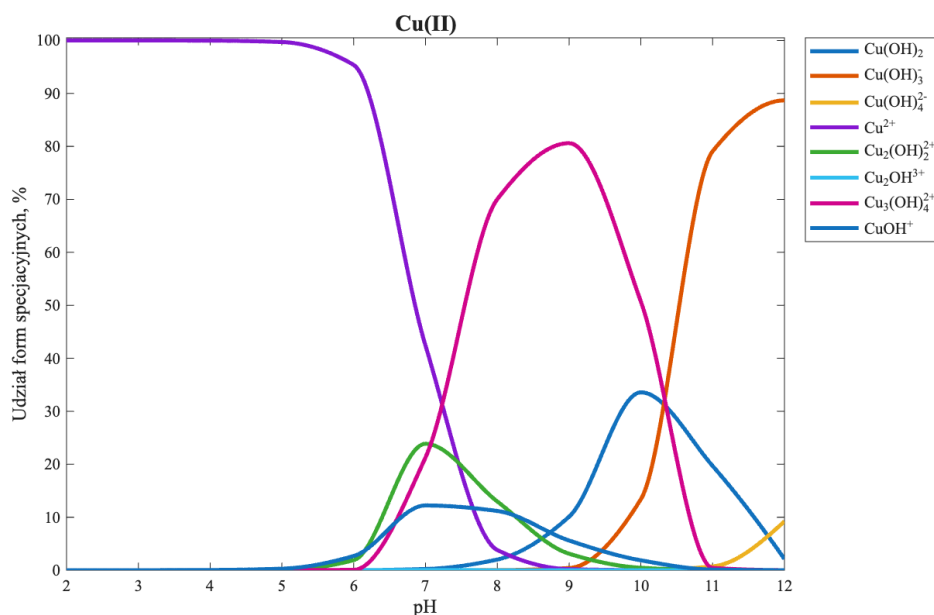
się anionowych kompleksów $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. W typowych warunkach środowiskowych, żelazo występuje w formie nierozpuszczalnego wodorotlenku.

Żelazo jest niezbędnym mikroelementem dla organizmu człowieka, jednak jego nadmiar może wpływać negatywnie prowadząc do hemosyderozy, uszkodzeń wątroby i serca. Wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia ustalają poziom żelaza w wodzie pitnej na poziomie $0,3 \text{ mg/dm}^3$ ze względu na właściwości organoleptyczne wody, jednak stężenia przekraczające poziom $2,0 \text{ mg/dm}^3$ mogą powodować zaburzenia pracy żołądka i jelit (38–42). Badania przeprowadzone w Indiach wykazały, że ponad 55% przebadanych próbek wód podziemnych przekracza normy wskazywane przez Światową Organizację Zdrowia osiągając maksymalne stężenia na poziomie 16 mg/dm^3 . Długotrwała ekspozycja na wysokie stężenia żelaza może prowadzić do występowania stresu oksydacyjnego i w następstwie do uszkodzeń DNA (38,40,42).

Antropogeniczne źródła występowania żelaza w środowisku obejmują przemysł metalurgicznych, górnictwo oraz skutki korozji infrastruktury wodociągowej. Przemysł przetwórstwa żelaza i stali emituje rocznie olbrzymie ilości dwutlenku węgla oraz pyłów zawierających żelazo, działalność górnicza może uwalniać do środowiska wodnego odpady zawierające żelazo na poziomie $0,7 - 50 \text{ mg/dm}^3$, natomiast korozja rur wodociągowych przyczynia się do wtórnego zanieczyszczenia wody pitnej, szczególnie w starszych instalacjach wodno-kanalizacyjnych (42–46). Stężenia żelaza w wodach oceanicznych mieszczą się w zakresie $0,01 - 1,0 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, w wodach powierzchniowy i głębinowych stężenia te wzrastają do poziomów $10 - 1000 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, natomiast w wodach rzecznych wahają się w przedziale $0,01 - 50 \text{ mg/dm}^3$, przy czym wyższe stężenia obserwuje się w regionach intensywnej działalności górniczej. Wody podziemne występujące na terenach geologicznych bogatych w żelazo mogą zawierać $0,1 - 100 \text{ mg/dm}^3$ (38,39).

1.4. Miedź

Miedź występuje w środowisku wodny głównie jako $\text{Cu}(\text{II})$ tworząc różnorodne kompleksy w zależności od wartości pH oraz obecności ligandów organicznych. Na Rysunku 4 przedstawiono udział różnych form specjacyjnych miedzi (II) w funkcji wartości odczynu pH. Dane do wykresu uzyskano z programu MINTEQ, przeprowadzając obliczenia dla $C_{\text{in}} = 500 \text{ mg/dm}^3$



Rysunek 4. Wykres specjacji Miedzi (II).

W środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 5$) dominującą formą jest kation Cu^{2+} . Wraz ze wzrostem pH powyżej wartości 6 rozpoczyna się stopniowa hydroliza kationu Cu^{2+} prowadząca do powstawania pierwszych form hydroksykompleksowych takich jak CuOH^+ i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$. W tym środowisku obserwuje się też powstanie trudnorozpuszczalnego wodorotlenku miedzi (II). W środowisku silnie alkalicznym pojawiają się rozpuszczalne kompleksy anionowe $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ oraz $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Światowa Organizacja Zdrowia ustaliła dopuszczalne stężenia miedzi w wodzie pitnej na poziomie $2,0 \text{ mg/dm}^3$, uznając tę wartość za granicę zapewniającą bezpieczeństwo zdrowotne większości populacji. Pomimo tego dane epidemiologiczne wskazują, że już w przypadku stężeń na poziomie $1,0 - 3,0 \text{ mg/dm}^3$ mogą występować dolegliwości żołądkowo-jelitowe. W jednym z badań zaobserwowano istotny wzrost częstości objawów gastrycznych po spożyciu wody zawierającej $6,0 \text{ mg/dm}^3$. Długotrwała ekspozycja na zwiększone stężenia miedzi może powodować stres oksydacyjny, prowadzić do uszkodzeń wątroby, a także zaburzeń neurologicznych. W przypadku patologicznej akumulacji może prowadzić do rozwoju choroby Wilsona – schorzenia o ciężkim przebiegu klinicznym, które bez leczenia skutkuje zgonem wskutek niewydolności wątroby i ośrodkowego układu nerwowego (47–49).

Do głównych antropogenicznych źródeł emisji miedzi zalicza się odcieki z przemysłu górniczego, hutniczego, elektrycznego, galwanicznego oraz procesy

korozyjne instalacji wodociągowych. Ścieki pochodzące z kopalń mogą zawierać stężenia miedzi w zakresie 10 – 500 mg/dm³, natomiast odpady hutnicze mogą osiągać stężenia 1000 mg/kg. Istotnym źródłem lokalnych emisji są również procesy chemiczne, w tym produkcja pestycydów i fungicydów opartych na miedzi, w wyniku której powstają ścieki zawierająca od 5 do 100 mg/dm³. Istotny udział we wtórnym zanieczyszczaniu wody pitnej ma korozja rur miedzianych, szczególnie w środowisku o niskim odczynie pH, gdzie odnotowuje się stężenia miedzi na poziomie 2 – 20 mg/dm³ (47,48,50–52).

Dystrybucja miedzi w środowisku wodnym jest silnie zróżnicowana. W wodach oceanicznych zawartość miedzi mieści się zazwyczaj w niskim przedziale 0,1 – 0,5 µg/dm³, podczas gdy w wodach lądowych odnotowuje się 10 krotnie wyższe wartości. W rejonach zurbanizowanych, gdzie dominuje przemysł górniczy stężenia wzrastają do poziomu 100 – 1000 µg/dm³. Najwyższe koncentracje miedzi zidentyfikowano w regionach silnej eksploatacji rud miedzi w Chile, Peru, Zambii oraz w strefach przemysłowych Chin i Indii, co wskazuje na dominujący wpływ działalności człowieka na globalny obieg i kumulację miedzi w środowisku naturalnym (47,48,50–53).

2. Struktury 3D stosowane do usuwania zanieczyszczeń

2.1. Strategie druku materiałów 3D

Wraz z rozwojem inżynierii materiałowej opracowano liczne technologie druku 3D różniące się zasadą działania i zakresem funkcjonalnym. Zgodnie z normą ASTM F2792-12a (54), technologie druku 3D zostały podzielone na 7 kategorii: *Binder Jetting*, *Directed Energy Deposition*, *Material Extrusion*, *Material Jetting*, *Powder Bed Fusion*, *Sheet Lamination*, *Vat Photopolymerization*. Zastosowanie materiałów uzyskiwanych w każdej z wymienionej technologii druku wykracza poza granice prototypowania, zastępując wytwarzanie gotowych produktów (55).

2.1.1. Technologia Binder Jetting

Technologia binder jetting jest metodą szybkiego prototypowania oraz wytwarzania struktur 3D polegającą na nanoszeniu ciekłego spoiwa na sproszkowany materiał. W metodzie wykorzystuje się chemiczne lepiszcza do łączenia równomiernych warstw proszku w wyniku czego powstają kolejne warstwy wydruku.

Główne zastosowanie materiałów wytworzonych metodą *binder jetting* to wytwarzania modeli odlewniczych oraz produkcja surowych oraz wielkogabarytowych elementów. Metoda charakteryzuje się szerokim spektrum wykorzystywanych materiałów do których zalicz się między innymi, piasek, proszki metaliczne, kompozyty hybrydowe oraz materiały ceramiczne. Zaletami tej techniki jest szybkość wydruku, niskie koszty i możliwość produkcji dużych obiektów (56).

2.1.2. Technologia Material Extrusion

Technologia *material extrusion* (ME) jest szeroko rozpowszechnioną metodą wytwarzania przyrostowego o stosunkowo niskich kosztach eksploatacji, która umożliwia druk z różnorodnych surowców w tym polimerów, żywych komórek, czy też materiałów ilastych (57,58). Proces wydruku polega na ciągłym wyciskaniu materiału z dyszy na platformę roboczą z wykorzystaniem kontrolowanego ciśnienia po czym zachodzi utwardzenie wydruku w wyniku schłodzenia materiału. Do technik ME zalicza się metodę *fused deposition modeling* (FDM), opracowaną w latach 90 XX wieku. W metodzie tej wykorzystuje się termoplastyczny polimer, który wytłaczany jest przez dyszę o niewielkiej średnicy i nanoszony warstwowo od dołu do góry w postaci cienkich ścieżek zgodnie z wcześniej zaplanowaną trajektorią. Aby proces przebiegał w sposób płynny filament musi charakteryzować się odpowiednią lepkością i temperaturą topnienia tak aby zapobiec zatykaniu dyszy (59). Do najczęściej stosowanych polimerów termoplastycznych należą: polimer kwasu mlekowego (PLA), akrylonitrylo-butadien-styren (ABS), polietylen (PE), polipropylen (PP), politereftalan etylenu (PET), politereftalan etylenu domieszkowany glikolem (PETG), nylon, a także materiały o wyższej wydajności takie jak poliwęglan (PC) lub polieteroeteroketon (PEEK). Mimo licznych zalet metoda FDM napotyka na ograniczenia polegające na niewystarczającej wytrzymałości mechanicznej wynikającej z anizotropii struktury charakterystycznej dla procesów warstwowej polimeryzacji, a także rozdzielczość druku która determinowana jest przez średnicę dyszy oraz prędkość drukowania (60,61). Jednak w kontekście zastosowań inżynierskich metoda ta jest powszechnie wykorzystywana do projektowania modułów membranowych, ograniczników przepływu, filtrów mechanicznych znajdując zastosowanie w stabilizacji struktur filtracyjnych i ograniczając zjawisko zanieczyszczania membran (62–67).

2.1.3. Technologia Material Jetting

Technologia *material jetting* polega na selektywnym deponowaniu kropli ciekłego materiału, który natychmiast po naniesieniu jest utwardzany za pomocą promieniowania UV. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie warstwowe struktur 3D z dużą precyzją. Główną zaletą tej technologii jest możliwość uzyskania wysokiej precyzji wydruku oraz bardzo gładkiej powierzchni. Do wydrzyków wykorzystuje się głównie materiały polimerowe, ceramiczne, kompozyty oraz materiały biologiczne (58,68).

2.1.4. Technologia Powder Bed Fusion

Technologia *Powder Bed Fusion* (PBF) to grupa metod wytwarzania przyrostowego do których zalicza się *Electron Beam Melting* (EBM), *Selective Laser Sintering* (SLS) oraz *Selective Heat Sintering* (SHS). Podstawą całej technologii jest selektywne spiekanie lub stapianie warstwy proszku budulcowego z wykorzystaniem wiązki elektronów lub promieni lasera. Pozwala ona wytwarzać struktury 3D z szerokiej gamy surowców głównie metali, ceramiki i polimerów. Najbardziej rozpowszechnioną metodą w tej grupie jest SLS, wykorzystująca laser o dużej mocy do selektywnego spiekania proszków polimerowych (68,69). W procesie tym zarówno komora robocza jak i komora proszkowa są wstępnie ogrzewane do temperatury znajdującej się tuż poniżej punktu topienia materiału, a następnie wiązka lasera selektywnie spieka ze sobą cząstki proszku. Technika ta pozwala na szybkie i precyzyjne wytwarzanie struktur 3D, oferując umiarkowaną rozdzielczość druku oraz umożliwiając uzyskanie elementów o zwiększonej gęstości i poprawionej chropowatości powierzchni (68–70).

2.1.5. Technologia Sheet Lamination

Sheet Lamination jest to technologia oparta na nakładaniu na siebie i łączeniu kolejnych warstw materiału w celu uzyskania wydruku 3D. Do tej technologii zalicza się takie metody jak *Laminated Object Manufactourin* (LOM) i *Ultrasound Additive Manufacturing* (UAM). Metody te pozwalają na wytwarzania elementów o złożonej geometrii, przy krótkim czasie realizacji wydruku, natomiast odpady pozostałe po procesie druku można poddać recyklingowi i ponownie wykorzystać jako materiał budulcowy (58,71).

2.1.6. Technologia Vat Photopolymerization

Technologia *Vat Photopolymerization* jest jedną z najbardziej precyzyjnych metod druku 3D. Polega ona na utwardzaniu światłoczułych polimerów z wykorzystaniem lasera lub źródła światła UV (68,72–74). Proces wydruku polega na umieszczeniu żywicy fotopolimerowej z dodatkiem fotoinicjatora, który pod wpływem promieniowania generuje rodniki inicjujące reakcję sieciowania polimeru (73). Przebieg procesu utwardzania jest ściśle uzależniony od rodzaju fotoinicjatora, obecności dodatkowych barwników lub absorberów UV w utwardzanym materiale. Kluczowymi parametrami są czas ekspozycji, długość fali, moc źródła promieniowania oraz grubość utwardzanej warstwy (59,75). W zależności od mechanizmu utwardzania w technologii tej można wydzieli kilka podkategorii: *Digital Light Processing* (DLP), *stereolithography* (SLA) czy *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP).

W metodzie DLP utwardzanie zachodzi dzięki cyfrowemu projektorowi lub układowi mikroluster, który pozwala na natychmiastową polimeryzację całej warstwy w jednym cyklu. Dzięki temu zwiększa się w sposób znaczący szybkość druku przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej rozdzielczości (76,77). Z kolei w metodzie SLA wiązka lasera UV selektywnie skanuje i utwardza powierzchnię żywicy zgodnie z wcześniej zaprojektowaną trajektorią oferując wysoką rozdzielczość. Najszybszym wariantem jest metoda CLIP wykorzystująca ciekłą warstwę tlenu jako inhibitora polimeryzacji, pozwalając na formowanie obiektu w sposób ciągły. Wydruk metodą CLIP jest nawet 100-krotnie szybszy niż metodami DLP i SLA (78–81).

2.1.7. Technologia Directed Energy Deposition

Technologia *Directed Energy Deposition* (DED) stanowi zaawansowaną metodę wytwarzania stosowaną w procesach naprawy, regeneracji oraz nanoszenia dodatkowych warstw materiału na już istniejące komponenty (58). Proces DED jest zbliżony do metody ME jednak dysza podająca materiał ma możliwość poruszania się w wielu osiach, dzięki czemu możliwe jest swobodne osadzanie materiału na nieregularnej powierzchni o złożonych kształtach. Technologia ta pozwala na osiąganie wysokiego stopnia kontroli nad mikrostrukturą wydruku oraz na wytwarzanie elementów charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi. DED pozwala na wykorzystywanie szerokiej gamy materiałów

(ceramika, polimery, metale, kompozyty) i największe zastosowanie znalazła w wytwarzaniu i regeneracji komponentów metalicznych (58). Wyróżnia się dwie główne metody zaliczane do DED: *Laser Deposition* (LD) oraz *Laser Engineered Net Shaping* (LENS). LD jest dynamicznie rozwijającą się metodą umożliwiającą produkcję nowych części oraz naprawę komponentów o zróżnicowanych wymiarach (od kilku milimetrów do komponentów wielkości kilku metrów). Dzięki skalowalności oraz możliwości integracji kilku funkcji (takich jak: wytwarzanie, naprawa i modyfikacja powierzchni) w jednej metodzie stała się ona bardzo atrakcyjna dla przemysłu lotniczego, petrochemicznego, transportowego oraz gałęzi zajmującej się wytwarzaniem narzędzi. Druga metoda LENS wykorzystuje energię cieplną lasera do miejscowego topienia proszków metalicznych, które po osadzeniu tworzą trwałe połączenie z podłożem. Pozwala ona otrzymywanie komponentów o wysokiej gęstości z bardzo dużą dokładnością, co znajduje zastosowanie w przemyśle lotniczym i energetycznym (58,68,82).

2.2. Materiały wykorzystywane w druku 3D

2.2.1. Metale

Wykorzystanie materiałów metalicznych w technologiach druku 3D zyskało znaczącą uwagę sektora o wysokich wymaganiach w zakresie wytrzymałości wydruku oraz unikatowości właściwości fizycznych. Wykorzystywane w głównej mierze materiały metaliczne znalazły zastosowanie w sektorze lotniczym, motoryzacyjnym, medycynie, bioinżynierii oraz w sektorze obronności. Główną zaletą metali jest ich wysoka odporność mechaniczna, dzięki czemu są stosowane do produkcji implantów, elementów biomedycznych oraz podzespołów lotniczych (83). Do najczęściej wykorzystywanych stopów metali w druku 3D zalicza się stopy aluminium, niklu, kobaltu, stali nierdzewne oraz stopy tytanu (82–87). Stopy kobaltu wykorzystywane są głównie w stomatologii ze względu na ich wysoki stosunek twardości do masy, dobrą sprężystość, dużą odporność na odkształcenia oraz stabilne właściwości mechaniczne w obróbce cieplnej (87). Stopy niklu charakteryzują się odpornością korozyjną oraz zdolnością do pracy w ekstremalnie wysokich temperaturach (sięgających 1200°C) dzięki czemu wydruki z tych stopów znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym (86). Stopy tytanu charakteryzujące się niską gęstością, wysoką plastycznością oraz odpornością na korozję i utlenienie znajdują

zastosowanie zarówno w przemyśle lotniczym jak i w przemyśle biomedycznym (84,85).

2.2.2. Polimery

Materiały polimerowe mają szerokie zastosowanie w technologiach druku 3D od generowania prototypów, aż po tworzenie zaawansowanych funkcjonalnych konstrukcji o złożonej geometrii (88). Wykorzystywane są głównie w metodzie FDM bazującej na osadzaniu kolejnych warstw termoplastycznego filamentu. Do najpowszechniejszych polimerów wykorzystywanych w tej metodzie zalicza się polimer kwasu mlekowego (PLA), akrylonitrylo-butadien-styren (ABS), polipropylen (PP), polietylen (PE), polietylenotereftalan glikolu (PETG) (88), jednak wykorzystywane są również polimery wysokotemperaturowe takie jak politeroeterketon (PEEK) czy polimetakrylan metylu (PMMA) (89). Polimery te ze względu na niską ceną, małą masę właściwą oraz elastyczność w procesach przetwarzania (90) znajdują zastosowanie praktycznie w każdej gałęzi przemysłu (87).

2.2.3. Materiały kompozytowe

Materiały kompozytowe stanowiące rozwinięcie materiałów polimerowych zrewolucjonizowały zaawansowane sektory przemysłowe ze względu na ich małą masę, wysoką wytrzymałość oraz możliwość kształtowania i modyfikacji właściwości materiałów. Do tej grupy zalicza się kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami węglowymi oraz włóknami szklanymi. Polimery z dodatkiem włókien węglowych wykorzystywane są w przemyśle lotniczym ze względu na ich bardzo dobry stosunek wytrzymałości mechanicznej, odporności na korozję do masy gotowych komponentów (91,92). Z kolei materiały z dodatkiem włókna szklanego posiadają wysokie przewodnictwo cieplne oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, co czyni je szczególnie atrakcyjnym komponentem w sektorach przemysłowych (91).

2.2.4. Materiały ceramiczne

Rozwój techniki druku 3D umożliwił wytwarzanie obiektów z materiałów ceramicznych i betonowych, charakteryzujących się zoptymalizowaną mikrostrukturą, eliminacją porów i spękań oraz osiąganiem wysokich właściwości mechanicznych (93). Znajdują one zastosowanie w przemyśle budowlanym, architektonicznym, stomatologicznym oraz lotniczym (93,94). Do kluczowych materiałów ceramicznych

wykorzystywanych w technologiach druku 3D zalicza się tlenek glinu, szkło bioaktywne i tlenek cyrkonu (95–97). Tlenek glinu znajduje zastosowanie jako katalizator, adsorbent, element składowy mikroelektroniki oraz komponent lotniczy, a jego zastosowanie jako materiału do druku pozwala tworzyć złożone elementy charakteryzujące się wysoką gęstością (97,98). Szkła bioaktywne stosowane są głównie w metodzie SLA ze względu na swoją wysoką wytrzymałość mechaniczną po wydruku. Wydruki z tego materiału z powodzeniem znajdują zastosowanie w przemyśle biomedycznym jako implanty kostne (96). Natomiast tlenek cyrkonu znajduje zastosowanie w przemyśle związanym z energetyką jądrową jako komponent rur osłaniających pręty paliwowe. Zastosowanie to wynika z odporności na promieniowanie oraz ze względu na niską podatność materiału na absorpcję neutronów (99).

2.2.5. Materiały ilaste

Minerały ilaste wykorzystywane są jako materiały funkcjonalne w technologii druku 3D, głównie w aplikacjach środowiskowych i biomedycznych. Bentonit i kaolinit pełnią kluczową rolę jako modyfikatory reologiczne w formułowaniu materiału do druku 3D (100–102). Ich zdolność do zapewnienia stabilności i integralności kształtu znajduje zastosowanie w wielkogabarytowych. Badania wskazują, że dodatek nanorurek haloizytowych jako wzmocnienia, nawet w niewielkich ilościach znacząco zwiększa wytrzymałość mechaniczną co poprawia trwałość komponentów. Dodatek bentonitu jako spoiwa w drukowanych 3D zeolitowych monolitach poprawia ich wytrzymałość na ściskanie i zwiększa dokładność druku (103,104). Haloizyt dzięki mikroporowatej strukturze i dużej powierzchni właściwej wykorzystywany jest do druku reaktorów katalitycznych oraz adsorbentów o zoptymalizowanych kanałach przepływu cieczy (103–105). Nanorurki haloizytowe wykorzystywane są jako dodatki do kompozytów polimerowych jako napelniacze, co skutecznie poprawia twardość i wytrzymałość wydruków (101,106,107). Niemniej jednak, ze względu na niejednorodność materiału, proces wydruku wymaga dobrania i ciągłego kontrolowania parametrów w celu zapewnienia dobrej jakości wydruku (100,102,104).

2.2.6. Węgłe aktywne

Węgłe aktywne stanowią grupę materiałów funkcjonalnych o wysokim potencjale aplikacyjnym w technologiach druku 3D, szczególnie w obszarach związanych z oczyszczaniem wody i ścieków. Węgiel aktywny dodawany do filamentów polimerowych pełni rolę modyfikatora sorpcyjnego, zwiększając zdolności materiału do adsorpcji zanieczyszczeń (108,109). Badania prowadzone nad wykorzystaniem dodatków węgla aktywny wykazują, że niewielki dodatek węgla aktywnego istotnie poprawia pojemność sorpcyjną oraz trwałość mechaniczną materiałów drukowanych metodą FDM. W badaniach Balou i wsp. wskazali, że kompozyt PETG wzbogacony węglem aktywnym pochodzącym z biomasy ma wytrzymałość mechaniczną 30% większą niż surowy polimer, a jego pojemność sorpcyjną względem jonów Cu(II) wynosi 90 mg/g (110). Z uwagi na złożoność właściwości reologicznych oraz niejednorodność kompozytów zawierających węgiel aktywny, proces ich druku wymaga doboru parametrów technologicznych. Kluczowe znaczenie ma kontrola temperatury dyszy wynosząca dla tego typu materiałów do 200 do 260 °C oraz temperatura blatu roboczego wynosząca od 60 do 120 °C. Dodatkowym parametrem jest optymalizacja prędkości druku. Odpowiedni dobór i optymalizacja tych parametrów warunkuje jednorodność struktury oraz odpowiednią dystrybucję cząstek węgla aktywnego w matrycy polimerowej. Często materiały kompozytowe zawierające węgiel aktywny wymagają dodatkowej aktywacji po procesie wydruku polegającej na podaniu powierzchni działaniu kwasów, promieniowania UV lub ozonu. Aktywacja ta polepsza właściwości adhezyjne oraz poprawia stabilność funkcjonalną powierzchni (108–111).

2.2.7. Materiały specjalne

Grupa materiałów o specjalnych zastosowaniach i właściwościach obejmuje materiały inteligentne, żywotne tekstylia czy materiały takie jak regolit księżycowy. Klasa materiałów inteligentnych to materiały zdolne do zmian geometrii lub właściwości pod wpływem bodźców zewnętrznych (np: światła, wilgotności, temperatury). Znajdują one zastosowanie w sektorze robotyki miękkiej i często nazywane są materiałami druku 4D. Stanowią je głównie stopy metali z pamięcią kształtu (niklu i tytanu), oraz polimery z pamięcią kształtu (112–114). Dodatkowo wciąż postępujący rozwój druku 3D pozwala na precyzyjne kształtowanie

produktów spożywczych umożliwiając jednocześnie zachowanie wartości i ścisłą kontrolę składu produktu (115). Materiały tekstylne wykorzystywane w druku 3D służą głównie w procesach produkcji biżuterii i odzieży skracając czas realizacji zamówień oraz upraszczając łańcuch dostaw (82).

2.3. Metody modyfikacji powierzchni wydruku 3D

2.3.1. Trawienie powierzchni

Modyfikacja powierzchni poprzez jej trawienie czynnikami chemicznymi lub fizycznymi jest jedną z najpopularniejszych i uniwersalnych metod obróbki materiałów drukowanych 3D. Nadaje powierzchni materiału właściwości funkcjonalnych poprzez wykorzystanie właściwości samego materiału (116,117). Trawienie za pomocą czynników chemicznych polegające na zanurzaniu wydruku w roztworach kwasów lub zasad w sposób prosty modyfikuje strukturę powierzchni. D. Gupta i wsp. wykazali, że materiał wydrukowany z polikaprolaktamu (PLC) poddany trawieniu wodorotlenkiem sodu uzyskał zwiększoną porowatość i chropowatość powierzchni dzięki czemu zwiększyli przyczepność oraz przeżywalność komórek, co znalazło zastosowanie w medycynie (118). Wykorzystanie technik laserowych lub elektronowych pozwala na tworzenie tekstur lub nanowarstw na powierzchni wydruku pozwalają również na wygładzanie niecelowych chropowatości (119,120). H. Rezaei i wsp. poddali działaniu plazmy niskotemperaturowej płytki PLA potwierdzając zmiany grup funkcyjnych na powierzchni materiału dzięki czemu mogli wykorzystać modyfikowany materiał w badaniach nad mikroekstrakcją leków przeciwnowotworowych (121).

2.3.2. Proces depozycji

Proces depozycji polega na nakładaniu na powierzchni wydruku związków organicznych i nieorganicznych celem utworzenia funkcjonalnej warstwy, technika ta uwzględnia zarówno chemiczne modyfikacje powierzchni poprzez nakładanie funkcjonalnych związków chemicznych oraz modyfikację poprzez nanoszenie nanostruktur takich jak nanocząstki, czy nanorurki (116). Pojedyncze procesy depozycji mogą być niewystarczające, aby nadać funkcjonalnych właściwości jednak połączeniu kilku technik nakładania warstw atomowych takich jak: indukowana adsorpcja, powlekanie poprzez zanurzanie powierzchni, powlekanie natryskowe, elektropowlekanie pozostawia otwarte drzwi do możliwości modyfikacji

funkcjonalnej wydruku 3D (122). Brown i wsp. w swojej pracy wykorzystali techniki nakładania warstw atomowych tlenku tytanu na powierzchnię elektrod drukowanych 3D celem wytworzenia fotoanody wykorzystywanych w procesie oksydacji wody (123). Lee i wsp. wykorzystali nakładanie nanocząstek krzemionki na powierzchnię materiału wykonanego z PLA uzyskując materiał o właściwościach hydrofobowych o dużo niższych kosztach uzyskania niż tradycyjnie dostępne materiały posiadające takie właściwości (124).

2.3.3. Polimeryzacja poprzez samoorganizację polimerów

Modyfikacja powierzchni materiałów polimerowych otrzymywany na drodze wytwarzania przyrostowego (druku 3D) poprzez wykorzystanie zdolności samoorganizującej polimerów stała się jedną z obiecujących technik służącą do wytwarzania funkcyjnych powłok polimerowych na powierzchni materiału (125). Strategia ta jest inspirowana właściwościami białek adhezyjnych, które charakteryzują się wysokim przylągnięciem się do wilgotnej powierzchni (125,126). Chen i wsp. w swojej pracy wykorzystali tę strategię do modyfikacji szkieletu 3D wykonanego z tworzywa PLA poprzez zanurzenie go w roztworze dopaminy. W wyniku reakcji oksydacyjnej polimeryzacji uzyskali warstwę powierzchniową polidopaminy do której następnie dołączyli cząsteczki quercytyny. Ten sposób modyfikacji może być stosowany do unieruchamiania na powierzchni związków funkcyjnych takich jak leki, związki bioaktywne czy też nanocząstki (126). Zespół Yanga wykorzystał podobną strategię modyfikacji do pokrycia powierzchni wydruku agregującymi cząstkami sferycznymi powstającymi po rozpuszczeniu lizozymów buforze zawierającym kwas 4-(2-hydroksyetylo)-1-piperazynoetanosulfonowy i tris(2-karboksyetylo)fosfinę. Pozwoliło to na otrzymanie powierzchni zdolnej do tworzenia wiązań koordynacyjnych metal-siarka, wiązań wodorowych oraz oddziaływań elektrostatycznych i hydrofobowych (127). Istnieje również możliwość dalszej modyfikacji powierzchni w celu pokrycia metalowymi. W ten sposób otrzymuje się nanofilm na powierzchni o stabilnej wytrzymałości adhezyjnej (128,129).

2.3.4. Szczepienie polimerów na powierzchni

Metoda *graftingu* stosowana do modyfikacji powierzchni oraz granic fazowych mająca za zadanie nadanie materiałowi unikalnych właściwości do których zaliczamy superhydrofilowość, superhydrofobowość, zmniejszanie lub zwiększanie

właściwości ciernych, modyfikacja oporów hydrodynamicznych, aktywność antybakteryjna lub uczynienie materiału biokompatybilnym. Dzięki tym właściwościom materiał może być wykorzystany w medycynie, bioinżynierii, inżynierii mechanicznej czy inżynierii środowiska (130–134). Metoda szczepienia polimerów na powierzchni materiału polega na indukowanej polimeryzacji na uprzednio aktywowanej powierzchni materiału (135). Jedną z najczęściej stosowanych technik szczepienia jest przyłączanie do powierzchni tzw. „szczotek polimerowych” wykorzystywanych szeroko w inżynierii biomedycznej. Technika ta pozwala na wytwarzanie na powierzchni materiału ogonów polimerowych o kontrolowanym składzie, grubości, gęstości oraz konformacji przestrzennej (135–138). Wadą tej metody modyfikacji jest tworzenie cienkiej warstwy szczotek o grubości od kilku do kilkunastu nanometrów. Z tego powodu prowadzone są badania mające za zadanie międzyfazowe zakotwiczenie szczotek polimerowych wnikać w podłoże a nie jedynie kotwiczonych do powierzchni (139,140). Innym problemem związanym z techniką kotwiczenia polimerów na powierzchni wydruku jest obecnie możliwość uzyskania tylko jednej funkcjonalności materiału (139). Technika ta obecnie stawia wiele wyzwań, jednak rezultaty jej rozwoju mogą być rewolucją w otrzymywaniu materiałów o konkretnie sprecyzowanych właściwościach.

2.4. Wykorzystanie druku 3D w procesach oczyszczania wody

Zastosowanie technologii druku 3D i technik modyfikacji powierzchni materiałów, dające perspektywę wytwarzania tanich, wydajnych oraz wytrzymałych materiałów do usuwania zanieczyszczeń z wody (141,142). Potencjał projektowania i wytwarzania struktur o unikalnej i skomplikowanej architekturze prowadzi do rewolucji w procesach oczyszczania wody i ścieków. Szybki proces produkcyjny, redukcja kosztów oraz uproszczenie etapów technologicznych stanowią kluczowy element przewagi druku 3D nad konwencjonalnymi metodami inżynierii środowiska. Dotychczasowe aplikacje obejmują wykorzystanie druku 3D w wytwarzaniu membran, modułów membranowych, sorbentów i bioprzebieżników znajdując zastosowanie w procesach odsalania wody, separacji emulsji olejowo-wodnych, filtracji, a także usuwania metali ciężkich i związków organicznych (143–148).

W obszarze usuwania jonów metali ciężkich techniki druku 3D pozwalają na projektowanie sorbentów o złożonej geometrii, zwiększonej powierzchni właściwej co koreluje z wysoką wydajnością procesu adsorpcji (145). Materiał sorpcyjny do

usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest drukowany w formie kolumny lub siatki, a roztwór zawierający jony jest przez niego przepuszczany lub materiał jest zanurzany w roztworze. Wychwycone jony metalu można następnie odzyskać poprzez przemycie odpowiednim roztworem, po czym materiał nadaje się do ponownego użycia. W celu zwiększenia selektywności i stabilności materiałów przeprowadza się ich chemiczne i strukturalne modyfikacje, polegające na wprowadzaniu grup funkcyjnych specyficznie wiążących określony jony metaliczne. W pracy Zhang i wsp. autorzy przygotowali struktury wydrukowane 3D, które następnie zmodyfikowali poprzez przyłączenie do powierzchni chitozanu, bogatego w grupy hydroksylowe i aminowe, dzięki czemu ich materiał zyskał właściwości chelatujące. W swoich badaniach nad sorpcją Cu(II) uzyskali maksymalną pojemność sorpcyjną na poziomie 13,7 mg/g (141). Z kolei zespół Ji poddał funkcjonalizacji wydruk z ABS poprzez hydrolizę powierzchni, a następnie osadzenie na niej anionów Keggina, uzyskując skuteczne wiązanie jonów Co(II), Cu(II) oraz Ni(II) (149). Innym przykładem wykorzystania druku 3D w procesach oczyszczania wody jest praca Sun, w której wydruk 3D wykonano z PLA domieszkowanego żelazem, a następnie poddano go procesowi trawienia powierzchni i jej utlenienia, uzyskując tym samym materiał zdolny do katalizowania reakcji Fentona wykorzystywanej w procesach degradacji barwników syntetycznych. Ten sam materiał wykazał również do wiązania Cu(II) i Hg(II) (150).

Istotnym obszarem badawczym jest również wykorzystanie druku 3D w procesach separacji układów olej-woda, w kontekście wzrastającego skażenia odpadami przemysłowymi. Tradycyjnie stosowane porowate membrany produkowane są technikami indukowanej separacji faz i często cechują się niską selektywnością, ograniczoną przepuszczalnością i wysokim zużyciem rozpuszczalników. Druk 3D pozwala na opracowanie membran charakteryzujących się kontrolowaną chropowatością o strukturze mikro/nano-hierarchicznej wykazując właściwości superhydrofobowe i superolejofilowe, które skutecznie wydłużają trwałość eksploatacji układów filtracyjnych. Warto również zaznaczyć, że opracowane trójwymiarowe struktury siatki lub filtra zdolne do usuwania rozlanych olejów stanowią przyjazną dla środowiska alternatywę względem tradycyjnych sorbentów (147).

W procesach odsalania wody druk 3D oferuje przewagę nad tradycyjnymi metodami membranowymi umożliwiając nie tylko formowanie kompletnych systemów membranowych, ale też komponentów zarządzania energetycznego. Umożliwia wytwarzanie precyzyjnych komponentów z dalszym nanoszeniem funkcjonalnych powłok na powierzchnię membran, co pozwala na manipulowanie ich wybiórczą selektywnością (143).

3. Podsumowanie część literaturowej

Technika druku 3D przechodzi obecnie dynamiczny rozwój wspierany dużymi nakładami finansowymi. Intensywność badań oraz bezpośrednie przełożenie do praktycznych zastosowań przyczynia się do transformacji tradycyjnych metod produkcji. Dzięki licznym zaletom takim jak swobodna możliwość projektowania wydruków, ich personalizacji, ograniczanie strat materiałowych w procesie produkcji, szybkość prototypowania i druku, a przede wszystkim możliwość wytwarzania złożonych struktur o wysokiej rozdzielczości, druk 3D staje się alternatywą dla aparatury i oprzyrządowania stosowanych w konwencjonalnych metodach oczyszczania wody i ścieków. Dotyczy to projektowania struktur o pożądanej geometrii i precyzyjnych rozmiarach, różnorodności stosowanych materiałów i niższych kosztów wytwarzania oraz zmniejszenia gabarytów aparatury i instalacji.

Mimo swoich licznych zalet i szybkiego postępu wdrażania druku 3D technika ta napotyka na szereg wyzwań natury technologicznej i materiałowej. Jednym z kluczowych ograniczeń jest rozdzielczość wydruku uzależniona od średnicy dyszy, zastosowanego materiału oraz metody druku. W procesie wydruku mogą powstawać defekty wynikające z nakładania na siebie kolejnych warstw w postaci mikroszczelin czy pusty przestrzeni, które mogą zwiększać powierzchnię właściwą wydruku przy jednoczesnym osłabieniu wytrzymałości mechanicznej i trwałości eksploatacyjnej (151–153).

Najbardziej obiecującym kierunkiem badań jest funkcjonalizacja powierzchni wydrukowanych struktur umożliwiająca modyfikację parametrów takich jak hydrofilowość, selektywność względem konkretnych zanieczyszczeń i ładunek powierzchniowy. Modyfikacje te pozwalają na poprawę zdolności sorpcyjnych, katalitycznych i separacyjnych w procesach oczyszczania wody (154,155). W literaturze tematu brak jednak wystarczających informacji o modyfikacjach

wydruków 3D z materiałów polimerowych w kontekście ich zdolności do sorpcji kationów i anionów metali, w tym badań skupiających się na selektywności i stabilności materiałów w środowiskach o różnej matrycy. Brakuje informacji dotyczących optymalizacji warunków procesów modyfikacji chemicznej wydrukowanych materiałów, szczególnie badań obejmujących wpływ wielu czynników na proces. W literaturze brakuje również informacji dotyczącej modelowania procesów sorpcji zachodzących na materiałach drukowanych 3D i modyfikowanych chemicznie. Wskazane luki ograniczają możliwość wiarygodnej oceny potencjału technologii przy projektowaniu złożonych układów filtracyjnych oraz utrudniają porównanie wyników pomiędzy badaniami. Jednocześnie wskazują na konieczność pogłębienia prac eksperymentalnych obejmujących zarówno opracowanie zoptymalizowanych metod funkcjonalizacji jak i pełnej charakterystyki materiałów. Dopiero takie dane umożliwią rzetelną ocenę potencjału druku 3D w kontekście technologii zdolnej do zastąpienia lub uzupełnienia istniejących rozwiązań wykorzystywanych w procesach uzdatniania wody, a także określą realne ogranicza jak i dalsze kierunki rozwoju.

II. Część badawcza

4. Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie sposobu modyfikacji wydruku 3D z polimeru kwasu mlekowego (PLA) do usuwania kationowych i anionowych form metali ciężkich.

Celem użytkowym pracy było uzyskanie efektywnego materiału sorpcyjnego do produkcji filtrów sorpcyjnych o precyzyjnej strukturze i pożądanych właściwościach mechanicznych, które można zastosować do usuwania jonów metali ciężkich obecnych w środowisku naturalnym.

Przyjęto następujące tezy:

1. Uzyskanie efektywnego materiału na potrzeby druku 3D do sorpcji kationów metali ciężkich jest możliwe na drodze dwuetapowej modyfikacji z wykorzystaniem tanich reagentów zasadowych.

2. Uzyskanie efektywnego materiału na potrzeby druku 3D do sorpcji anionów metali ciężkich jest możliwe na drodze zakotwiczenia na powierzchni tlenku żelaza (III).

Realizacja celu pracy przebiegała w następujących etapach:

1. Przegląd literatury na temat wybranych metali ciężkich występujących w środowisku oraz potencjału wykorzystania druku 3D w technologiach oczyszczania wody.
2. Opracowanie dwuetapowej modyfikacji chemicznej powierzchni wydruku 3D z PLA opartej na hydrolizie powierzchni materiału za pomocą wodorotlenku sodu oraz roztworu amoniaku.
3. Opracowanie metody modyfikacji wydruku 3D z PLA opartej na hydrolizie kwasem solnym i osadzaniu na powierzchni tlenku żelaza.
4. Charakterystyka zmodyfikowanych materiałów polimerowych.
5. Wyznaczanie równowagi sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(III), As(V).
6. Wyznaczanie kinetyki sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(III), As(V).
7. Określenie wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania Fe, Cr, As ze ścieków przemysłowych.

5. Metodyka badań

5.1. Odczynniki i aparatura badawcza

Odczynnik	Czystość	Producent
Aceton	CZDA	Chempur
Amoniak 25%	CZDA	Chempur
Arsenian dwusodowy	>98%	Merck
Azotan chromu (III)	CZDA	Chempur
Azotan miedzi (II)	CZDA	Chempur
Azotan sodu	CZDA	Chempur
Azotan żelaza (III)	CZDA	Chempur
Błękit toluidynowy-O	CZDA	Chempur

Chlorek Żelaza (III)	CZDA	Chempur
ICP standard	Suprapur	Merck
Izopropanol	CZDA	Chempur
Kwas azotowy	Suprapur	Merck
Kwas octowy	CZDA	Chempur
Kwas solny	CZDA	Chempur
Metaarsenian sodu (III)	>90%	Merck
Metanol	CZDA	Chempur
Woda dejonizowana	<0,05mS	-
Wodorotlenek sodu	CZDA	Chempur

Aparat	Model	Firma
Dejonizator	HLP 10	Hydrolab
Drukarka 3D	X1-Carbon	Bambu Lab
Spektroskop FTIR	Nicolet iS50	Thermo Scientific
Mieszadło magnetyczne	SU 1150	Sunlab
Myjka ultradźwiękowa	S30H	Elmasonic
pH-metr	CX-705	ELMETRON
Spektrofotometr UV-Vis	Cary 60 UV-Vis	Agilent
Spektrometr ED-XRF	ARL QUANT EDXRF ANALYZER	Thermo Scientific
Spektrometr ICP-OES	5110 ICP-OES	Agilent
Suszarka laboratoryjna	SLN-53	POL-EKO
Waga analityczna	As 62 R2 Plus	Radwag
Waga analityczna	EX4202M	Ohaus

Wytrząsarka orbitalna	PSU-20i	Biosan
-----------------------	---------	--------

Materiał wykorzystany do badań

Do badań wybrano polimer kwasu mlekowego (PLA) ze względu na jego właściwości szczególnie w aspekcie technologii druku 3D jak i koncepcji ochrony środowiska. PLA jest polimerem alifatycznym, który można otrzymać na drodze recyklingu z odpadów przemysłu spożywczego np. z mączki kukurydzianej. W odróżnieniu od innych tworzyw sztucznych PLA może ulegać biodegradacji (122), co czyni go materiałem wpisującym się w aktualne trendy zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Innym kluczowym aspektem, dla którego wybrano ten materiał jest jego łatwa dostępność oraz proste metody przetwarzania w technologii druku 3D dzięki czemu jest jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów w tej technologii. Kolejną kluczową cechą wyboru PLA jako materiału bazowego jest jego prosta budowa pozbawiona grup funkcyjnych i łańcuchów bocznych, co czyni go dobrym materiałem do funkcjonalizacji powierzchni. Ponadto PLA ma dobrą stabilność chemiczną i mechaniczną w warunkach środowiskowych. Jego wytrzymałość mechaniczna jest wystarczająca, aby zapewnić trwałość struktury w trakcie sorpcji, co ma kluczowe znaczenie dla praktycznego zastosowania materiału w warunkach rzeczywistych. PLA jest materiałem nietoksycznym, szeroko stosowanym w przemyśle medycznym do produkcji implantów oraz nici chirurgicznych. Zastosowanie PLA ogranicza ryzyko wtórnego zanieczyszczenia środowiska i zapewnia bezpieczeństwo użytkowania materiału w aplikacjach związanych z ochroną środowiska (122).

5.2. Analizy chemiczne i instrumentalne

5.2.1. Analizy roztworów badawczych

Oznaczenie odczynu pH wykonano według normy PN- 90/C- 045400/01 metodą potencjometryczną z zastosowaniem wielofunkcyjnego miernika z elektrodą EPS-1. pH-metr kalibrowano w każdy dzień wykonywania pomiarów z wykorzystaniem dedykowanych roztworów buforowych o pH: 4, 7, 9.

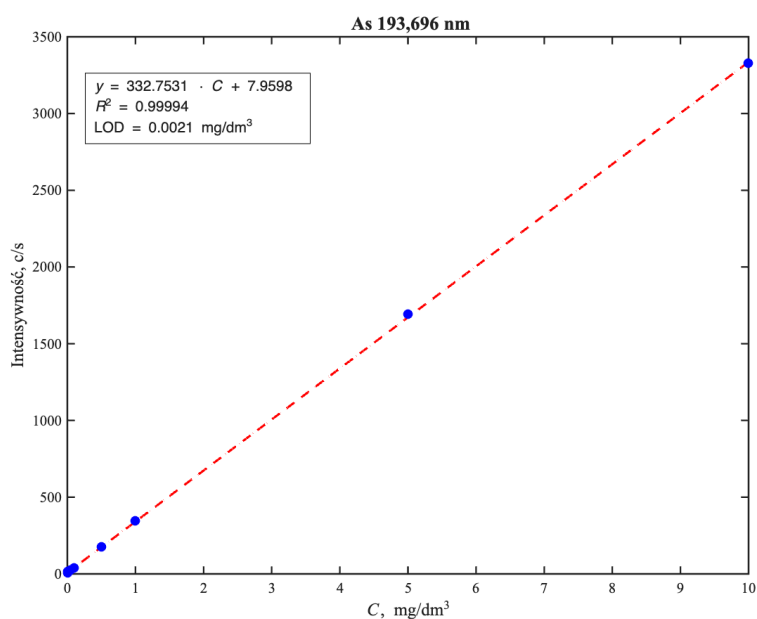
Oznaczenie ilościowe jonów metali wykonano techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-OES zgodnie z normą ISO-11885 Długości fali wraz z granicą wykrywalności dla każdego metalu podano

w tabeli 4., natomiast w tabeli 5. przedstawiono parametry pomiarów. Pomiary wykonywano w zakresie krzywej wzorcowej 0-25 mg/dm³. Próbki o stężeniu metali powyżej mg/dm³ uprzednio rozcieńczano za pomocą 2% kwasu azotowego, uzyskane wyniki były średnią z 3 pomiarów.

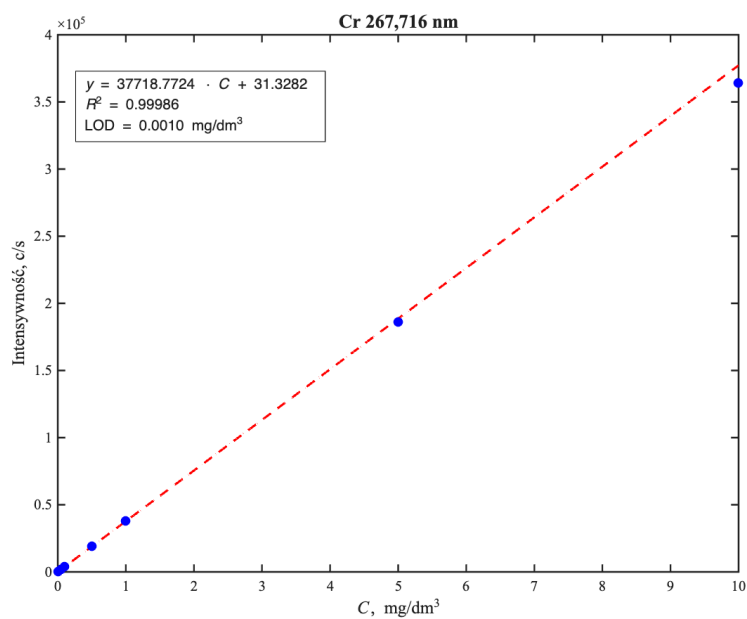
Tabela 1. Linie analityczne wykorzystane do analizy ICP-OES pierwiastków wraz z granicą wykrywalności.

Pierwiastek	Długość fali, nm	Granica wykrywalności, mg/dm ³
As	193,696	0,0021
Cr	267,716	0,0010
Cu	327,395	0,0007
Fe	238,204	0,0018

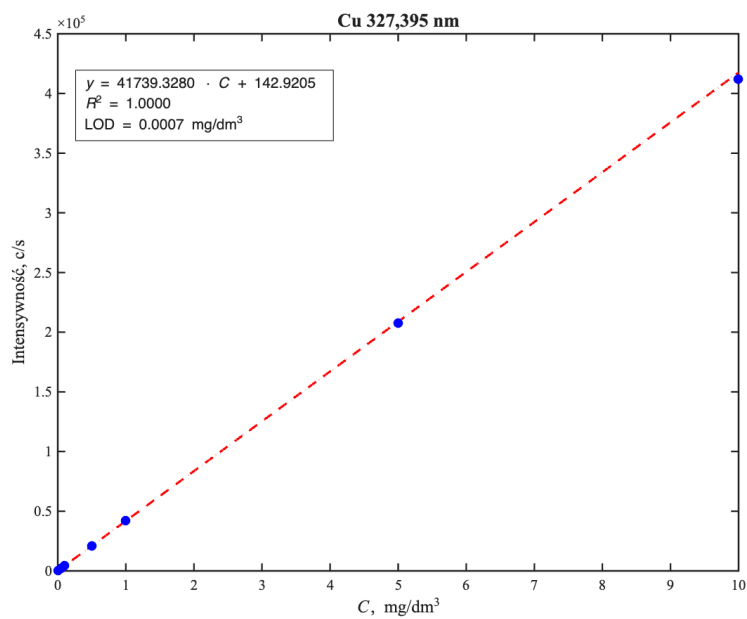
Do przygotowania krzywej wzorcowej wykorzystano wzorec wielopierwiastkowy o stężeniu 1000 mg/dm³ poprzez rozcieńczenie w 2% spektralnie czystym kwasem azotowym do stężenia: 0; 0,01; 0,05; 0,1 0,5; 1; 5; 10 mg/dm³.



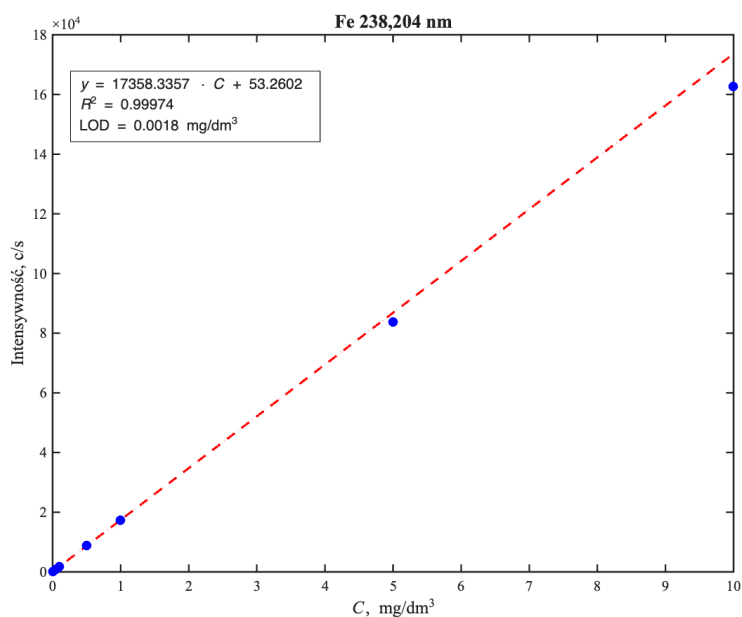
Rysunek 5. Krzywa wzorcową do oznaczania As.



Rysunek 6. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości Cr.



Rysunek 7. Krzywa wzorcowa do oznaczania Cu.



Rysunek 8. Krzywa wzorcowa do oznaczania Fe.

5.2.2. Analiza materiałów sorpcyjnych

Analizę grup funkcyjnych na powierzchni materiałów przed i po modyfikacji przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Widma FTIR rejestrowano za pomocą spektrometru Nicolet iS50, Thermo Scientific, USA w zakresie 4000–500 cm⁻¹, przy użyciu techniki odbicia całkowitego (ATR).

Analizę pierwiastkową na powierzchni sorbentu wykonano metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii ED-XRF z wykorzystaniem aparatu ARL QUANT EDXRF ANALYZER (Thermo Scientific, USA) wyposażonego w lampę rentgenowską o napięciu maksymalnym 50 kV i prądzie 1 mA. Widma ED-XRF rejestrowano w zakresie 0 – 40 keV przy wykorzystaniu detektora krzemowo-litowego (Si(Li)) chłodzonego ciekłym azotem. Pomiary wykonano w atmosferze próżniowej przy optymalizowanych warunkach pomiarowych (różne napięcia, natężenia prądu i filtry w zależności od badanego zakresu energetycznego).

Pomiar zerowego punktu ładunku elektrycznego (pH_{pzc}) wykonano na aparacie CX-705 ELMETRON. W tym celu przygotowano roztwór azotanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Następnie doprowadzono pH roztworu poprzez miareczkowanie roztworami wodorotlenku sodu lub kwasu azotowego o stężeniach 0,1 mol/dm³, celem uzyskania serii roztworów o pH w zakresie 2-11. Po dodaniu 0,4 g sorbentu każdy z roztworów wytrząsano przez 30 min, po czym zmierzono wartość pH za pomocą pH-metru.

Gęstość grup karboksylowych na powierzchni sorbentu oznaczano spektrofotometrycznie z wykorzystaniem błękitu toluidynowego O (TBO), oraz ubytku masy próbki po procesie modyfikacji, wyrażonego jako procentowa zmiana masy początkowej.

W metodzie z TBO próbki zanurzano w roztworze o stężeniu 5,0 mmol/dm³ (doprowadzonego do odczynu pH 10 za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³) i wytrząsano w temperaturze otoczenia przez 12h. Po zakończeniu inkubacji próbek z TBO niezwiązany nadmiar barwnika spłukano z próbek za pomocą 0,1 mmol/dm³ NaOH. W celu desorpcji związanego barwnika próbki umieszczano na 30 min w 50% kwasie octowym. Stężenie zdesorbowanego barwnika mierzono za pomocą spektroskopii UV-Vis przy długości fali 633 nm. Ilość grup karboksylowych na powierzchni materiału obliczono z krzywej kalibracyjnej przygotowanej z roztworów TBO o znanym stężeniu zakładając, że 1 mol TBO odpowiada dokładnie 1 molowi grup karboksylowych.

5.3. Modyfikacja wydruku z PLA

5.3.1. Przygotowanie materiału do badań

Wydruk 3D wykonano przy użyciu drukarki 3D typu FDM Bambu Lab X1 Carbon (Bambu Lab, Chiny) wyposażonej w dyszę o średnicy 0,4 mm. Modele wydruku przygotowano w oprogramowaniu Autodesk Fusion 360 i przetworzono do formatu .gcode w oprogramowaniu Bambu Studio. Proces druku prowadzono w temperaturze dyszy 210 °C oraz stołu roboczego 60 °C przy prędkości druku 40 mm/s i wysokości warstwy 0,08 mm. Wydruki drukowano z wypełnieniem 100% w układzie prostoliniowym w celu zapewnienia jednorodnej i zwartej struktury materiału. Po zakończeniu procesu wydruku próbki pozostawiono do osiągnięcia temperatury otoczenia, a następnie oddzielono mechanicznie od stołu roboczego. Wydrukowane płytki o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0.1 cm przed dalszymi badaniami umieszczano na 1 h w alkoholu izopropylowym, w myjce ultradźwiękowej w celu usunięcia z powierzchni materiału zanieczyszczeń mogących pochodzić z druku 3D. Po tym czasie próbki suszono przez 4 h w 40 °C i przechowywano w eksykatorze do dalszych badań.

5.3.2. Modyfikacja metodą hydrolizy zasadowej

Modyfikację hydrolizą zasadową powierzchni materiału drukowanego z PLA prowadzono w celu wytworzenia na powierzchni materiału grup karboksylowych (-COOH) przy jednoczesnym jak najmniejszym ubytku masy próbki. Proces przeprowadzono jako:

Jednoetapowy:

z wykorzystaniem roztworu NaOH o stężeniu: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 4,0, 5,0 mol/dm³

lub

z wykorzystaniem roztworu NH₃·H₂O o stężeniu: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 4,0, 6,0%

Dwuetapowy:

w I etapie wykorzystano wodorotlenek sodu (NaOH), w celu hydrolizy wiązań estrowych na powierzchni materiału. Po I etapie próbki były przemywane wodą dejonizowaną do neutralnego odczynu pH, a następnie podawane II etapowi hydrolizy, przy użyciu amoniaku (NH₃·H₂O), który oprócz hydrolizy wiązań estrowych mógł wprowadzać dodatkowe grupy funkcyjne zawierające azot. Modyfikację dwuetapową przeprowadzono jako serię eksperymentów stosując różne czasy reakcji oraz różne stężenia reagentów:

- wodorotlenek sodu (NaOH) o stężeniu: 0,10, 0,80, 2,6, 4,3, 5,0
- wodny roztwór amoniaku (NH₃·H₂O) o stężeniu: 0,10, 0,96, 3,05, 5,14, 6,00 %.

Użyto różnych stężeń reagentów, aby określić stopień hydrolizy łańcuchów polimerowych bez nadmiernej degradacji struktury materiału oraz celem określenia optymalnego czasu reakcji.

W procesie jednoetapowym, zbadano wpływ środowiska reakcji wykorzystując jako rozpuszczalnik wodę, metanol, oraz mieszaniny woda/metanol o stosunkach objętościowych (70/30 i 30/70). W procesie dwuetapowym jako środowisko reakcji wybrano mieszaninę woda/metanol o stosunku objętościowym 30/70. Metanol jako rozpuszczalnik polarny o właściwościach protycznych miał za

zadanie stabilizowanie anionów COO⁻ i OH⁻, a w przypadku II etapu jego rola polegała na wsparciu procesu tworzenia grup amidowych na powierzchni. Z kolei woda była źródłem jonów OH⁻ potrzebnych do przeprowadzenia reakcji hydrolizy.

Proces modyfikacji przeprowadzono w szklanych kolbach o pojemności 250 cm³, w których umieszczano odważone próbki materiału polimerowego o masie 5 g. Aby zapewnić jednolite warunki reakcji, reagenty poddano mieszaniu na wytrząsarce orbitalnej w temperaturze otoczenia (20 ± 2 °C). Po zakończeniu procesu modyfikacji próbki płukano wodą dejonizowaną i suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40 °C przez 4 h.

5.3.3. Modyfikacja metodą hydrolizy kwasowej z osadzaniem Fe₂O₃

Proces modyfikacji hydrolizą kwasową prowadzono w szklanych kolbach stożkowych o pojemności 250 cm³, do których najpierw wprowadzono roztwór kwasu solnego (4,1 – 11,6%), a następnie umieszczano próbki wydruków 3D z PLA. Hydrolizę kwasową prowadzono w temperaturze otoczenia (20 ± 2 °C), wytrząsając próbki na wytrząsarce rotacyjnej (150 obr/min). Następnie próbki przepłukano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, w celu usunięcia z powierzchni nadmiaru kwasu. Po przemyciu próbki umieszczano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 40 °C i suszono przez 4 godziny.

Do osadzania na powierzchni próbek tlenku żelaza (III) użyto 300 cm³ roztworu chlorku żelaza (III) o stężeniu 0,1 mol/dm³ oraz 300 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Do mieszanego mieszadłem magnetycznym roztworu chlorku żelaza dodawano porcjami roztwór wodorotlenku sodu jednocześnie kontrolując odczyn pH. Po dodaniu całej objętości wodorotlenku sodu doprowadzono pH do wartości 8,0 roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm³. Mieszanie kontynuowano jeszcze przez 2 h, a następnie roztwór pozostawiono do stracenia wodorotlenku żelaza (III). Po około 4 h oddzielono roztwór od osadu przez dekantację.

Próbki wydruków po hydrolizie kwasowej zanurzano na 5 min w osadzie Fe(OH)₃, po czym strząśnięto nadmiar osadu z płytki i suszono je przez 30 min. Cykl osadzania powtórzono o 1 do 9 razy. Następnie próbki suszono przez 4 h. Liczbę cykli, stężenie kwasu oraz temperatury suszenia zostały zdefiniowane w planie eksperymentu, który został opisany w punkcie 6.4.2.

5.4. Badanie sorpcji jonów metali ciężkich

5.4.1. Badanie równowagi sorpcji

Badanie równowagi sorpcji jonów danego metalu (roztwory jednoskładnikowe) przeprowadzono w warunkach nieprzepływowych. W tym celu do fiolek polietylenowych o pojemności 50 cm³, wprowadzono po 0,4 g (*m*) zmodyfikowanego PLA (pkt. 5.4.2, 5.4.3) które zalano przygotowanymi do badań roztworami roboczymi As(V), As(III), Cr(III), Cu(II), Fe(III) o objętości 40 cm³ (*V*). Roztwory podstawowe jonów metali o stężeniu 500 mg/dm³ sporządzono poprzez rozpuszczenie w wodzie dejonizowanej (0,05 μS/cm) odpowiedniej naważki soli: Na₂HAsO₄, NaAsO₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃.

W roztworach dokonano korekty odczynu pH poprzez dodanie spektralnie czystego HNO₃ lub roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³. Roztwory robocze przygotowano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego wodą dejonizowaną, w której wcześniej dokonano niezbędnej korekty pH. Do badań użyto roztwory, w których różnicowano:

- stężenie początkowe $C_{in} = 0,5 \div 500 \text{ mg/dm}^3$;
- odczyn pH = 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; dla As(III), Cr(III), Cu(II), Fe(III);
- pH = 8,0 dla As(V) i As(III), tak aby ładunek powierzchni sorpcyjnej był ujemny.

Zakres stężeń początkowych dobrano w taki sposób, aby otrzymać pełny rozkład stężeń równowagowych. Izotermy sorpcji wyznaczono w temperaturze otoczenia, wytrząsając mechanicznie na wytrząsarce orbitalnej przy 80 obr/min przygotowane próbki przez 24 h. Po tym czasie oddzielono fazę ciekłą od fazy stałej na filtrach strzykawkowych (nylon 0,2 μm, Labsolute). W roztworze równowagowym zmierzono odczyn pH i poddano analizie (ICP–OES) na zawartość jonów danego metalu (C_e). Równowagowe stężenie jonów metalu w fazie stałej (q_e) wyznaczono z równania bilansowego [1]:

$$q_e = \frac{(C_{in} - C_e)V}{m} \quad [1]$$

5.4.2. Badanie kinetyki procesu sorpcji

Kinetykę sorpcji jonów danego metalu (roztwory jednoskładnikowe) na zmodyfikowanym PLA (6.1.2 i 6.3.2) wyznaczono w warunkach nieprzepływowych.

Badanie polegało na mechanicznym wytrząsaniu (wytrząsarka orbitalna, 80 obr/min), w temperaturze otoczenia (20 °C) mieszaniny 0,4 g zmodyfikowanego PLA i 40 cm³ roztworu danego metalu umieszczonego w falkonie polipropylenowym. Badania przeprowadzono dla różnych:

- czasów kontaktu (t) = 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 30; 60; 90 min oraz
- roztworów jonów metali w tym:
 - dla PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową:
 - As(V) o odczynie pH = 4,03
 - Cr(III) o odczynie pH = 4,00
 - Cu(II) o odczynie pH = 4,04
 - Fe(III) odczynie pH = 3,99
 - dla PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniem Fe₂O₃:
 - As(III) o odczynie pH = 8,03
 - As(V) o odczynie pH = 7,98

Po upływie przyjętego czasu kontaktu, oddzielono fazę ciekłą od fazy stałej na filtrach strzykawkowych (nylon 0,2 μm, Labsolute) i poddano analizie (ICP–OES) na zawartość jonów metalu (C_t). Stężenie jonów metalu w fazie stałej po przyjętym czasie kontaktu (q_t), wyznaczono z równania bilansowego [2].

$$q_t = \frac{(C_{in} - C_t)V}{m} \quad [2]$$

5.4.3. Regeneracja i ponowna sorpcja jonów metali

W celu oceny trwałości funkcjonalnej oraz możliwości ponownego wykorzystania materiału PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej przeprowadzono badania sorpcji i desorpcji jonów metali ciężkich w 50 następujących po sobie cyklach. Całość badań prowadzono w warunkach nie przepływowych, w temperaturze otoczenia (20 °C) stosując stały stosunek masy sorbentu to objętości roztworu równy 1g/100cm³. W każdym cyklu materiał użyto do sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) z roztworów modelowych o stężeniu metalu 50 mg/dm³ i pH roztworu 4,0. Proces sorpcji prowadzono przez 4 h, a następnie próbki materiału przemywano 4-krotnie 25 cm³ wody dejonizowanej i poddawano 2h procesowi desorpcji w roztworze kwasu solnego o stężeniu 0,10 mol/dm³. Po zakończeniu desorpcji próbki płukano sorbentu wodą dejonizowaną do neutralnego pH i ponownie wykorzystywano

w kolejnym cyklu sorpcji. Roztwory po sorpcji analizowano na obecność metalu metodą ICP-OES. Badanie prowadzono przez 50 cykli sorpcja-desorpcja.

5.4.4. Zastosowanie zmodyfikowanego PLA do usuwania jonów metali ze ścieków przemysłowych i próbek środowiskowych

Do badań użyto rzeczywiste ścieki pochodzące z przemysłu metalowego (lakiernictwo i nakładanie powłok) oraz próbkę środowiskową z odcieku arsenowego pobraną z dawnej dolnośląskiej sztolni. W polipropylenowych probówkach umieszczono 0,4g sorbentu oraz 40 cm³ próbki roztworu ściekowego. Jako sorbent wykorzystano

- materiał uzyskany na drodze dwuetapowej modyfikacji PLA hydrolizą zasadową,
- materiał uzyskany na drodze modyfikacji PLA hydrolizą kwasową i osadzeniem Fe₂O₃.

Wszystkie próbki wytrząsano mechanicznie na wytrząsarce orbitalnej (80 obr/min), w temperaturze otoczenia (20 °C) przez 24 h. Po tym czasie oddzielono fazę ciekłą od fazy stałej na filtrach strzykawkowych (nylon 0,2 µm, Labsolute) i poddano analizie (ICP–OES) na zawartość jonów metali.

5.5. Obliczenia modelowe

5.5.1. Modelowanie równowagi sorpcji

Matematyczne modelowanie izoterm sorpcji pozwala na ilościowy opis równowagi sorpcji pomiędzy sorbentem a adsorbowanym metalem w warunkach izotermicznych. Dokładne dopasowanie równania izotermi do danych empirycznych pozwala na wyznaczenie kluczowych parametrów takich jak maksymalna pojemność sorpcyjna czy powinowactwo materiału do sorbowanego metalu. Do modelowania równowagi sorpcji jonów metali na modyfikowanej powierzchni PLA wybrano modele empiryczne najczęściej stosowane w literaturze tematu, które zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Równania wykorzystane do modelowania równowagi sorpcji.

Model	Równanie	Nr
Freundlich	$q_e = KC_e^{1/n}$	[3]
Langmuir	$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e}$	[4]
Sips	$q_e = \frac{q_m (KC_e)^n}{1 + (KC_e)^n}$	[5]
Toth	$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + (KC_e)^{1/n}}$	[6]

gdzie: K stała równowagi sorpcji, q_e stężenie równowagowe w fazie stałej (mg/g), q_m maksymalna pojemność sorpcyjna (mg/g), C_{in} stężenie początkowe w fazie ciekłej (mg/dm³), C_e stężenie równowagowe w fazie ciekłej (mg/dm³), n – współczynniki heterogeniczności.

Model Langmuira zakłada, że proces adsorpcji zachodzi na monowarstwie cząsteczek na jednorodnej powierzchni, zawierającej skończoną liczbę równoważnych miejsc adsorpcyjnych, przy braku oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząstkami. Model Freundlicha ma charakter empiryczny i opisuje proces sorpcji zachodzący na powierzchni heterogenicznej, nie przewiduje on wysycenia powierzchni, dlatego dobrze odwzorowuje procesy zachodzące w zakresie niskich i średnich stężeń. Model Sipsa (znany również jako model Langmuir-Freundlich) jest trójparametrycznym rozwinięciem modelu Langmuira i modelu Freundlicha. Umożliwia on opis zarówno izotermy typu Langmuira (gdy $n = 1$), jak i typu Freundlicha (gdy $KC_e \ll 1$) zachowując przy tym fizycznie sensowną granicę wysycenia powierzchni sorpcyjnej. Model Totha, podobnie jak w przypadku modelu Sipsa stanowi trójparametryczne rozwinięcie modelu Lanmuira, jednak wprowadza korektę tylko w mianowniku równania, dzięki czemu możliwe jest lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w zakresie wysokich stężeń. W przeciwieństwie do modelu Sipsa, w modelu Totha parametr n w wyrażeniu $(KC_e)^n$ nie występuje w formie ułamkowej, przez co otrzymuje się odmienny przebieg krzywej izotermy w pobliżu obszaru plateau. W obu modelach Sipsa i Totha występuje parametr

heterogeniczności powierzchni sorbentu (n), który gdy przyjmuje wartość równą 1 upraszcza oba modele do klasycznego równania Langmuira opisując przebieg monowarstwowej sorpcji na energetycznie jednorodnej powierzchni.

5.5.2. Modelowanie kinetyki sorpcji

Do modelowania kinetyki sorpcji jonów metali na zmodyfikowanym materiale polimerowym wykorzystano modele empiryczne przedstawione w Tabeli 3. Modele te pozwalają na określenie mechanizmu kontrolującego szybkość procesu, a także ocenę czy ograniczeniem jest reakcja chemiczna na powierzchni sorbentu czy procesy dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Model kinetyczny pseudo-reakcyjny II rzędu nieodwracalny zakłada, że etapem kontrolującym szybkość procesu jest reakcja chemiczna pomiędzy sorbentem i zasorbowanym jonem. Model pseudo-reakcyjny II rzędu w wersji odwracalnej stanowi rozszerzenie modelu nieodwracalnego poprzez uwzględnienie możliwości desorpcji jonów z powierzchni dzięki czemu możliwy jest opis procesów przebiegających w układach dynamicznych przy dłuższych czasach kontaktu.

W obliczaniach wykorzystano również model Elovicha opisujący proces chemisorpcji na energetycznie niejednorodnej powierzchni oraz zakładający, iż oddziaływania pomiędzy jonami nie wpływają w sposób znaczący na kinetykę procesu. Model Elovicha często jest wykorzystywany w przypadku badania szybkości sorpcji na powierzchni modyfikowanej chemicznie, gdzie miejsca aktywne są zróżnicowane, odzwierciedlając zachowanie heterogenicznych sorbentów.

Tabela 3. Równania wykorzystane do modelowania kinetyki reakcji sorpcji.

Model	Równanie	Nr
II-go rzędu odwracalny	$q_t = \frac{q_m q_e (e^{\frac{kt^2 q_m (q_m - q_e)}{q_e}} - 1)}{q_m \left(1 + e^{\frac{kt^2 q_m (q_m - q_e)}{q_e}} \right) - 2q_e}$	[7]
II-go rzędu nieodwracalny	$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + tkq_e}$	[8]

Model Elovicha	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ gdzie: $\alpha\beta t \gg 1$	[9]
----------------	---	-----

gdzie: k – stała szybkości reakcji sorpcji, q_t – stężenie w fazie stałej po czasie t kontaktu (mg/g), α – początkowa szybkość adsorpcji (g min²/mg), β – współczynnik desorpcji (mg/g min).

5.5.3. Estymacja parametrów równań modelowych

Zastosowane w badaniach metale ciężkie występują w roztworach wodnych w postaci różnych kompleksów hydroksylowych. Ponadto ich udział zależny jest od stężenia i odczynu pH roztworu metalu, które to wartości ulegają zmianie podczas procesu sorpcji. Oznaczanie koinkydencji w roztworze różnych form arsenu (As(III) i As(V)) stanowi poważne wyzwanie analityczne, ze względu na ich odmienną specjację oraz zbliżone właściwości fizykochemiczne. Obie formy arsenu występują w roztworach wodnych w postaci łatwo przechodzących między sobą układów redoks, co istotnie wpływa na zmiany równowagi pomiędzy tymi jonami nawet w trakcie przygotowywania próbki. Obie formy arsenu charakteryzują się zbliżoną rozpuszczalnością i brakiem różnic w widmach absorpcyjnych i emisyjnych. As(III) może łatwo ulec utlenieniu do As(V) pod wpływem obecności tlenu, promieniowania UV, azotanów czy też jonów metali przejściowych. Z kolei As(V) może ulegać częściowej redukcji do As(III) w obecności jonów Fe(II) czy substancji organicznych. Tradycyjne instrumentalne metody analityczne (ICP-OES, ICP-MS, AAS) pozwalają na oznaczenie całkowitego arsenu nie rozróżniając jego form specjacyjnych, do rozróżnienia wymagane są układy analityczne łączące ze sobą techniki analiz instrumentalnych z technikami chromatograficznymi (HPLC-ICP-MS) lub wykorzystanie różnej zdolności form utlenienia do generowania wodorków (HG-ICP-OES). W związku z powyższym, na cele przeprowadzonych obliczeń modelowych stężenie jonów użytych do badań sorpcji wyrażano jako sumę wszystkich form danego jonu (mg), w przeliczeniu na jednostkę objętości roztworu lub masy sorbentu.

Estymację parametrów równań modelowych (Tabela 2. i Tabela 3.) przeprowadzono w programie MATLAB R2025a metodą nieliniowej regresji z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta. Minimalizowaną funkcją celu była suma kwadratów odchyleń:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{mod}}(\Theta))^2 \quad [10]$$

gdzie S – funkcja celu, y_i^{exp} – wartości eksperymentalne dla punktu i , $y_i^{\text{mod}}(\Theta)$ – wartość obliczona z modelu dla zestawu parametrów Θ , n – liczba punktów eksperymentalnych.

W modelach matematycznych estymowano:

- modele równowagowe: q_m, K, n
- modele kinetyczne: k

Do oceny jakości estymacji użyto następujące testy statystyczne:

Błąd średni (MSE):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,\text{mod},i} \cdot 100}{q_{e,i}} - 100 \right| \quad [11]$$

Aproksymację odchylenia standardowego (σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (q_{e,i} - q_{e,\text{mod},i})^2}{N - l}} \quad [12]$$

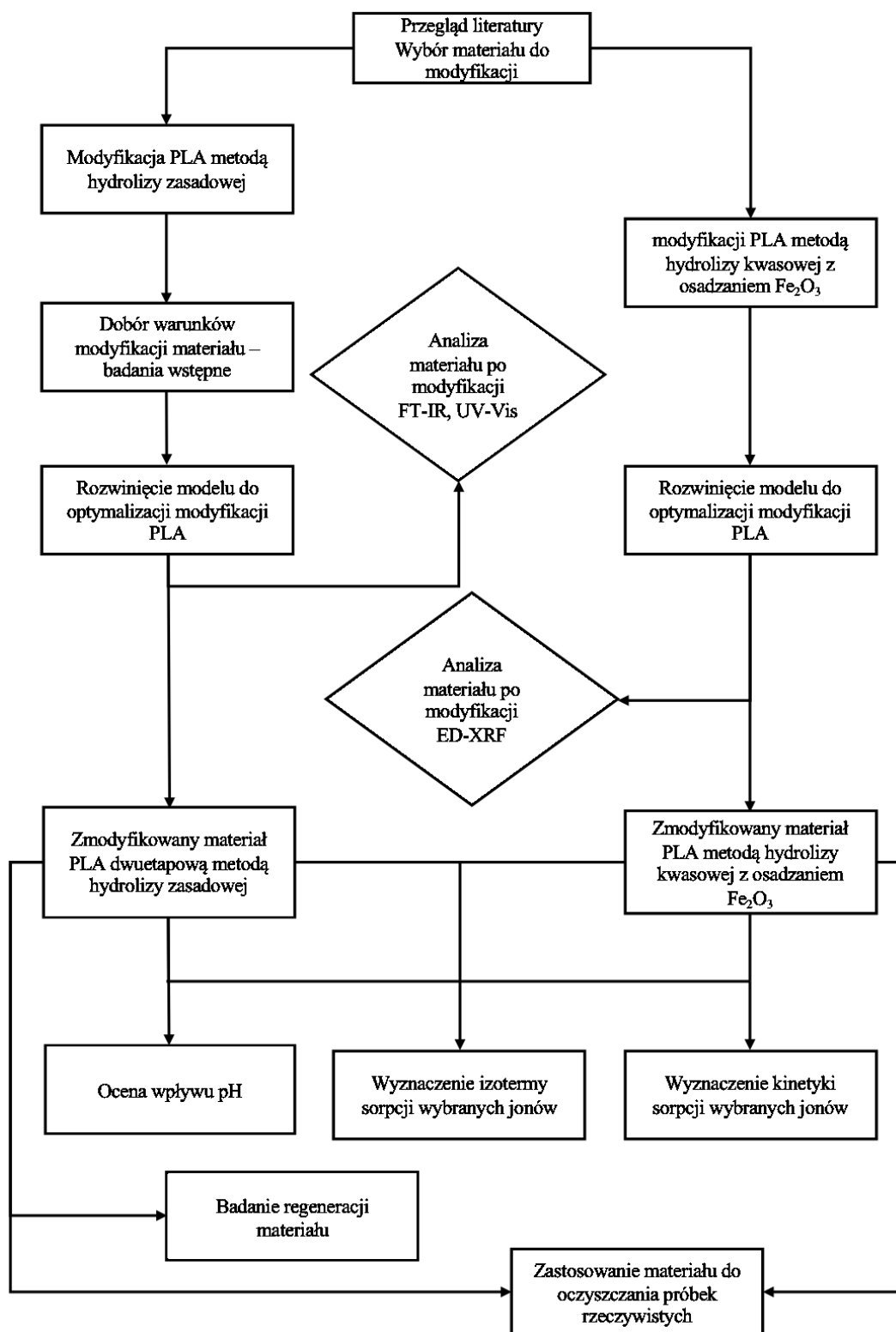
Test Fishera (TF):

$$TF = \frac{(N - l) \sum_{i=1}^N (q_{e,i} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_{e,i})^2}{(N - l) \sum_{i=1}^N (q_{e,i} - q_{e,\text{mod},i})^2} \quad [13]$$

gdzie: N - liczba punktów eksperymentalnych, l - liczba estymowanych parametrów, $q_{e,i}$ - eksperymentalna wartość stężenia równowagowego w fazie stałej, $q_{e,\text{mod},i}$ - modelowa wartość stężenia równowagowego w fazie stałej.

Przyjęto, że dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych jest tym lepsze, im mniejsza wartość błędu średniego i im mniejsza wartość aproksymacji odchylenia standardowego oraz im większa wartość testu Fishera.

5.5.4. Schemat badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej

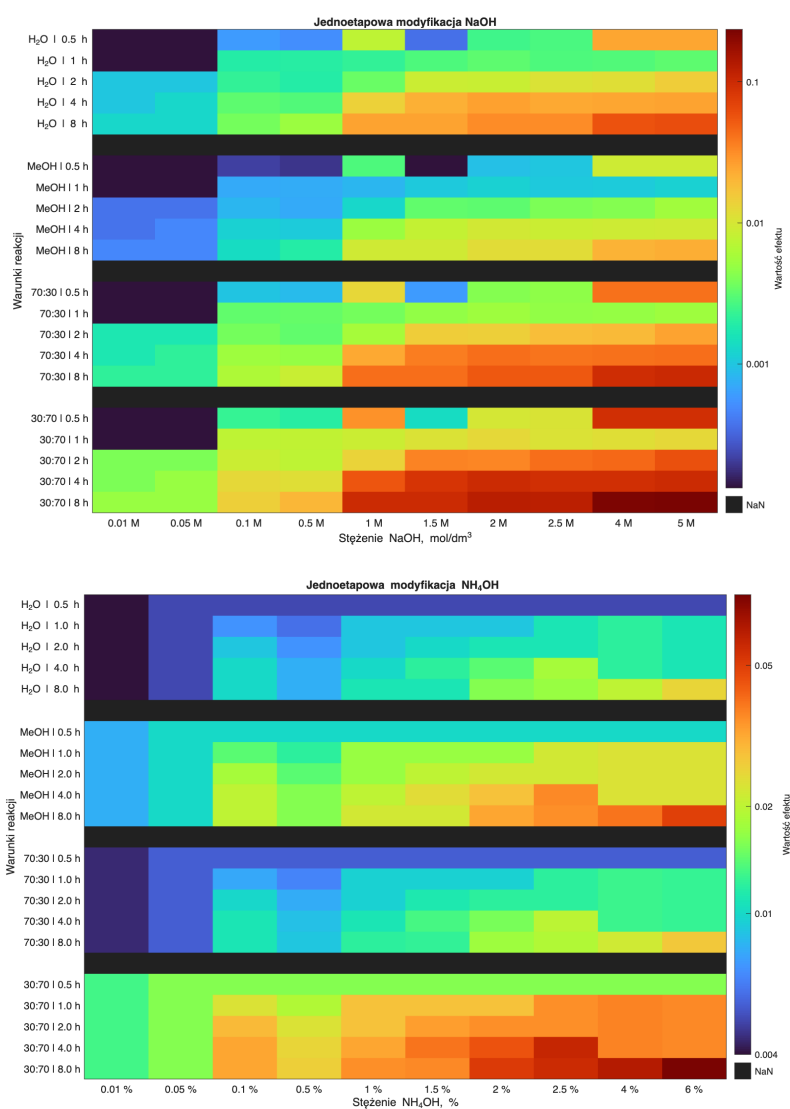


6. Wyniki i dyskusja

6.1. Optimalizacja procesu modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej

6.1.1. Dobór warunków procesu modyfikacji zasadowej

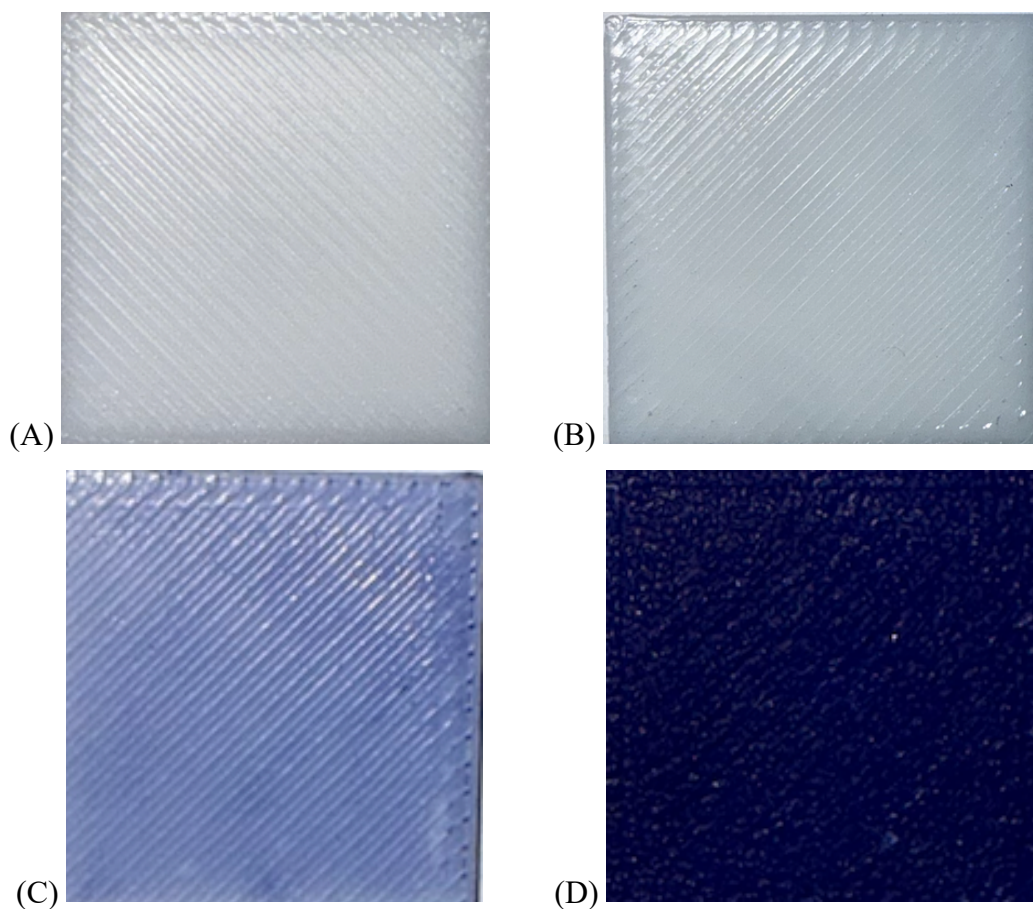
Dobór warunków procesu modyfikacji zasadowej powierzchni PLA rozpoczęto od porównania efektywności modyfikacji przeprowadzonej w procesie jednoetapowym (NaOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i dwuetapowym (NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na rysunku 9 przedstawiono w formie graficznej rezultaty badań wstępnych nad doбором środowiska reakcji, stężeń reagentów oraz czasu procesu w układach jednoetapowych.



Rysunek 9. Ocena efektu jednoetapowych procesów modyfikacji materiału polimerowego.

Ocenę efektu modyfikacji dokonano na podstawie zawartości grup karboksylowych na powierzchni zmodyfikowanych materiałów widocznych po

barwieniu błękitem toluidynowym TBO. Porównanie intensywności zabarwienia płytek PLA modyfikowanych i niemodyfikowanych (rysunku 10) wskazuje, że nie doszło do zaszczepienia grup -COOH na powierzchni w procesie jednoetapowej zasadowej modyfikacji czynnikiem $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rysunku 10B, kolor jasnopopielaty). Użycie jako czynnika modyfikującego NaOH jest metodą skuteczną (rysunku 10C, kolor jasnofioletowy), ale znacznie mniej efektywną niż metoda dwustopniowa (rysunku 10D, kolor ciemnofioletowy). Ze względu na intensywność koloru można przypuszczać, że doszło do hydrolizy większości wiązań estrowych utworzonych na powierzchni PLA w wyniku działania czynników zasadowych.



Rysunek 10. Płytki PLA przed i po modyfikacji, barwione TBO (A) bez modyfikacji; (B) modyfikacja jednoetapowa (2 h $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$); (C) modyfikacja jednoetapowa (2 h NaOH); (D) modyfikacja dwuetapowa (5,5 h NaOH i 8 h $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

W kolejnym kroku (6.1.2.) doboru warunków procesu modyfikacji skupiono się na wyznaczeniu optymalnych wartości stężeń czynników zasadowych (NaOH i $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) w środowisku woda/metanol (30/70) procesu dwuetapowego oraz czasów ich kontaktu z powierzchnią PLA

6.1.2. Rozwinięcie modelu do optymalizacji modyfikacji PLA

Optymalizację procesu modyfikacji PLA hydrolizą zasadową przeprowadzono w celu uzyskania maksymalnej zawartości grup karboksylowych na powierzchni przy minimalnym ubytku masy PLA. Na podstawie wyników przedstawionych w punkcie 6.1.1. do optymalizacji procesu modyfikacji wybrano modyfikację dwuetapową stosując w pierwszym etapie jako reagent NaOH, a w drugim etapie $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Modyfikacja była prowadzona w środowisku woda/metanol (30/70)

W każdym etapie procesu modyfikacji liczba zmiennych niezależnych obejmowała: stężenie reagenta oraz czas reakcji. Przyjęto, że opis matematyczny modelu każdego etapu reakcji z dużym prawdopodobieństwem będzie przyjmował postać wielomianu II-go stopnia, który dla 2 czynników przyjmuje postać:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad [14]$$

gdzie: b_i to współczynnik równania regresji.

Liczbę współczynników regresji dla wielomianu II-go stopnia $n_b = 6$, wyznaczono z równania:

$$n_b = \frac{(k_1 + 1)(k + 2)}{2} \quad [15]$$

Aby otrzymany wielomian opisywał model procesu dwuetapowej modyfikacji przyjęto, że liczba eksperymentów N w planowanym eksperymencie nie powinna być mniejsza od wartości n_b ($N \geq n_b$). W pierwszym etapie przeprowadzono analizę planu czynnikowego. Istotą tej klasycznej metody planowania eksperymentu jest uwzględnienie wszystkich możliwych kombinacji zmiennych niezależnych w zadanych poziomach wartości. To podejście umożliwia pełne odwzorowanie przestrzeni eksperymentalnej oraz analizę efektów głównych oraz interpretację korelacji pomiędzy czynnikami. W pełnym planie czynnikowym każda zmienna niezależna przyjmuje określoną liczbę poziomów l . Całkowitą liczbę koniecznych eksperymentów można opisać zależnością:

$$N = l^k \quad [16]$$

W tym przypadku podstawowa liczba eksperymentów powinna wynosić 9, a wartość $N > n_b$.

Plan kompozycyjny opiera się na strukturze modularnej. Centrum planu stanowi plan pierwszego rzędu umożliwiający utworzenie modelu liniowego. W celu określenia składowych wielomianu II-go stopnia dodaje się kolejne moduły w postaci punktów promienistych. Trzecim elementem planu są powtórzenia punktu centralnego.

Wymagana ilość zmiennych niezależnych w planie frakcyjnym wynosi 2. Zastosowania planu frakcyjnego według założeń Boxa i Behnkena wymaga liczby czynników większej niż 5 (156). Dlatego przyjęto, że jako jądro zostanie wykorzystany czynnikowy plan całkowity typu 2^k . W celu zwiększenia dopasowania modelu dodano punkty promieniste w ilości 2^k , co w badanym układzie stanowiło 4 eksperymenty. Punkty te zostały umieszczone na osiach układu, o następujących współrzędnych:

$$(-\alpha; 0), (+\alpha; 0), (0; -\alpha); (0; +\alpha) \quad [17]$$

Wprowadzona wielkość α jest odległością pomiędzy punktem centralnym planu

a punktem promienistym. Punkty te wykorzystuje się do utworzenia promienia sfery, dzięki temu podejściu możliwe jest uzyskanie dopasowania modelu w zakresie szacowanej nieliniowości relacji pomiędzy czynnikami. W przypadku zastosowania całkowitego eksperymentu typu 2^k , gdy $k < 5$, odległość punktów promienistych od środka układu wyraża się równaniem:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad [18]$$

Przyjmując, że wartość $k = 2$ otrzymujemy wartość α wynoszącą 1,414.

Istotnym elementem centralnego planu kompozytowego jest wykonanie powtórzeń punktu centralnego. Powtórzenia te pozwalają na określenie i sprawdzenie nieliniowego charakteru relacji pomiędzy wielkościami wejściowymi, a odpowiedzią układu. Zaletą powtórzeń punktu centralnego planu jest możliwość oszacowania wariancji powtarzalności co ma znaczenie podczas analizy modelu i oceny błędu dopasowania. Liczbę eksperymentów wykonanych w centrum planu N_c należy dobrać

w sposób zapewniający rotabilność całego planu. Metoda ta została szczegółowo opisana w pracy Ahnzarovej (157). Bazując na tablicach dla planów o układzie 2^2 i wartości $\alpha = 1,414$ liczba punktów centralnych powinna wynosić 5.

Konkludując, liczbę eksperymentów dla wybranego planu można opisać w postaci:

$$N = 2^k + 2k + N_c \quad [19]$$

Zatem wartość $N = 13$. Ostateczny plan eksperymentu dla czynników w bezwymiarowym układzie współrzędnych został przedstawiony w tabeli 4.

Tabela 4. Plan eksperymentu dla modyfikacji hydrolizą zasadową.

Numer eksperymenty	Rodzaj punktu	Kolejność wykonania	Zmienna niezależna w bezwymiarowym układzie współrzędnych	
			x1	x2
1	czynnikowy	6	- 1	- 1
2	czynnikowy	5	+ 1	- 1
3	czynnikowy	2	- 1	+ 1
4	czynnikowy	4	+ 1	+ 1
5	promienisty	1	- 1,414	0
6	promienisty	3	+1,414	0
7	promienisty	7	0	- 1,414
8	promienisty	13	0	+ 1,414
9	centralny	11	0	0
10	centralny	12	0	0
11	centralny	10	0	0
12	centralny	9	0	0
13	centralny	8	0	0

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych dopasowano model regresji wielomianowej II-go stopnia dla dwóch zmiennych: zawartości grup karboksylowych (C_{COOH}), oraz ubytku masy próbki ($\% \Delta m$). Model ten uwzględniał efekty liniowe, kwadratowe oraz wzajemne oddziaływania zmiennych niezależnych.

Optymalizacja wielokryterialna bazuje na funkcji pożądania, która umożliwia jednoczesną maksymalizację zawartości grup karboksylowych na powierzchni materiału przy jednoczesnej minimalizacji ubytku masy próbki. Wartości funkcji pożądania dla każdej zmiennej odpowiedzi znormalizowano tak, aby zawierały się w przedziale od 0 do 1. Globalna funkcja pożądania została określona jako średnia geometryczna z poszczególnych funkcji składowych:

$$D = (d_{C_{COOH}} \cdot d_{\% \Delta m})^{1/2} \quad [20]$$

Obliczenia modelowe przeprowadzono w programie MATLAB_R2025a.

6.1.3. Optymalizacja warunków procesu modyfikacji dwuetapową hydrolizą zasadową.

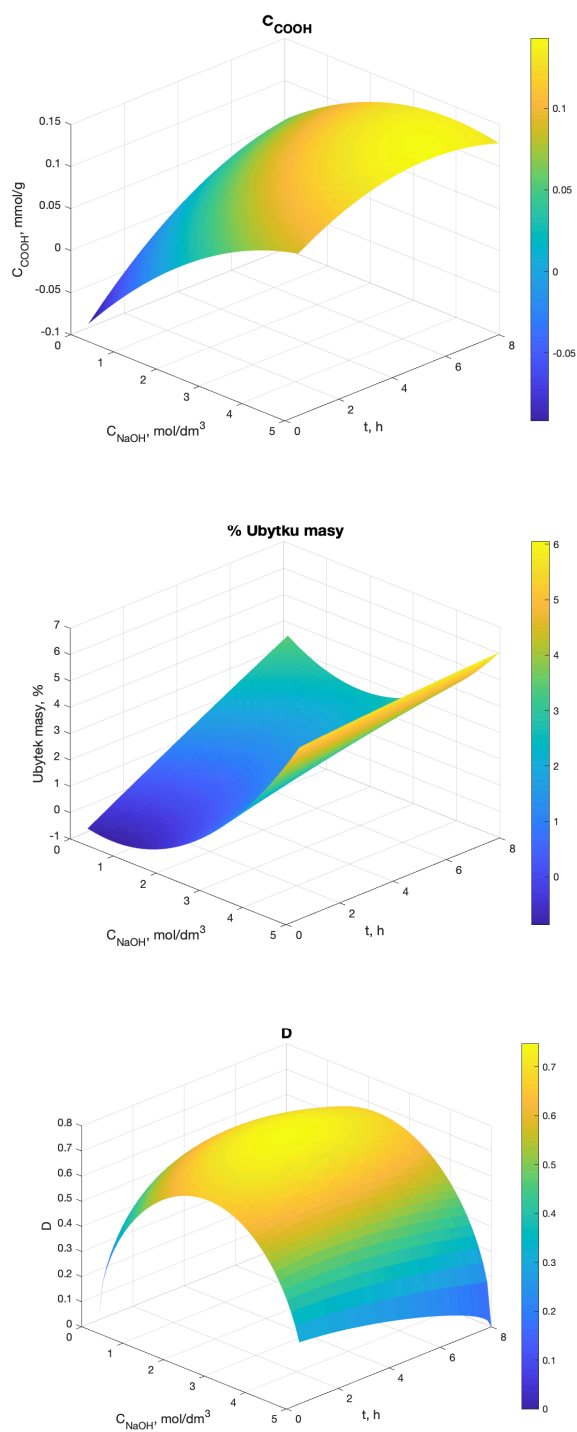
Bazując na wynikach uzyskanych w badaniach wstępnych doboru metody modyfikacji zasadowej (6.1.1.), aby uzyskać jak największą ilość grup karboksylowych przy jak najmniejszym ubytku masy materiału (degradacji), rozwinięto nowy model matematyczny. Model ten opisuje reakcje hydrolizy na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych w wyniku przeprowadzenia procesu hydrolizy dwuetapowej zgodnie z założeniami stworzonego planu eksperymentu dla którego poziomy rzeczywistych zmiennych procesu dla obu etapów modyfikacji przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Poziomy kodowane i poziomy rzeczywiste, zmiennych niezależnych wykorzystane w planie eksperymentu dla dwuetapowej hydrolizy powierzchni materiału PLA.

Etap I					
	Poziom kodowany				
Zmienna niezależna	- α	- 1	0	+ 1	+ α
	Poziom rzeczywisty				
C_{NaOH} , mol/dm ³	0,10	0,80	2,60	4,30	5,00
t , h	0,50	1,60	4,25	6,90	8,00
Etap II					
	Poziom kodowany				
Zmienna niezależna	- α	- 1	0	+ 1	+ α
	Poziom rzeczywisty				
$C_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}$, %	0,10	0,96	3,05	5,14	6,00
t , h	0,50	1,60	4,25	6,90	8,00

Stężenia reagentów i czasy kontaktu z PLA dobrano tak, aby uzyskać najbardziej korzystne ekonomicznie warunki procesu prowadzonego w temperaturze otoczenia (20 ± 2 °C). Założenie takie przyjęto ze względu na temperaturę zeszklenia PLA (55 °C), którego struktura w wyższej temperaturze mogłaby ulec degradacji.

Na podstawie wyników przeprowadzonych eksperymentów wyznaczono funkcje aproksymujące w celu opisanie zależności pomiędzy zmiennymi w postaci wielomianu drugiego stopnia dla obu etapów modyfikacji, mając na uwadze zarówno zawartość grup karboksylowych na powierzchni materiału jak i stopień degradacji materiału wyrażony jako % ubytku masy. Na rysunku 11 zobrazowano w wymiarze 3D powierzchnie odpowiedzi układu oraz powierzchnię funkcji pożądaną.



Rysunek 11. Wizualizacja przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla modelu hydrolizy zasadowej za pomocą NaOH wyrażona jako (A) zawartość grup karboksylowych na powierzchni materiału, (B) procentowy ubytek masy materiału dla drugiego etapu modyfikacji powierzchni PLA, (C) wizualizacja powierzchni funkcji pożądaną.

Ocenę jakości dopasowania przeprowadzono na podstawie analizy wariancji (ANOVA), testu istotności Fishera oraz współczynnika determinacji R^2 .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - \bar{y}^{\text{exp}})^2} \quad [21]$$

gdzie y_i^{exp} – wartości eksperymentalne, y_i^{mod} – wartości obliczone z modelu, $\bar{y}^{\text{exp}}$ – średnia arytmetyczna wartości eksperymentalnych, n – liczba punktów eksperymentalnych

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad [22]$$

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{mod}} - \bar{y}^{\text{exp}})^2 \quad [23]$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{mod}})^2 \quad [24]$$

$$F = \frac{SS_R/p}{SS_E/(n - p - 1)} \quad [25]$$

Gdzie SS_T – całkowita suma kwadratów, SS_R – suma kwadratów regresji, SS_E – suma kwadratów błędu, y_i^{exp} – wartości eksperymentalne, y_i^{mod} – wartości obliczone z modelu, $\bar{y}^{\text{exp}}$ – średnia arytmetyczna wartości eksperymentalnych, F – test istotności Fishera, n – liczba punktów eksperymentalnych, p – liczba estymowanych parametrów modelu

Analiza procesu przeprowadzona przy użyciu modelu [14] uwzględniającego efekty liniowe, kwadratowe oraz interakcję stężenia reagenta i czasu reakcji wykazała, że proces hydrolizy zasadowej zależał zarówno od stężenia NaOH jak i od czasu kontaktu z powierzchnią PLA. Model ten osiągnął współczynnik determinacji (R^2) na poziomie 0,897. Uzyskane wartości dla czynników liniowych, kwadratowych oraz wyrazu wolnego przedstawiono w Tabeli 6. Ocena poszczególnych parametrów modelu wskazuje, że istotny wpływ na hydrolizę powierzchni oraz generację wolnych grup karboksylowych ma stężenie NaOH ($p = 0,0070$) oraz czas prowadzenia procesu modyfikacji ($p = 0,0155$). Efekty nieliniowe (NaOH^2 , $p = 0,0898$; t^2 , $p = 0,1165$) nie wykazały istotności statystycznej na założonym poziomie $p < 0,05$. Niemniej jednak uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wpływ parametrów na proces w analizowanym zakresie wartości. Dodatkowo niski średni błąd kwadratowy wynoszący 0,0217, oraz

wartości testu istotności Fishera (12,20; $p = 0,0024$) dla całego modelu potwierdzają wysoką zdolność predykcyjną modelu.

Tabela 6. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji wraz z parametrami statystycznymi modelu przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału.

Czynnik	b_i	SE	tStat	p
Wyraz wolny	-0,1164	0,0378	-3,077	0,0179
NaOH	0,0663	0,0176	3,773	0,0070
t	0,0380	0,0120	3,180	0,0155
NaOH·t	-0,0031	0,0023	-1,327	0,2260
NaOH ²	-0,0054	0,0027	-1,968	0,0898
t^2	-0,0021	0,0012	-1,791	0,1165
Liczba eksperymentów: 13		Liczba stopni swobody: 7		
Średni błąd kwadratowy: 0,0217				
R ² = 0,897		R ² _{skorygowany} = 0,823		
Test istotności Fishera względem modelu zerowego: 12,20; p = 0,0024				

Wyniki uzyskane dla modelu [14] opisującego procentowy ubytek masy próbki przedstawione zbiorczo w Tabeli 7. Dokładność przewidywań uzyskano ze wskaźnikiem determinacji (R^2) na poziomie 0,878. Niemniej jednak żaden z efektów nie wykazał poziomu istotności na poziomie 0,05. Jedynie efekt kwadratowy stężenia osiągnął istotność na poziomie granicznym ($p = 0,081$), który można przyjąć jako wartość graniczną i uznać za statystycznie istotną.

Wyższa wartość średniego błędu kwadratowego (0,618) wskazuje na rozproszenie reszt wokół linii regresji co sugeruje, że przewidywania za pomocą tego modelu mogą być obarczone istotnym błędem.

Tabela 7. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu opisującego ubytek masy materiału w wyniku hydrolizy za pomocą NaOH.

Czynnik	b_i	SE	tStat	p
Wyraz wolny	-0,0823	1,078	-0,0763	0,9413
NaOH	-0.1717	0,5011	-0,3427	0,7419
t	0,20245	0,3410	0,5937	0,5714
NaOH·t	0,0329	0,0666	0,4943	0,0812
NaOH ₂	0,1582	0,0078	2,036	0,8509
t^2	-0,0065	0,0333	-0,1951	0,9219
Liczba eksperymentów: 13		Liczba stopni swobody: 7		
Średni błąd kwadratowy: 0,618				
R ² = 0,878		R ² _{skorygowany} = 0,791		
Test istotności Fishera względem modelu zerowego: 10,10; p = 0,00426				

Wyższa wartość średniego błędu kwadratowego uzyskana w modelu [14] wskazuje na rozbieżność pomiędzy przewidywanymi a danymi empirycznymi. Może to powodować wyższą niepewnością predykcji modelu opisującego degradację powierzchni próbki, jednak wartości testu istotności Fishera (10,10; p = 0,0043) dla całego modelu sugerują jego dobrą zdolność predykcyjną.

Bazując na informacjach uzyskanych z przeprowadzonej optymalizacji oraz z otrzymanych dwóch modeli, mając na celu określenie punktu, w którym uzyskany zostanie optymalny przyrostu zawartości grup karboksylowych na powierzchni z jednocześnie optymalnie niską degradacją materiału uzyskując kompromisowe warunki, wykonano optymalizację wielokryterialną z zastosowaniem funkcji pożądania (D). Najwyższą wartość D dla funkcji pożądania wynoszącą 0,785 uzyskano przy stężeniu NaOH 1,90 mol/dm³, oraz dla czasu 5,5 h. Prognozowanie przy użyciu tego modelu przewiduje w tym punkcie stężenie grup karboksylowych na poziomie 0,104 mmol/g oraz ubytek masy materiału 1,43%. W celu weryfikacji dokładności predykcji modelu względem eksperymentu wykonano test w punkcie (D=0,785) i obliczono błąd względny (RE) według wzoru:

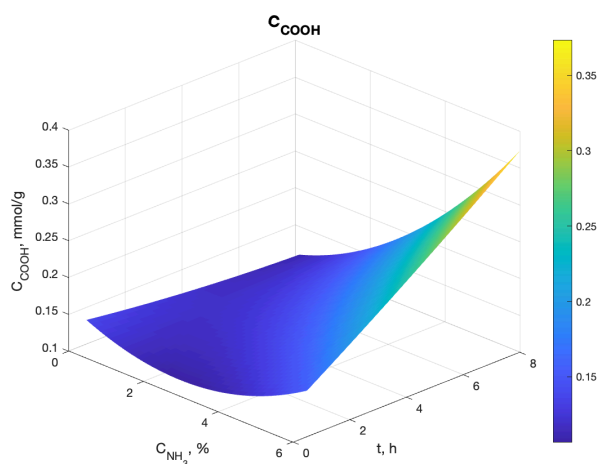
$$RE = \frac{|x_{\text{mod}} - x_{\text{exp}}|}{x_{\text{exp}}} \cdot 100\% \quad [26]$$

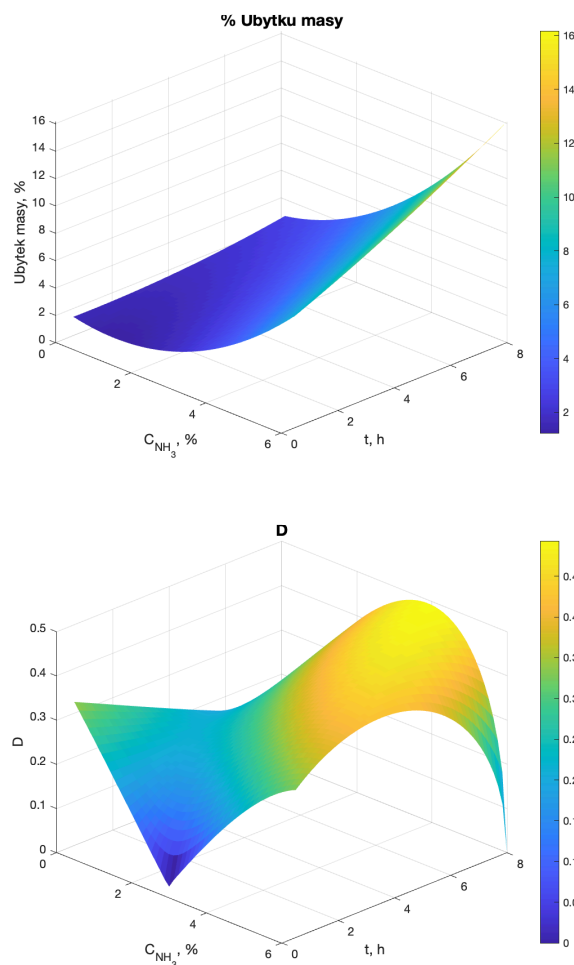
Błąd względny uzyskany dla zawartości grup karboksylowych wynosił 4,93%, natomiast dla ubytku masy 13,8%. Model trafnie przewiduje hydrolizę powierzchni oraz poziom występowania grup karboksylowych, jednak zgodnie z wcześniejszymi dywagacjami niedoszacowuje wartość ubytku masy próbki.

Tabela 8. Porównanie wartości modelowych z rzeczywistymi wartościami eksperymentalnymi dla pierwszego etapu hydrolizy PLA.

	Wartość modelowa	Wartość eksperymentalna	RE
C_{COOH} , mmol/g	0,104	0,099	4,93 %
% Δm	1,43	1,66	13,8 %

Analogiczne postępowanie przeprowadzono dla opracowania parametrów drugiego etapu modyfikacji polegającego na dalszej hydrolizie powierzchni z wykorzystaniem roztworu amoniaku jako reagenta. Do badań wykorzystano próbki uzyskane w wyniku pierwszego etapu modyfikacji dla których wartość funkcji pożądaną wynosiła 0,785 w oparciu o poziomy eksperymentalne czynniki określone w Tabeli 5. Rezultaty uzyskane dla drugiego etapu modyfikacji przedstawiono w formie graficznej na rysunku 12.





Rysunek 12. Wizualizacja przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla drugiego etapu modyfikacji wyrażona jako (A) zawartość grup karboksylowych na powierzchni materiału, (B) procentowy ubytek masy materiału dla drugiego etapu modyfikacji powierzchni PLA, (C) wizualizacja powierzchni funkcji požądania.

Analizując rezultaty uzyskane dla planu eksperymentu przedstawione w Tabeli 9, opisującego drugi etap modyfikacji można zauważyć, że model regresji wielomianowej drugiego stopnia dla przyrostu ilości grup karboksylowych w procesie modyfikacji powierzchni wydruku PLA charakteryzuje się wysoką dokładnością predykcji. Współczynnik determinacji (R^2) osiągnął poziom 0,988 oraz niską wartość średniego błędu kwadratowego (0,0079) co wskazuje, iż model opisuje w dobrym stopniu zmienność danych. Potwierdzają to również wartości testu istotności statystycznej Fishera dla całego modelu (113,0; $p = 1,53 \cdot 10^{-6}$). Wyraz wolny oraz liniowe efekty stężenia $NH_3 \cdot H_2O$ osiągnęły wysoką istotność statystyczną co sugeruje, że zmiany stężenia $NH_3 \cdot H_2O$ w roztworze wpływają znacząco na generowanie grup karboksylowych. Liniowy efekt wpływu czasu nie osiągnął istotności statystycznej,

jednak interakcja czasu i stężenia reagenta charakteryzuje się bardzo wysokim wpływem na rezultat modyfikacji ($p = 0,0001$), dodatkowo wpływ efektu kwadratowego stężenia wykazuje wysoką istotność statystyczną ($p = 0,0002$). Wyniki te wskazują na to, że wydłużenie czasu i zwiększanie stężenia reagenta w sposób nieliniowy przyspiesza proces modyfikacji.

Tabela 9. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji wraz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla drugiego etapu hydrolizy.

Czynnik	b_i	SE	tStat	p
Wyraz wolny	0,1424	0,0138	10,30	$1,75 \cdot 10^{-5}$
NH ₃ ·H ₂ O	-0,0276	0,0054	-5,140	0,0013
t	-0,0063	0,0044	-1,430	0,1958
NH ₃ ·H ₂ O ·t	0,0054	0,0007	7,461	0,0001
NH ₃ ·H ₂ O ²	0,0048	0,0007	6,927	0,0002
t^2	0,0003	0,0004	0,6382	0,5436
Liczba eksperymentów: 13		Liczba stopni swobody: 7		
Średni błąd kwadratowy: 0,00794				
R ² = 0,988		R ² _{skorygowany} = 0,979		
Test istotności Fishera względem modelu zerowego: 113,0; p = $1,53 \cdot 10^{-6}$				

W przypadku modelu opisującego % ubytek masy próbki dla drugiego etapu modyfikacji wyniki zbiorczo przedstawiono w Tabeli 10. Model osiągnął współczynnik determinacji na poziomie 0,988 jednak wartość średniego błędu kwadratowego (0,494) jest znacznie wyższa względem wartości uzyskanej dla modelu opisującego przyrost grup karboksylowych co wskazuje na wyższą niepewność predykcji modelu względem degradacji materiału. Efekt interakcji czasu i stężenia oraz efekt kwadratowy stężenia charakteryzują się wysoką istotnością statystyczną (kolejno $p = 0,0107$ oraz $p = 0,0002$) wskazują na nasilanie nieliniowej degradacji powierzchni przy wyższych stężeniach oraz przy rosnącym czasie modyfikacji. Test istotności statystycznej Fishera dla całego modelu osiągnął wartość 111,0 przy istotności statystycznej $p = 1,65 \cdot 10^{-6}$, co wskazuje na statystyczną istotność całego

modelu. Niemniej jednak wartość średniego błędu kwadratowego nie potwierdza wiarygodności prognozowań modelowych.

Tabela 10. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu opisującego ubytek masy materiału dla drugiego etapu hydrolizy PLA.

Czynnik	b_i	SE	tStat	p
Wyraz wolny	1,685	0,8596	1,961	0,0907
NH ₃ ·H ₂ O	-0,7874	0,3344	-2,355	0,0507
t	-0,0663	0,2724	-0,2435	0,8146
NH ₃ ·H ₂ O · t	0,1539	0,0446	3,450	0,0107
NH ₃ ·H ₂ O ²	0,2989	0,0430	6,949	0,0002
t^2	0,0246	0,0266	0,9217	0,3873
Liczba eksperymentów: 13		Liczba stopni swobody: 7		
Średni błąd kwadratowy: 0,494				
R ² = 0,988		R ² _{skorygowany} = 0,979		
Test istotności Fishera względem modelu zerowego: 111, p = 1,65·10 ⁻⁶				

Na podstawie wykonanych eksperymentów oraz uzyskanych wyników dodatkowo przeprowadzono optymalizację wielokryterialną mającą na celu osiągnięcie kompromisowych parametrów modyfikacji pozwalających na maksymalizację grup karboksylowych przy równoczesnej minimalizacji erozji materiału. Najwyższy poziom funkcji pożądanego (D=0,493) osiągnięto dla stężenia reagenta 4% przy czasie modyfikacji 8h. W Tabeli 11. przedstawiono wartości oszacowane na podstawie modelu oraz wartości uzyskane w toku przeprowadzenia eksperymentu, dla oceny otrzymanych parametrów obliczono błąd względny (RE).

Tabela 11. Zestawienie wartości modelowych i eksperymentalnych dla drugiego etapu hydrolizy PLA.

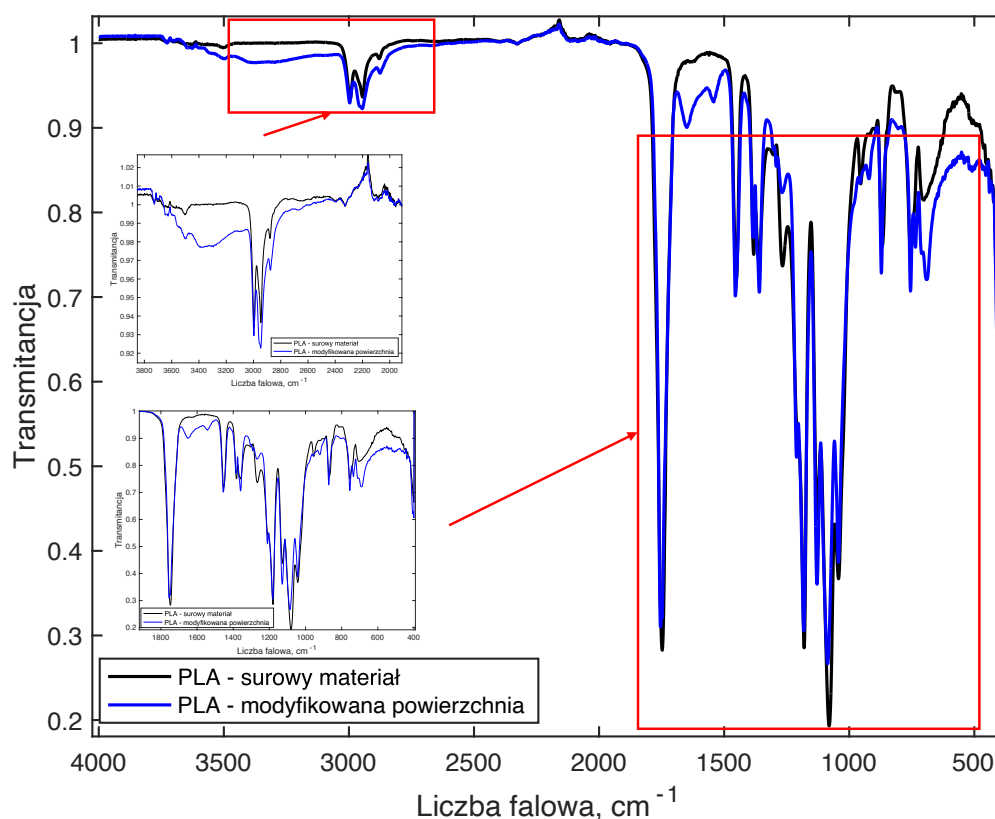
	Wartość modelowa	Wartość eksperymentalna	RE
CCOOH, mmol/g	0,245	0,233	5,15 %
%Δm	9,15	8,27	10,64 %

Weryfikacja modelu na podstawie przeprowadzenia eksperymentu wykazała błąd względny predykcji na poziomie 5,15% dla zawartości grup karboksylowych oraz 10,64% dla ubytku masy próbki. Wyniki te wskazują na zgodność predykcji modelu dotyczącą generacji grup karboksylowych poprzez zrywanie wiązań estrowych, natomiast predykcja dotycząca degradacji materiału wykazuje mniejszą zgodność danych empirycznych z danymi modelowymi.

Na podstawie wykonanego planu eksperymentu opracowano dwuetapową metodę modyfikacji materiału polimerowego, którą następnie wykorzystano do dalszych badań nad oceną przydatności uzyskanego materiału do adsorpcji jonów metali ciężkich.

6.1.4. Analiza FTIR zmodyfikowanego PLA

Na Rysunku 13 przedstawiono wyniki analizy FTIR. Zamieszczone widma otrzymano dla materiału surowego PLA oraz wybranych próbek po procesie modyfikacji dwuetapowej roztworami NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Rysunek 13. Widma ATR-FTIR materiału PLA (linia czarna – materiał surowy, linia niebieska – materiał po modyfikacji).

W celu określenia grup funkcyjnych na powierzchni materiału przed i po modyfikacji płytek drukowany z PLA zastosowano technikę ATR-FTIR. Charakterystyczny pik, który zaobserwowano przy 1750 cm^{-1} świadczy o obecności łańcucha węglowego połączonego wiązaniami estrowymi, co jest widoczne w obu widmach, jednak w próbce po modyfikacji intensywność tego piku jest mniejsza co świadczy o pomyślnym zerwaniu części wiązań estrowych na powierzchni materiału. Piki związane z drganiami rozciągającymi grup metylowych $-\text{CH}_3$ zarejestrowano w przedziale $2930 - 3000\text{ cm}^{-1}$. W próbce po modyfikacji zauważyć można również rozmyty sygnał w przedziale $3050 - 3500\text{ cm}^{-1}$ odpowiadający grupom hydroksylowym $(-\text{OH})$, których w widmie surowego materiału nie obserwujemy. W próbce po modyfikacji zauważyć można również zwiększenie intensywności pasma przy 1360 cm^{-1} mogące odpowiadać zwiększeniu grup karboksylowych na powierzchni materiału $(-\text{COOH})$. Zwiększeniu uległa również intensywność drgań przy długości fali 1455 cm^{-1} przypisywana wiązaniu $\text{C}=\text{O}$ w grupie karboksylowej. Przy 1266 cm^{-1} w próbce przed modyfikacją widoczny jest wyraźny pik pochodzący

od drgań rozciągających C-O pochodzących z wiązania estrowego. W przypadku próbki po modyfikacji sygnał ten jest wyraźnie słabszy. W próbce po modyfikacji zauważyć można wystąpienie dwu nowych sygnałów przy 1540 cm^{-1} i 1648 cm^{-1} , które mogą świadczyć o wbudowaniu w strukturę powierzchni polimeru grup N-H, sygnały te pochodzą prawdopodobnie od drgań deformacyjnych wiązania N-H, oraz drgań rozciągających C-N w grupach amidowych.

6.1.5. Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej

Porównanie efektywności modyfikacji zasadowej powierzchni PLA z wykorzystaniem roztworów NaOH i $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ w różnych warunkach wskazuje, że modyfikacja prowadzona wyłącznie w środowisku amoniakalnym nie powoduje istotnego przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału. Z kolei zastosowanie wodorotlenku sodu skutkuje wyraźną aktywacją powierzchni PLA. Obecność grup karboksylowych oceniono za pomocą barwienia błękitem toluidynowym. Wyniki te są zgodne z literaturą wskazującą, że hydroliza zasadowa PLA prowadzi do rozrywania wiązań estrowych i powstawania wolnych grup -OH i -COOH (158,159).

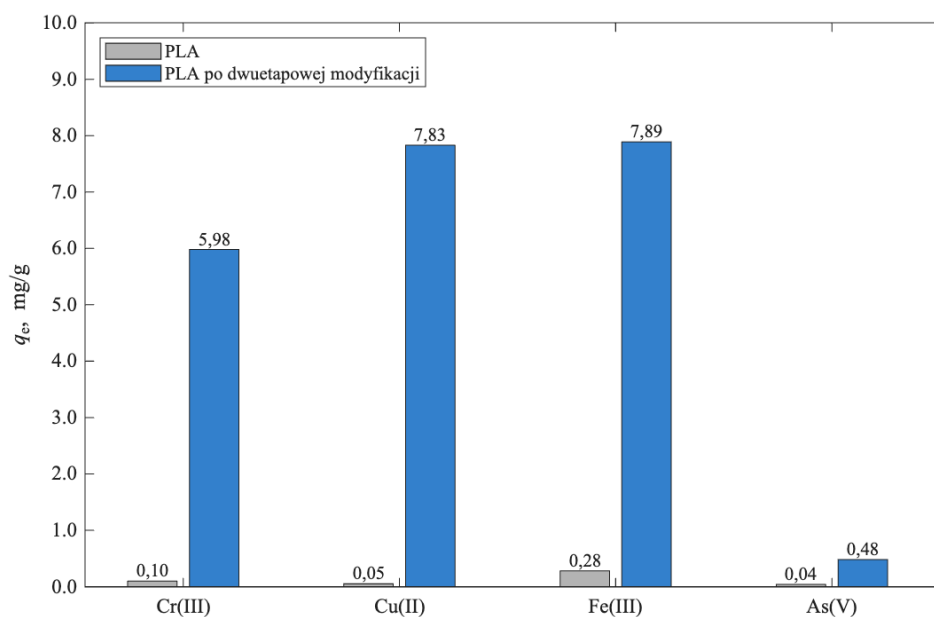
W celu ilościowego opisu procesu opracowano model matematyczny wielomianu drugiego stopnia oparty na centralnym planie kompozytowym. Model uwzględniał dwa czynniki niezależne: stężenie zasady oraz czas modyfikacji. Analiza wariacji wykazała istotny wpływ NaOH i czasu kontaktu na proces hydrolizy, co znajduje potwierdzenie w literaturze, która podaje, iż dynamika aktywacji PLA zależy od stężenia zasady oraz czasu jej oddziaływania (158,159). Uzyskany model można zatem uznać za dobrze opisujący przebieg reakcji w badanym zakresie. W kolejnym kroku opracowano analogiczny model matematyczny dla drugiego etapu modyfikacji wykorzystując jako reagent $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, a uzyskane wyniki poddano optymalizacji wielokryterialnej z wykorzystaniem funkcji pożądania. Działanie to pozwoliło na maksymalizację dostępnych grup karboksylowych oraz minimalizację degradacji materiału. Uzyskane rezultaty potwierdziły zgodność modelu z danymi doświadczalnymi. Dwuetapowa procedura pozwala na zwiększenie liczby grup karboksylowych bez znaczącej degradacji struktury polimeru, co jest zgodne z danymi literaturowymi wykazującymi, że środowisko amoniakalne i temperatura otoczenia umożliwiają modyfikację PLA bez nadmiernej depolimeryzacji (160,161).

Analizy FTIR potwierdziły obecność grup karboksylowych na powierzchni PLA powstałe w wyniku modyfikacji metodą hydrolizy zasadowej. Skutkiem modyfikacji jest spadek intensywności pasm C=O odpowiadających wiązaniom estrowym oraz pojawienie się pasma -OH. Następuje również zwiększenie intensywności drgań C=O w grupach karboksylowych. Zmiany te jednoznacznie potwierdziły skuteczność modyfikacji materiału poprzez wytworzenia na powierzchni grup karboksylowych i hydroksylowych. Dodatkowo zarejestrowano słabe sygnały mogące wskazywać na obecność wiązań N-H i C-N pochodzące z reakcji materiału z $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Uzyskane wyniki są zgodne z literaturą dotyczącą modyfikacji PLA metodami hydrolizy zasadowej (158,162). Na podstawie otrzymanych wyników potwierdzono skuteczność dwuetapowej modyfikacji powierzchni materiału poprzez generowanie grup funkcyjnych.

6.2. Zastosowanie PLA modyfikowanego metoda hydrolizy zasadowej do sorpcji jonów metali ciężkich

6.2.1. Wpływ rodzaju jonu

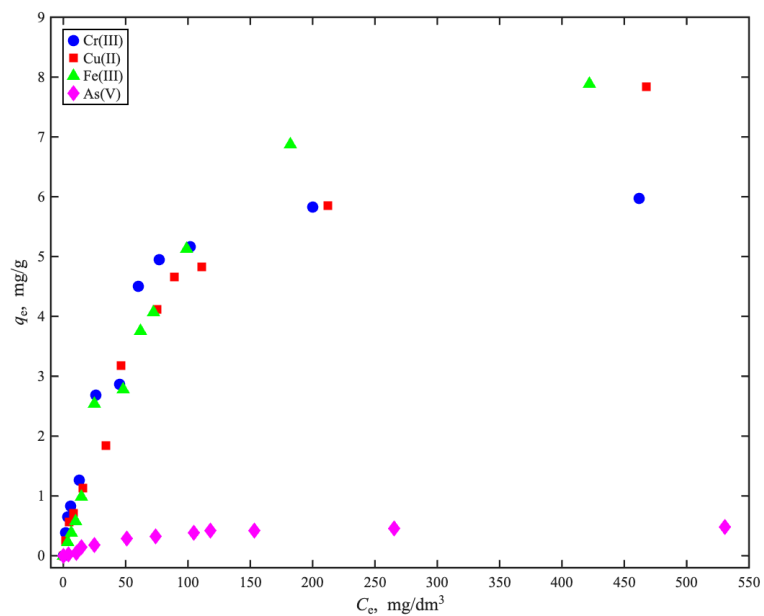
Na rysunku 14 przedstawiono porównanie powinowactwa powierzchni materiału PLA przed modyfikacją oraz po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową do jonów Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) z zachowaniem identycznych warunków początkowych ($C_{\text{in}} = 500 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH} = 4,0$, $t = 24 \text{ h}$). Uzyskane wartości q_e wskazują jednoznacznie, iż przeprowadzona modyfikacja powiększyła zdolności sorpcyjne materiału wobec wszystkich badanych jonów.



Rysunek 14. Wpływ modyfikacji na wzrost powinowactwa powierzchni do metali ciężkich.

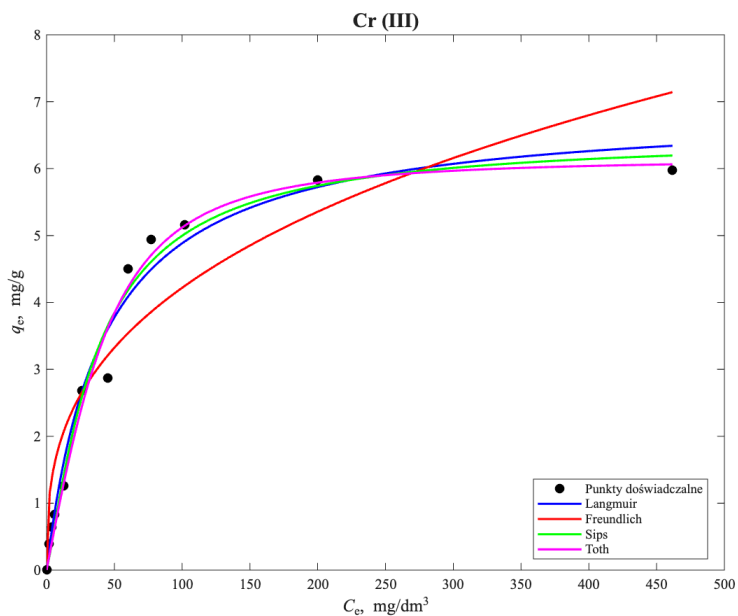
Jedynie w przypadku jonów As(V) zaobserwowany wzrost q_e był nieznaczny, co potwierdza ograniczoną zdolność materiału do wiązania anionów na powierzchni. Niemniej jednak, zastosowanie dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową zwiększyło liczbę oraz różnorodność miejsc aktywnych zdolnych do wiązania kationów metali na powierzchni materiału PLA.

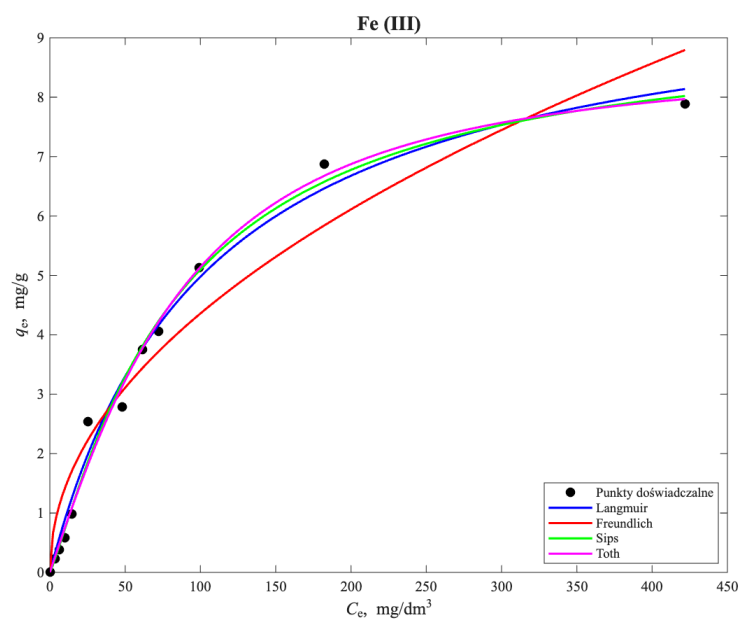
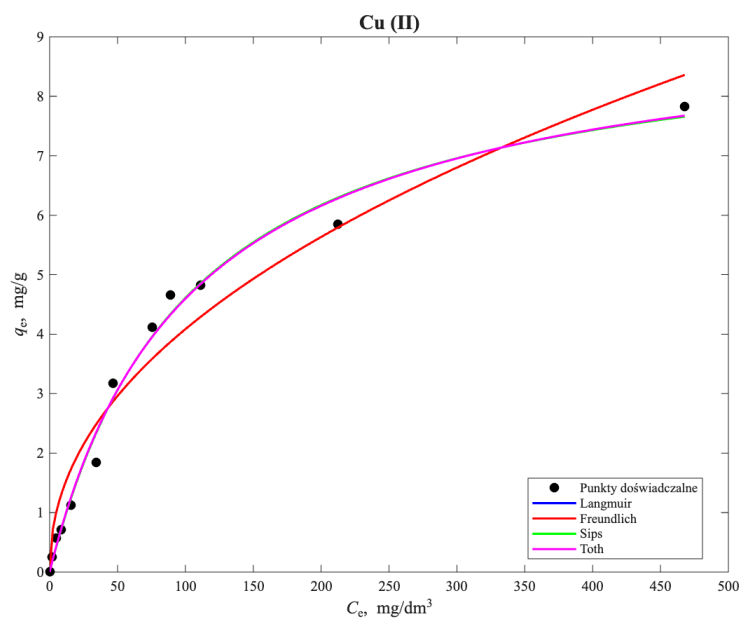
Na rysunku 15 przedstawiono przebieg izoterm sorpcji jonów Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V). Dla wszystkich kationów zaobserwowano typowy przebieg izoterm typu L według klasyfikacji Giles'a, charakterystycznych dla sorpcji monowarstwowej na energetycznie jednorodnej powierzchni. W zakresie niskich stężeń równowagowych obserwuje się stromy wzrost wartości q_e , co może wskazywać na wysokie powinowactwo powierzchni do jonów, natomiast wraz ze wzrostem wartości stężeń równowagowych przebieg krzywych równowagowych ulega wypłaszczeniu wskazując na wysycenie dostępnych centrów aktywnych i osiągnięcie stanu równowagi sorpcji.

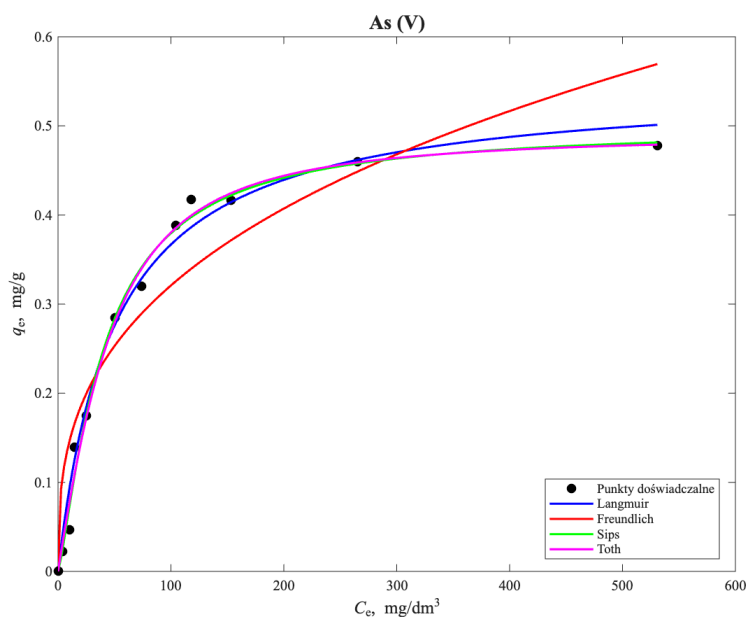


Rysunek 15. Izotermie sorpcji jonów metali na modyfikowanej powierzchni PLA.

Na rysunku 16 zobrazowano dopasowanie czterech modeli równowagowych do punktów eksperymentalnych dla sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III) oraz As(V) na materiale A-PLA. Parametry modeli równowagowych wraz z wartościami testów statystycznych zestawiono w tabelach 12-15.







Rysunek 16. Modelowanie równowagi sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III) i As(V) na materiale po dwuetapowej modyfikacji.

Tabela 12. Parametry modelu Langmuira oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.

Metal	q_m	K	MSE	σ	TF
Cr (III)	6,912	0,0241	11,49	0,3759	37,22
Cu (II)	9,340	0,0097	11,31	0,2818	86,79
Fe (III)	10,14	0,0096	20,98	0,3271	72,07
As (V)	0,5477	0,0203	20,53	0,0231	56,94

Analizując dane zestawione w Tabeli 12, widać że dla modelu Langmuira największą maksymalną pojemność sorpcyjną (q_m) osiągnięto dla Fe(III) (10,14 mg/g) oraz Cu(II) (9,340 mg/g), nieco niższą dla Cr(III) (6,912mg/g) oraz najniższą (0,5477 mg/g) dla As(V). Wyniki te wskazują na ograniczoną zdolność wiązania metali występujących w formie anionowej. Z kolei dla form kationowych metali uzyskano pojemność sorpcyjną rzędu kilku – kilkunastu mg/g (6,912 – 10,14). Wartości stałych równowag adsorpcji (K) wskazują na duże powinowactwo kationów metali do sorbentu. Najwyższe wartości uzyskano dla Cr(III) natomiast najniższe dla Fe(III) oraz Cu(II). Uzyskana dla sorpcji jonów Cr(III) wysoka wartość stałej równowagi oraz duża pojemność sorpcyjna sugerują występowanie na powierzchni PLA określonej ilości

miejsz aktywnych, które silnie wiążą trójwartościowe kationy chromu. Dla sorpcji jonów Fe(III) uzyskano większą maksymalną pojemność sorpcyjną przy znacznie niższych wartościach stałej równowag. Sugeruje to większe powinowactwo sorbentu do trójwartościowych kationów metali. Jakość dopasowania modelu dla sorpcji Cu(II) jest dobra i charakteryzuje się dobrymi wartościami błędu średniego (MSE), natomiast dla żelaza i arsenu krzywe modelowe znacznie odbiegają od punktów eksperymentalnych, co może wynikać z rozkładu punktów eksperymentalnych, które obarczone są błędem analitycznym.

Parametry dopasowania izotermy Freundlicha dla badanych metali zestawiono w tabeli 13. Wyznaczony współczynnik heterogeniczności (n) dla wszystkich metali jest większy od 2, co sugeruje wiązanie metali na powierzchni heterogenicznej, co potwierdzałoby obecność różnych grup funkcyjnych (-COOH i -N-H) odpowiedzialnych za wiązanie jonów metali ciężkich.

Dopasowanie danych modelowych do punktów eksperymentalnych w tym przypadku jest wyraźnie gorsze niż dla modelu Langmuira. Wartości średniego błędu (MSE) są wysokie, a wartości Testu Fishera (TF) są niskie, zatem model nie odzwierciedla mechanizmu zachodzącego procesu.

Tabela 13. Parametry modelu Freundlicha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.

Metal	K	n	MSE	σ	TF
Cr (III)	0,8645	2,905	49,42	0,8716	6,925
Cu (II)	0,4815	2,154	42,53	0,5824	20,32
Fe (III)	0,4616	2,051	70,00	0,7480	13,78
As (V)	0,0659	2,909	65,08	0,0672	6,730

Parametry dopasowania modelu izotermy Sipsa przedstawiono w Tabel 14. Analizując wartości uzyskane dla modelu Sipsa widać, że dla sorpcji Cu(II) parametr $n = 1,001$ i model Sipsa redukuje się do postaci modelu Langmuira. Wartości pozostałych parametrów (q_m i K) są niemal identyczne z wartościami uzyskanymi dla modelu Langmuira. Analizując zastosowanie modelu Sipsa do opisu sorpcji Fe(III) można zauważyć znaczne mniejsze błędy estymacji. Wartość $n > 1$, wskazuje na sorpcję

na niejednorodnej powierzchni lub zmianę mechanizmu sorpcji w zależności od stopnia pokrycia miejsc aktywnych. Estymowana wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej (q_m), jest mniejsza od uzyskanej dla modelu Langmuira. Biorąc pod uwagę wartości Testu Fishera 37,22 dla Langmuira i 43,33 dla Sipsa, lepsze wyniki modelowania równowagi sorpcji Cr(III) uzyskano dla modelu Sipsa. Ponadto dla sorpcji Cr(III) podobnie jak dla sorpcji Fe(III) wartość parametru $n > 1$, co sugeruje niejednorodny rozkład miejsc aktywnych na powierzchni sorbentu. Bazując na wartości błędu średniego ($MSE=9,905$) oraz testu Fishera ($TF=103,7$), najlepsze dopasowanie modelu Sipsa uzyskano dla sorpcji As(V).

Tabela 14. Parametry modelu Sipsa oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.

Metal	q_m	K	n	MSE	σ	TF
Cr (III)	6,488	0,0273	1,204	16,60	0,3695	43,33
Cu (II)	9,334	0,0098	1,001	11,34	0,2989	86,79
Fe (III)	9,268	0,0119	1,153	9,896	0,3177	85,96
As (V)	0,4994	0,0247	1,275	9,905	0,0182	103,7

Izoterma Totha jest modelem trójparametrycznym zbliżonym do modelu Sipsa uwzględniającym zarówno założenia modelu Langmuira jak i niejednorodność powierzchni sorpcyjnej. Od modelu Sipsa różni się przebiegiem krzywej modelowej. Parametry dopasowania dla modelu Totha przedstawiono w tabeli 15. Uzyskane wartości parametrów modelu oraz testów statystycznych są zbliżone do modelu Sipsa. Dla Cr(III), Fe(III) i As(V) parametr heterogeniczności $n > 1$, co sugeruje heterogeniczną sorpcję.

Tabela 15. Parametry modelu Totha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.

Metal	q_m	K	n	MSE	σ	TF
Cr (III)	6,152	0,0173	1,762	15,06	0,3390	51,51
Cu (II)	9,498	0,0098	0,9666	11,00	0,2987	86,93
Fe (III)	8,664	0,0088	1,522	11,84	0,3102	90,12

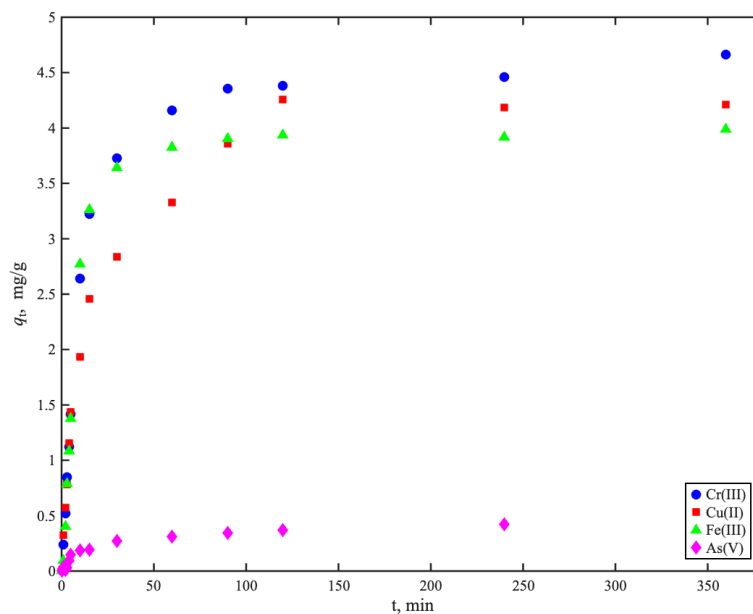
As (V)	0,4903	0,0162	1,534	13,50	0,0187	97,80
--------	--------	--------	-------	-------	--------	-------

W celu oceny adekwatności modeli równowagowych Langmuira, Sipsa i Totha, porównano wartości q_m wyestymowane z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Parametr ten przyjęto jako kluczowe kryterium oceny dopasowania modeli, ponieważ można go zweryfikować eksperymentalnie. W przypadku jonów Cr(III) model Langmuira przeszacowuje wartość q_m o 15 %, natomiast dla modeli Sipsa i Totha uzyskano wartość najlepiej przybliżającą wartość eksperymentalną. W przypadku modelu Totha błąd wynosi niecałe 3%. Wyniki te sugerują, że uproszczone założenia modelu Langmuira do monowarstwowej adsorpcji na jednorodnej energetycznie powierzchni nie znajdują potwierdzenia w eksperymencie, natomiast model Totha dopuszcza zróżnicowanie powierzchni sorpcyjnej oddając tym samym lepszą charakterystykę rzeczywistego układu sorpcyjnego.

Dla sorpcji Cu(II) wszystkie zastosowane modele wykazywały przeszacowanie wartości q_m o 20% w stosunku do wartości eksperymentalnych. Najmniejsze różnice zaobserwowano dla wartości wyestymowanych z modelu Langmuira i Sipsa. Taka zbieżność może sugerować, że sorpcji Cu(II) może przebiegać w układzie zbliżonym do monowarstwowej adsorpcji, a ograniczenia dokładności modeli mogą wynikać z bardziej złożonych zjawisk powierzchniowych. W przypadku oceny dopasowania modeli dla sorpcji Fe(III) największe przeszacowanie q_m uzyskano dla modelu Langmuira (rzędu 30%). Modele trójparametrowe Sipsa i Totha odzwierciedliły wartość eksperymentalną z lepszą precyzją, przy czym model Totha wskazał najmniejsze odchylenie wartości q_m modelowej od eksperymentalnej. Błąd poniżej 10% sugeruje heterogeniczność centrów sorpcyjnych na powierzchni materiału, która odnosi się do dwu rodzajów dostępnych grup funkcyjnych (karboksylowych i aminowych). Istotne znaczenia ma również występowanie różnych form specjacyjnych Fe(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, FeOH^{2+}) w badanym odczynie pH, które ulegają konkurencyjnej sorpcji. W przypadku sorpcji As(V) różnice pomiędzy wartościami modelowymi nie były od siebie drastycznie różne, jednak ponownie najbliższej wartości q_m eksperymentalnej była wartość uzyskana dla modelu Totha. Model Sipsa również wskazywał na stosunkowo dobre dopasowanie, natomiast model Langmuira ponownie przeszacował wartość q_m o 14%.

Na podstawie powyższych obserwacji można wnioskować, iż model Totha najlepiej przybliża eksperymentalną wartość q_m w trzech z czterech analizowanych układów sorpcyjnych. Jedyna rozbieżność to sorpcja Cu(II), gdzie lepsze dopasowanie uzyskano dla modelu Langmura i Sipsa. Generalnie, wszystkie modele przeszacowują eksperymentalną wartość q_m . Co więcej, dla trójparametrowych modeli Sipsa i Totha estymowana wartość współczynnika $n=1$, potwierdzając sorpcję homogeniczną. Dla wszystkich analizowanych jonów metali najmniejsze wartości testu Fishera i najwyższe wartości błędu średniego uzyskano dla modelu Freundlicha.

Do opisu kinetyki reakcji sorpcji najczęściej stosuje się model kinetyczny pseudo-reakcyjny pierwszego oraz drugiego rzędu, oraz równanie kinetyczne Elovicha. Na rysunku 17 zobrazowano rozkład punktów eksperymentalnych uzyskanych dla badań kinetyki reakcji sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) na powierzchni materiału poddanego dwuetapowej hydrolizie zasadowej. Wykres prezentuje zmiany stężenia jonów w fazie stałej w funkcji czasu q_t . Rozkład punktów uzyskany dla wszystkich jonów metali ma charakter typowy dla procesów sorpcji o silnym powinowactwie powierzchni do jonów metali, obejmując wyraźną szybką fazę początkową o dużej efektywności sorpcji oraz następną fazę spowolnienia odpowiadającą stopniowemu zapełnianiu centrów aktywnych. Dla kationów Cr(III), Cu(II) i Fe(III) obserwuje się szybki przyrost stężenia jonów w fazie stałej w pierwszych 5-15 minutach procesu, po czym przebieg krzywej ulega spłaszczeniu wskazując na wysycenie powierzchni sorpcyjnej. Uzyskane wartości q_t dla najdłuższego czasu kontaktu odpowiadają wartościom q_e (Cr(III): $q_t = 4,611$; $q_e = 4,504$; Cu(II): $q_t = 4,146$; $q_e = 4,115$; Fe(III) $q_t = 3,940$; $q_e = 4,063$; As(V): $q_t = 0,3810$; $q_e = 0,3883$), uzyskanym w eksperymentalnych badaniach równowagi sorpcji. Przebieg krzywych potwierdza efektywną sorpcję kationów metali oraz osiągnięcie stanu równowagi w czasie krótszym niż 2 h kontaktu.



Rysunek 17. Punkty eksperymentalne kinetyki reakcji procesu sorpcji jonów metali na modyfikowanej powierzchni PLA.

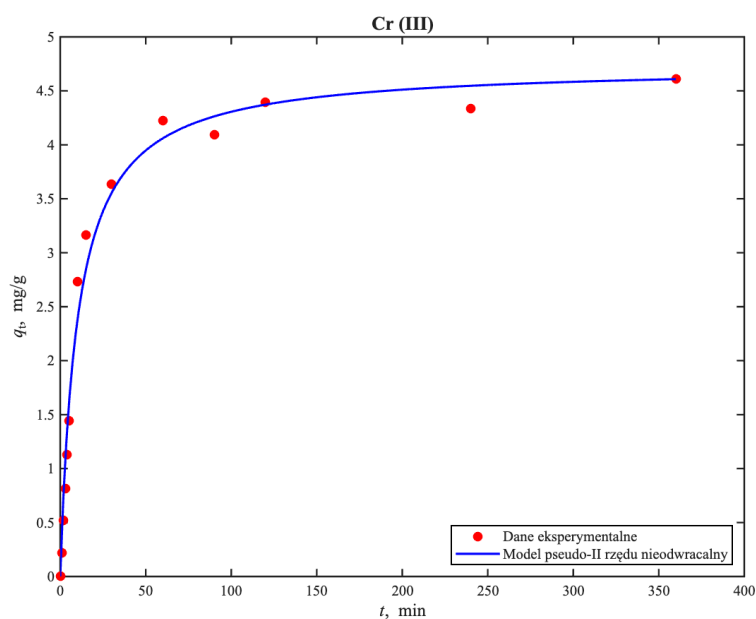
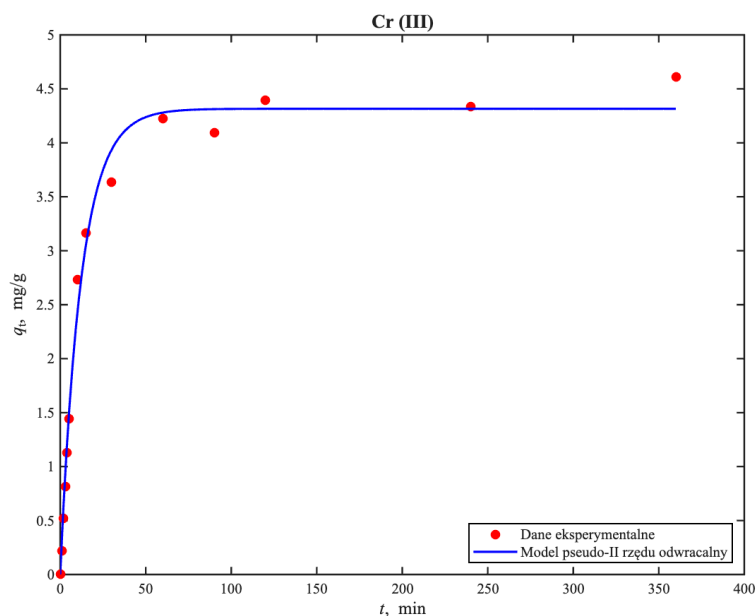
Jakość modelowania oceniono na podstawie wartości testów statystycznych oraz dopasowania krzywych kinetycznych do punktów eksperymentalnych. Każdy z wybranych modeli kinetycznych odzwierciedla inny mechanizm kinetyki sorpcji oraz pozwala wyznaczyć charakterystyczne parametry procesu, które zestawiono w Tabeli 16.

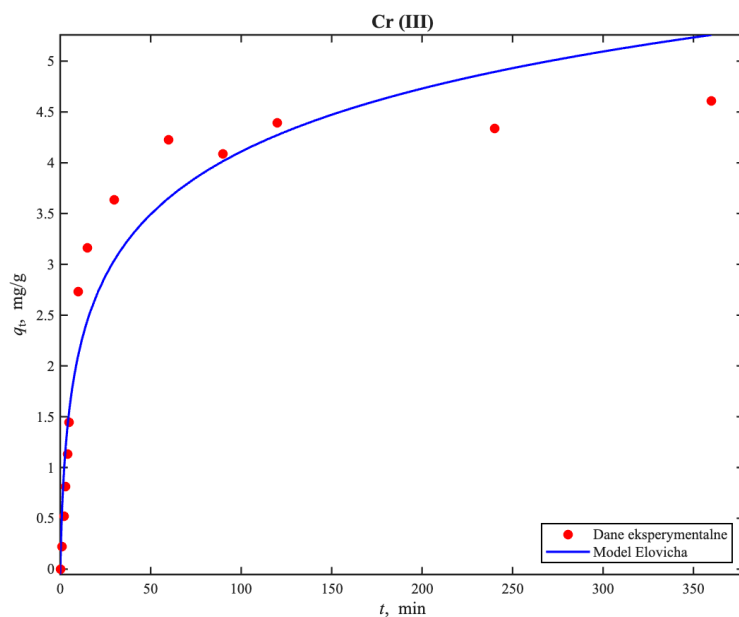
Tabela 16. Parametry kinetyczne oraz testy statystyczne dla sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydroliza zasadową.

Model Pseudo reakcyjny II-rzędu odwracalny						
Metal	q_m	q_e	k	MSE	σ	TF
Cr (III)	8,194	4,315	0,0086	0,0295	0,1938	350,2
Cu (II)	2,931	2,925	0,0001	0,4338	0,7430	13,96
Fe (III)	313,9	3,839	0,0198	0,0164	0,1445	529,4
As (V)	-745,8	0,3547	0,1121	0,0012	0,0396	57,50
Model Pseudo reakcyjny II-rzędu nieodwracalny						
Metal	q_e	k	MSE	σ	TF	
Cr (III)	4,736	0,0211	0,0436	0,2255	386,4	
Cu (II)	4,223	0,0201	0,0146	0,1306	849,6	
Fe (III)	4,223	0,0281	0,0913	0,3264	150,8	
As (V)	0,4067	0,1617	0,0006	0,0258	209,9	
Model Elovicha						
Metal	α	β	MSE	σ	TF	
Cr (III)	0,8503	1,11	0,2044	0,4884	77,63	
Cu (II)	0,7304	1,263	0,0472	0,2348	258,9	
Fe (III)	0,8391	1,250	0,3037	0,5953	41,12	
As (V)	0,0559	12,66	0,0009	0,0318	136,2	

Na rysunku 18 zobrazowano modelowanie kinetyki sorpcji dla Cr(III). Analizując przebieg krzywych modelowych widać, że model pseudo-reakcyjny odwracalny II rzędu wykazuje dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Niski błąd średni (0,0295) oraz niska wartość σ (0,1938), przy wysokiej wartości testu Fishera (350,2) sugerują możliwość występowania w układzie procesu desorpcji. Estymowana dla tego modelu wartość q_m (8,194 mg/g) jest znacznie większa niż wyznaczona eksperymentalnie (~6 mg/g), co sugeruje występowanie wieloetapowego mechanizmu sorpcji. Model pseudo-reakcyjny nieodwracalny II rzędu wykazuje

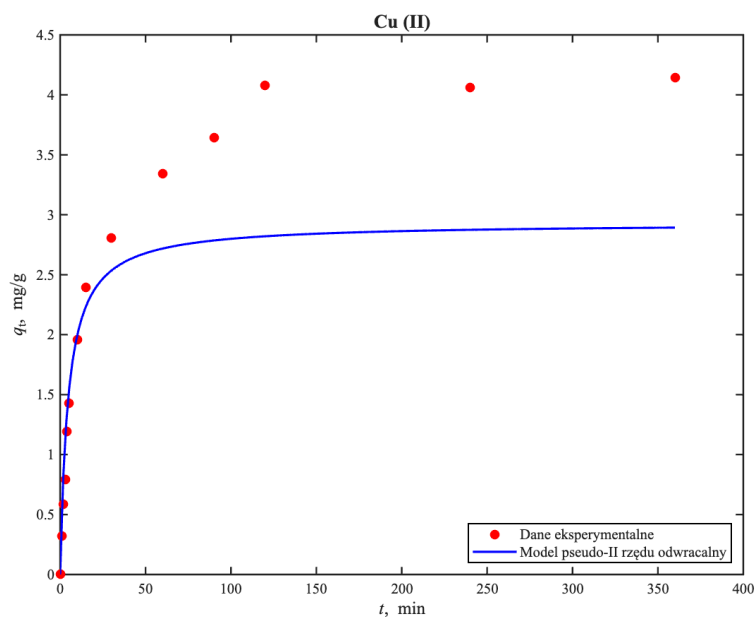
również dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Błąd średni (0,0436), σ (0,2255), wysoka wartości testu Fishera (386,4) oraz dobre dopasowanie krzywej modelowej do punktów eksperymentalnych potwierdza założenie występowania złożonych mechanizmów sorpcji. Stała szybkości reakcji (k) wynosi dla modelu nieodwracalnego $0,0211 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

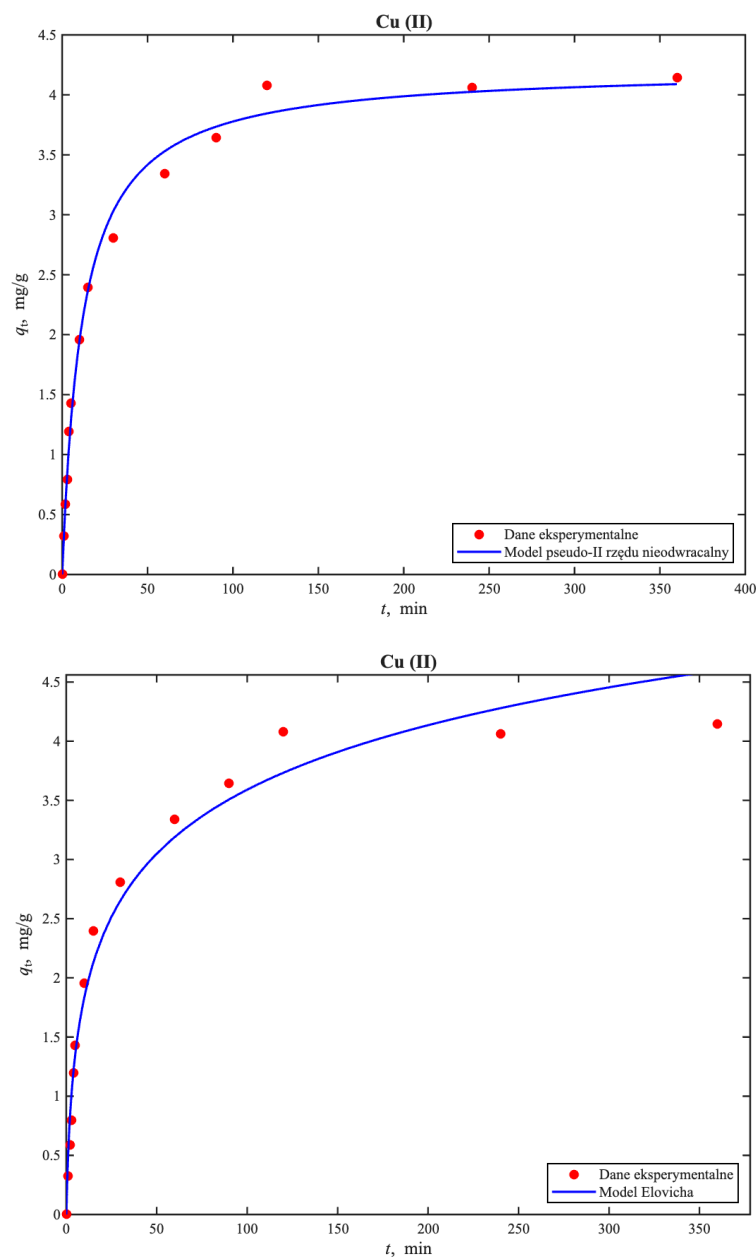




Rysunek 18. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Cr(III) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.

Na rysunku 19 zobrazowano modelowanie kinetyki sorpcji dla Cu(II). Analizując przebieg krzywych modelowych widać, że bardzo dobre dopasowanie krzywej modelowej uzyskano dla modelu pseudo-reakcyjnego nieodwracalnego II rzędu, co potwierdzają również wartości testów statystycznych (niski błąd średni (0,0146), niska wartość σ (0,1306) oraz wysoka wartość testu Fishera (849,6)). Sugeruje to tworzenie przez kationy Cu(II) stabilnych kompleksów z grupami karboksylowymi.

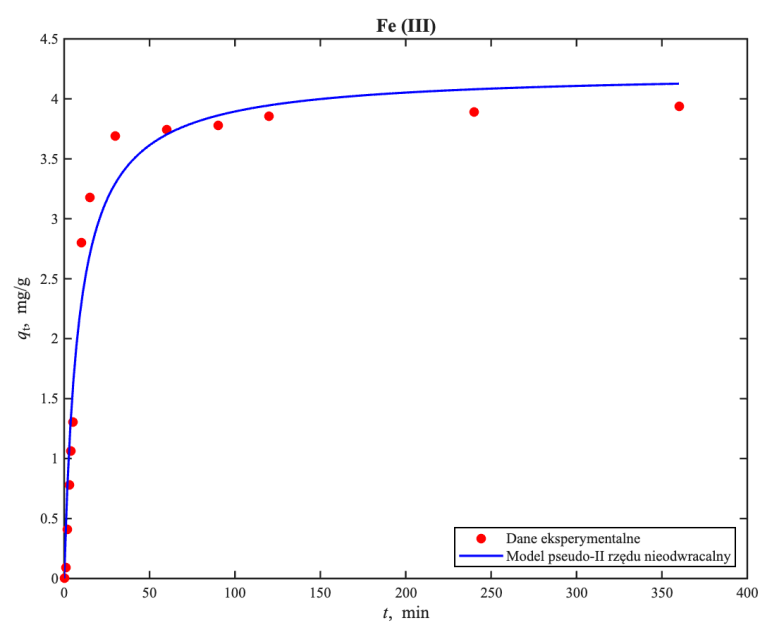
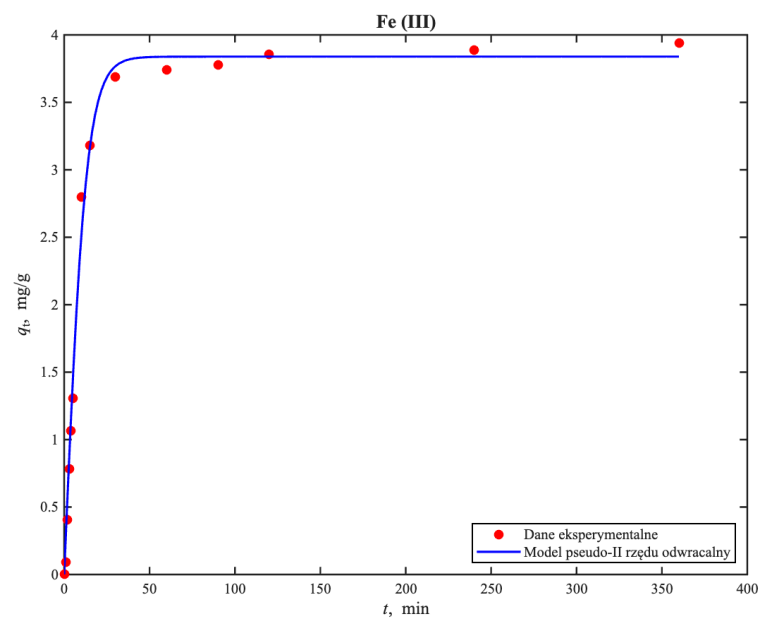


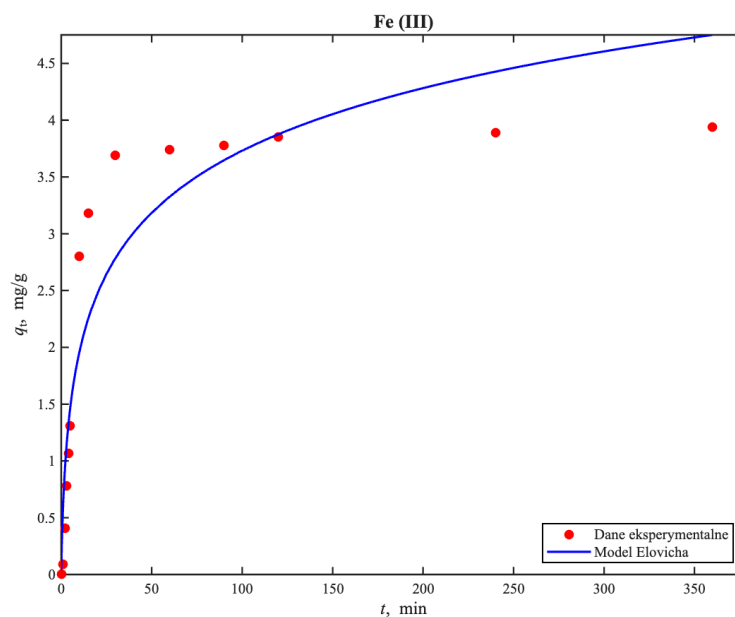


Rysunek 19. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Cu(II) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.

Modelowanie kinetyki reakcji sorpcji dla Fe(III) przedstawiono graficznie na rysunku 20. Pomimo dobrego dopasowania krzywej modelowej dla modelu odwracalnego uzyskane estymowane parametry są nierealne (wysoka wartość q_m wynosząca 313,9 mg/g). Model nieodwracalny charakteryzuje się również dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych. Niski błąd średni (0,0913), niska wartość σ (0,3264) oraz wysoka wartość testu Fishera (150,8) potwierdzają dobrą jakość dopasowania modelu. Stała szybkości reakcji k wynosi dla modelu nieodwracalnego $0,0281 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ i jest zbliżona do wartości stałych szybkości

uzyskanych dla Cr(III) oraz Cu(II), co świadczy o umiarkowanie szybkim procesie wiązania kationów Fe(III) z grupami karboksylowymi.



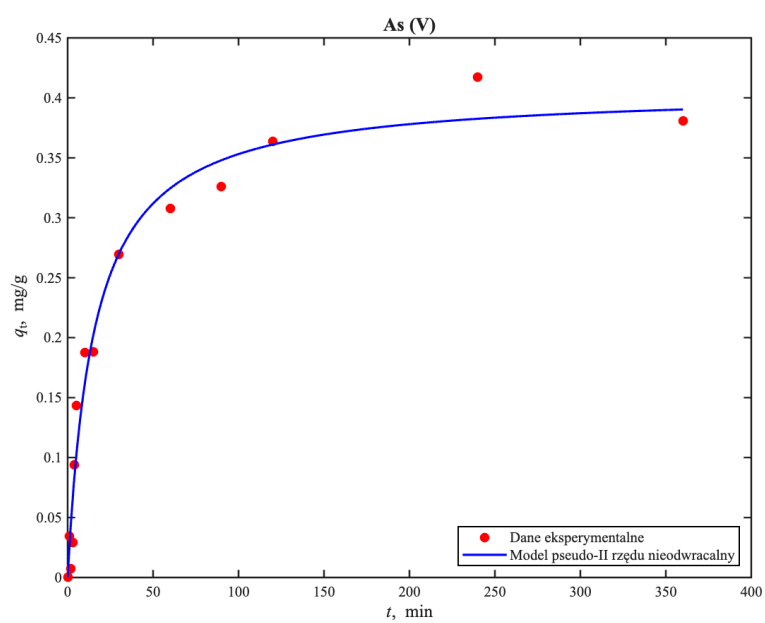
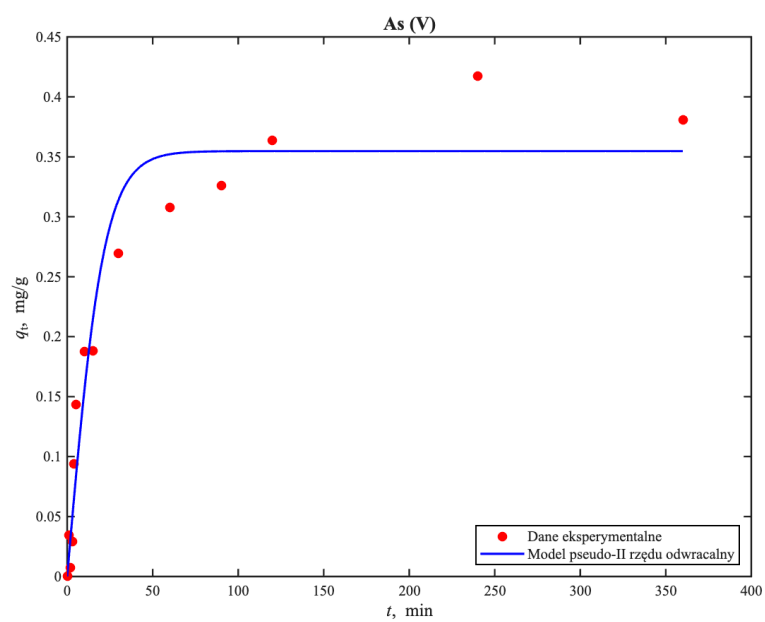


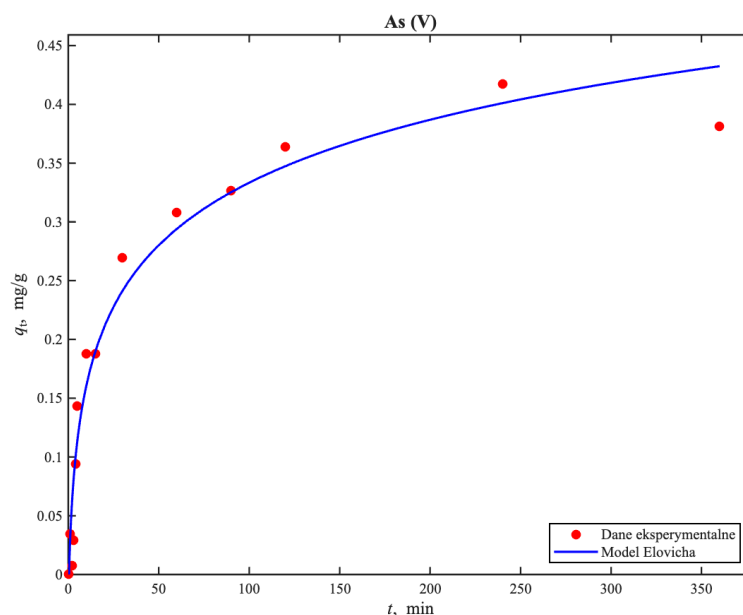
Rysunek 20. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Fe(III) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.

Na Rysunku 21 przedstawiono graficznie dopasowanie modeli do punktów eksperymentalnych dla sorpcji As(V). Podobnie jak w przypadku Fe(III) model odwracalny wykazuje wartości nierealne (ujemna wartość q_m). Z kolei model nieodwracalny charakteryzuje się bardzo niskimi wartościami błędu średniego (0,0006) oraz σ (0,0258) przy wysokiej wartości testu Fishera (209,9) co wskazuje, że model ten najlepiej oddaje przebieg procesu sorpcji. Wysoka wartość stałej szybkości k (0,1617 g·mg⁻¹·min⁻¹) wskazuje na bardzo szybkie początkowe wiązanie anionów As(V), co wynikać może z przyciągania oksyanionów As(V) do protonowanych grup aminowych na powierzchni materiału. Niska wartość q_e potwierdza, że liczba miejsc aktywnych mogących wiązać aniony jest bardzo ograniczona.

Model Elovicha dostarcza dodatkowych informacji dotyczących mechanizmów procesu. Najniższą wartość parametru α uzyskano As(V) (0,05591 mg·g⁻¹·min⁻¹) potwierdza powolną inicjację sorpcji anionów co sugeruje mechanizm sorpcji na powierzchni z ograniczoną liczbą miejsc aktywnych. Z kolei wysoka wartość parametru β (12,66 g·mg⁻¹) sugeruje ograniczoną dostępność do miejsc aktywnych. Dla sorpcji kationów Cr(III), Cu(II), Fe(III), parametry modelu wykazują zbliżone wartości (α w zakresie 0,73-0,85; β w zakresie 1,11-1,26), co wskazuje na podobny mechanizm sorpcji. Dopasowania modelu Elovicha do danych

eksperymentalnych jest gorsze niż dla modelu pseudo-reakcyjne nieodwracalnego II rzędu, co sugeruje sorpcję homogeniczną.



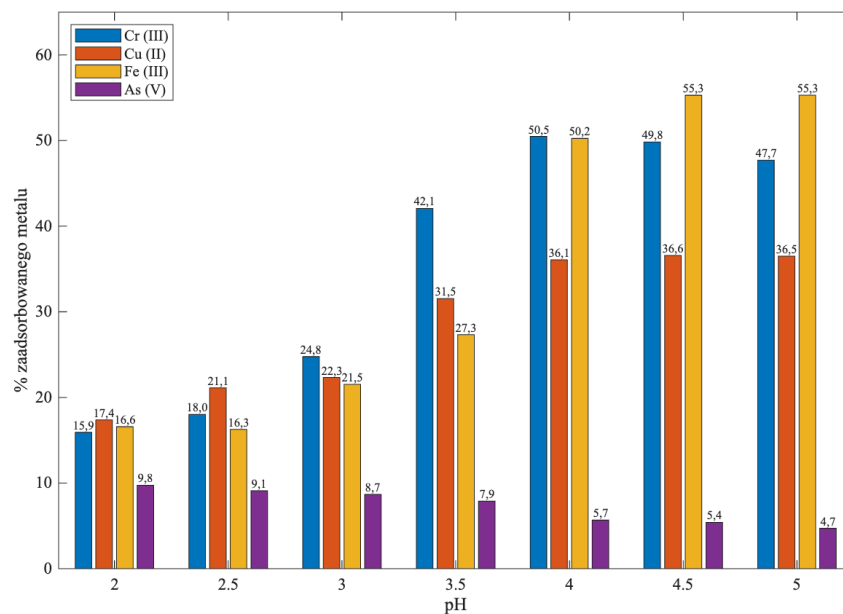


Rysunek 21. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(V) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.

Podsumowując wyniki modelowania kinetyki reakcji sorpcji, najlepsze dopasowania otrzymano dla modelu kinetycznego pseudo-reakcyjnego II rzędu. Wskazuje to na przewagę chemisorpcji na powierzchni materiału, który to proces jest charakterystyczny dla materiałów zawierających grupy funkcyjne o wysokim powinowactwie do jonów metali. Modyfikacja powierzchni PLA poprzez wprowadzenie grup karboksylowych oraz niewielkiej ilości grup aminowych pozwala na uzyskanie materiału charakteryzującego się wysokim powinowactwem do form kationowych metali i niewielkim powinowactwem do form anionowych.

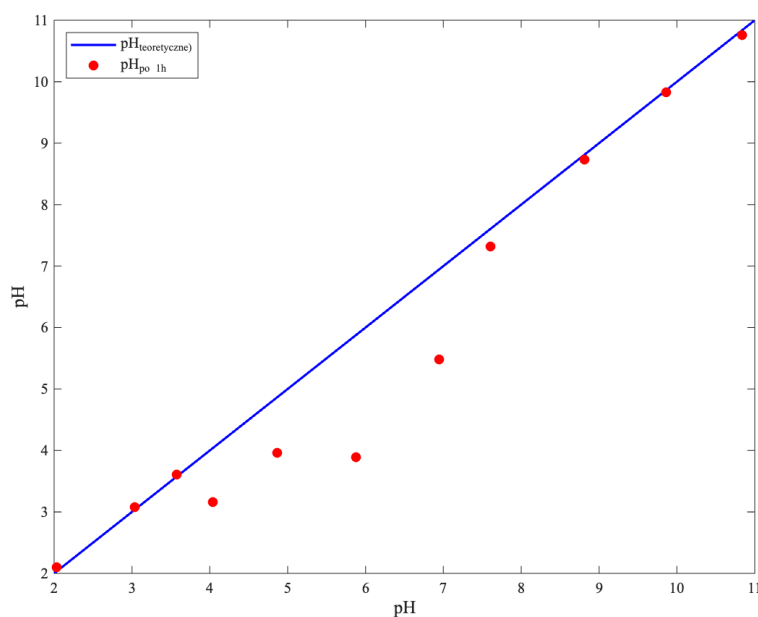
6.2.2. Wpływ odczynu pH

Wpływ odczynu pH roztworu na efektywność sorpcji jonów metali: Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V), w zakresie wartości pH od 2,0 do 5,0. Analiza wartości zestawionych na rysunku 22, pokazuje wyraźne zróżnicowanie efektywności sorpcyjnego co jest wynikiem zmiany stopnia jonizacji grup funkcyjnych na powierzchni materiału jak i zmiany udziału form specjacyjnych metali w roztworze.



Rysunek 22. Wpływ pH na efektywność adsorpcji metali ciężkich na PLA po hydrolizie zasadowej (NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Materiał sorpcyjny po modyfikacji chemicznej, zawiera na powierzchni głównie grupy karboksylowe, które w miarę wzrostu pH ulegają deprotonacji przekształcając się w anionową formę -COO^- , odpowiedzialną za wiązanie kationów. Dodatkowo na powierzchni materiału obecna jest niewielka liczba grup aminowych, które mogą wpływać na lokalne zmiany ładunku powierzchni w kierunku dodatnim, szczególnie w środowisku kwaśnym. Wartości punktu zerowego ładunku elektrycznego (rysunek 23) wskazują, że poniżej wartości punktu ($\text{pH}_{\text{pzc}}=3,6$) powierzchnia materiału jest dodatnio naładowana, zaś powyżej tego punktu ujemnie, co bezpośrednio przekłada się na wiązanie jonów metali.



Rysunek 23. Wyznaczenie punktu zerowego ładunku elektrycznego (pH_{pzc}).

Trójwartościowe kationy wiążą się z grupami karboksylowymi silniej, ponieważ mają większy ładunek dodatni, a tym samym silniejsze oddziaływania elektrostatyczne, więcej możliwych miejsc koordynacji oraz większą stabilność kompleksów niż w przypadku kationów dwuwartościowych. Analizując sorpcję poszczególnych jonów metali widać, że w całym badanym zakresie pH (2-5) Cu(II) występuje w formie kationu Cu^{2+} (rysunek 3). Zatem efektywność jego sorpcji będzie zależeć jedynie od stopnia deprotonacji grup $-\text{COOH}$, który rośnie wraz ze wzrostem odczynu pH.

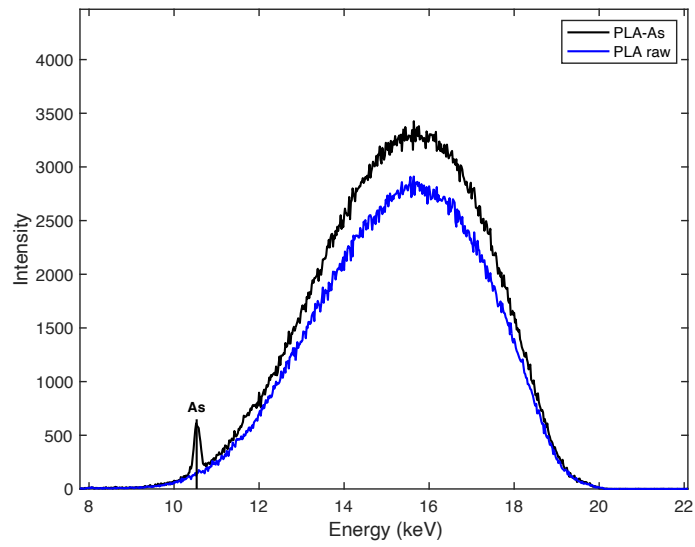
W przypadku jonów Cr(III) obserwuje się istotny wzrost efektywności sorpcji do około 50% wraz z podnoszeniem pH od 2,0 do 4,0, co również odpowiada za wzrost stopnia deprotonacji grup karboksylowych i dodatkowo za obecność różnych form kationowych Cr(III). Szczególnie w okolicach punktu zerowego ładunku elektrostatycznego materiału (3,5-4,0) na powierzchni zaczyna dominować ujemny ładunek powierzchniowy, co sprzyja sorpcji dominujących w tym zakresie pH kationów $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (rysunek 1). Maksymalną efektywność sorpcji uzyskano dla pH 4, w którym dominuje kation o najwyższej wartościowości $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Dla pH 5 obserwuje się nieznaczne obniżenie efektywności sorpcji, co wynika z mniejszego udziału form kationowych Cr(III) w roztworze.

W przypadku jonów Fe(III), sorpcja w niskim pH (2,0-3,0) jest stosunkowo niewielka, co wynika z konkurencyjnej sorpcji jonów H^+ i z niskiego stopnia jonizacji

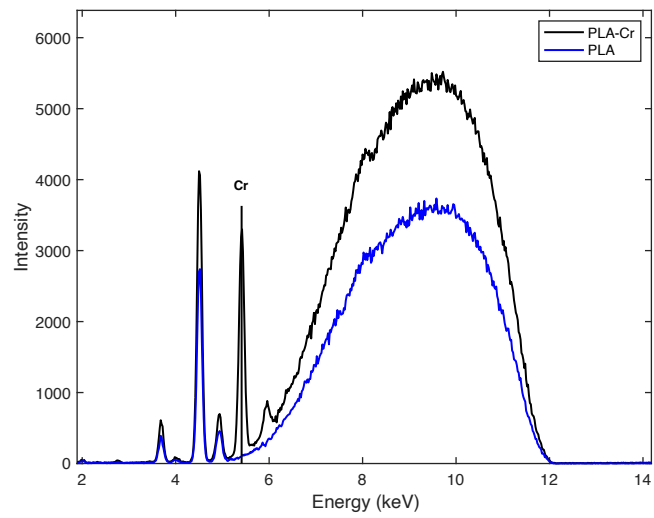
grup karboksylowych. Wzrost efektywności wiązania jonów Fe(III) można zaobserwować już dla odczynu pH 3,5 a maksimum dla pH 4,5-5,0, co jest efektem korzystnej zmiany ładunku powierzchniowego materiału, jak i specjacji Fe(III), który w tym zakresie pH występuje głównie w formie kationów hydroksylowych (FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2+}$). Istotny wpływ na porównywalną efektywności sorpcji dla pH 4.5 i 5.0 ma również wzrost udziału procesu powierzchniowego strącania Fe(III).

Wyraźnie gorsze rezultaty sorpcji zaobserwowana dla As(V), który w zakresie pH 2,0 - 5,0 występuje w formie anionowej (H_2AsO_4^- oraz HAsO_4^{2-}). W badanym zakresie pH efektywność sorpcji As(V) była niska i zmniejszała się wraz ze wzrostem pH. Można to uzasadnić rosnącym odpychaniem elektrostatycznym pomiędzy anionowymi formami As(V), a ujemnie naładowaną powierzchnią sorpcyjną. Pomimo obecności niewielkiej ilości grup aminowych na powierzchni, które ulegają protonowaniu w niskim pH ich ilość nie była dostateczna, aby materiał skutecznie wiązał aniony As(V). Uzyskany wynik sugeruje, iż konieczne byłoby zakotwiczenie na powierzchni materiału większej ilości grup aminowych. Uzyskane wyniki wskazują na istotną rolę odczynu pH środowiska wodnego jako czynnika wpływającego na sorpcję zarówno poprzez zmiany udziału form specjacyjnych metali jak i zmiany ładunku powierzchni materiału..

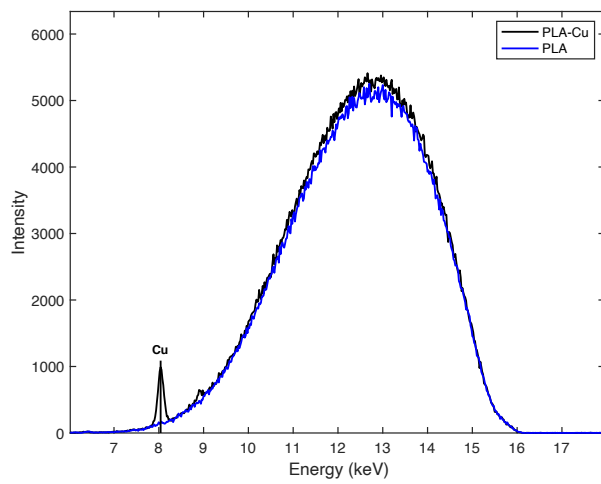
W celu potwierdzenia skuteczności procesu sorpcji przeprowadzono analizę powierzchni materiału po sorpcji metali ciężkich przy użyciu techniki ED-XRF. Na rysunku 24 przedstawiono widma próbek materiałów przed oraz po sorpcji. Widmo próbki przed sorpcją wykazuje brak charakterystycznych pików dla badanych metali ciężkich, co potwierdza wysoką czystość wyjściowego materiału. W widmie próbki po sorpcji zaobserwowano wyraźne piki odpowiadające As, Cu, Cr, Fe, wskazujące na skuteczne związanie jonów metali ciężkich na powierzchni sorbentu. Obecność sygnałów dla jonów metali ciężkich jednoznacznie potwierdza związanie metali na powierzchni materiału.



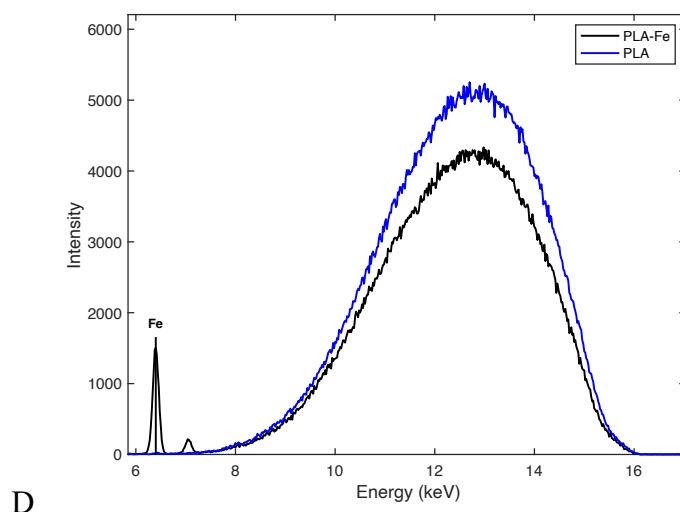
A



B



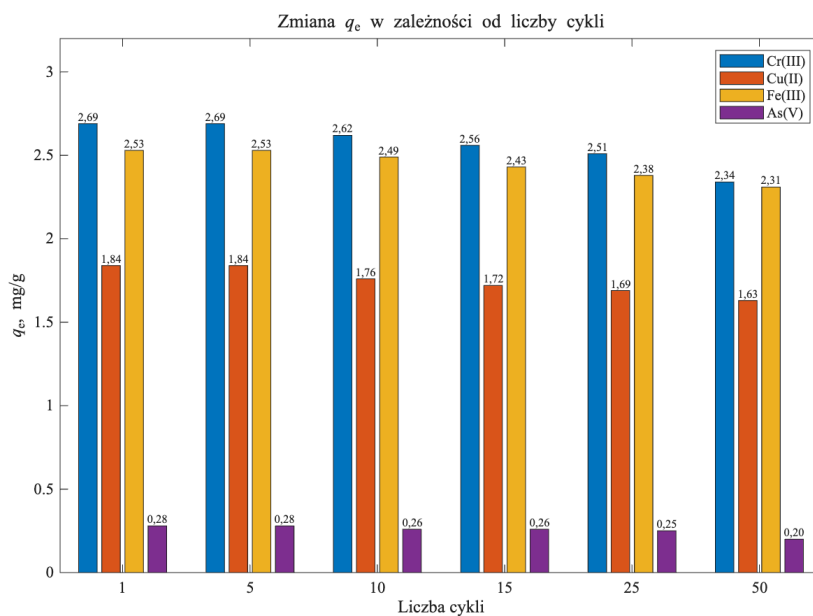
C



Rysunek 24. Widma ED-XRF powierzchni próbek po sorpcji A- As; B- Cr; C- Cu; D- Fe.

6.2.3. Regeneracji zmodyfikowanego PLA

W celu zbadania możliwości wielokrotnego wykorzystania materiału PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej, po sorpcji metali przeprowadzono serię cykli sorpcji-desorpcji. Jako roztwór desorbujący zastosowano $0,1 \text{ mol/dm}^3$ kwas solny. Na rysunku 25 zobrazowano zmianę pojemności sorpcyjnej po 1, 5, 10, 15, 25 oraz 50 cyklach sorpcji/desorpcji jonów: Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V).



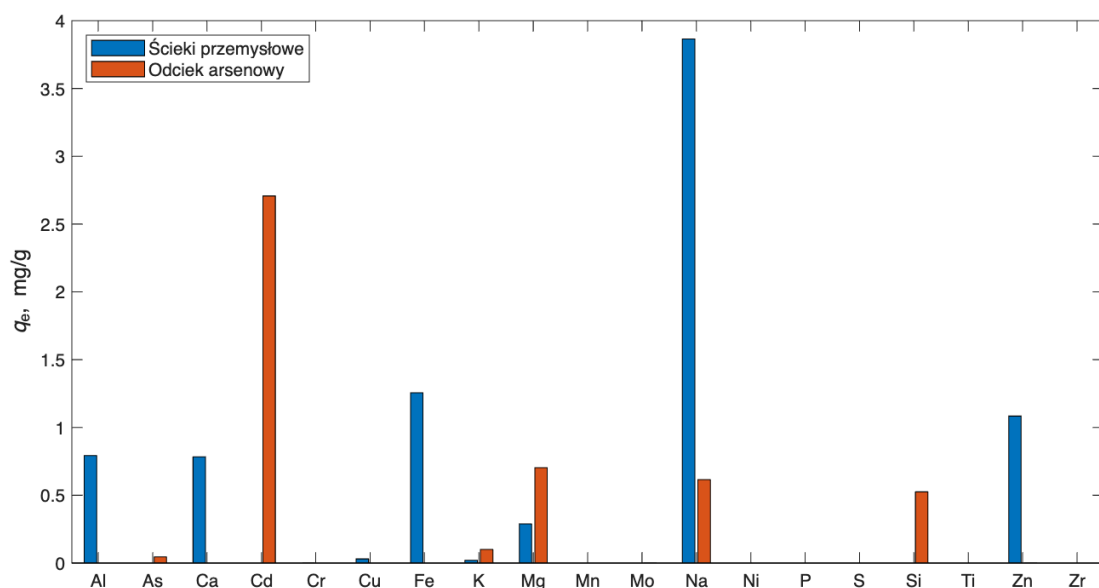
Rysunek 25. Pojemność sorpcyjna materiału po 1, 5, 10, 15, 25 i 50 cyklach sorpcji i desorpcji jonów metali.

Analiza danych eksperymentalnych przedstawionych na rysunku 25, wskazuje na trend spadkowy efektywności sorpcji wraz z wzrostem liczby cykli. Zjawisko to jest obserwowane dla wszystkich badanych metali jednak wielkość tego efektu była różna. W przypadku Cr(III), Cu(II) oraz Fe(III) materiał sorpcyjny zachował wysoką skuteczność sorpcyjną nawet po 50 cyklach sorpcji-desorpcji. Po 50 cyklu adsorpcji/desorpcji pojemności sorpcyjne względem wartości początkowej stanowiły kolejno 87,2 %, 88,5 % i 91,2 % swojej początkowej wartości. Spadki te są zauważalne, jednak pozostają w zakresie akceptowalnym pod kątem praktycznego zastosowania sorbentu.

W przypadku As(V) zaobserwowano znaczne obniżenie zdolności sorpcyjnych: po 50 cyklach pojemność sorpcyjna spadła do 71,3 % wartości początkowej (0,203 mg/g), co może wynikać z znacznie słabszych oddziaływań form anionowych z powierzchnią materiału, na której dominują grupy karboksylowe. Powtarzające się cykle sorpcji i desorpcji mogą prowadzić do spadku dostępnych miejsc aktywnych w wyniku niepełnej desorpcji i zablokowania dostępnych miejsc. W procesie desorpcji materiał jest wystawiony na działanie kwaśnego środowiska, które może prowadzić do promowania hydrolizy materiału, prowadząc do zmian morfologii oraz ubytku grup funkcyjnych odpowiedzialnych za sorpcję metali. Niemniej jednak, uzyskane wyniki w sposób jednoznaczny potwierdziły dobrą stabilność sorpcyjną materiału w warunkach długoterminowej eksploatacji z zachowaniem zadawalającej efektywności po 50 cyklach użytkowania.

6.2.4. Zastosowanie zmodyfikowanego PLA do oczyszczania ścieków przemysłowych

Na rysunku 26 oraz w tabeli 17 przedstawiono efektywność usuwania pierwiastków z rzeczywistych ścieków przemysłowych oraz odcieku arsenowego przy użyciu materiału PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową. Analiza wyników wskazuje, że modyfikowany materiał wykazuje efektywność sorpcyjną wobec kationów metali co potwierdza skuteczność metody modyfikacji.



Rysunek 26. Efektywność usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i próbki środowiskowej odcieku arsenowego na materiale PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej.

Tabela 17. Zawartość metali w roztworach ściekowych: surowych i po kontakcie z materiałem PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej. Do przeliczenia % usunięcia

Parametr	Ścieki Przemysłowe Surowe	Ścieki Przemysłowe po kontakcie z modyfikowanym PLA		Odciek Arsenowy surowy	Odciek Arsenowy po kontakcie z modyfikowanym PLA	
pH	6,723	5,245		8,005	7,778	
	mg/dm ³	mg/dm ³	% usunięcia	mg/dm ³	mg/dm ³	% usunięcia
Al	20,78	11,05	46,82	0,0031	<0,0013	100,0
As	<0,0021	<0,0021	-	2,871	2,325	19,00
Ca	42,05	32,44	22,86	0,0024	<0,0004	100,0
Cd	<0,0013	<0,0013	-	45,11	12,35	72,62
Cr	0,1554	0,1376	11,45	<0,0010	<0,0010	-
Cu	0,4420	0,0653	85,23	<0,0007	<0,0007	-
Fe	23,52	8,097	65,57	0,0082	<0,0031	100,0
K	5,333	5,086	4,626	1,220	<0,0131	100,0
Mg	62,80	59,25	5,646	19,63	11,12	43,35
Mn	0,3703	0,3703	0,00	0,0076	<0,0005	100,0
Mo	<0,0029	<0,0029	-	0,0082	<0,0029	100,0
Na	1790	1742	2,652	7,442	<0,0058	100,0
Ni	0,3642	0,3642	0,00	<LOD	<0,0043	-
P	7,089	7,089	0,00	<0,0212	<0,0212	-
S	51,28	51,28	0,00	<0,0795	<0,0795	-

Si	60,02	60,02	0,00	8,811	2,459	72,10
Ti	0,5912	0,5912	0,00	<0,0005	<0,0005	-
Zn	102,4	89,09	13,00	0,0104	<0,0019	100,0
Zr	0,4893	0,4893	0,00	<0,0014	<0,0014	-

W przypadku ścieków przemysłowych materiał charakteryzował się dużym powinowactwem do jonów glinu, wapnia, żelaza, magnezu, sodu i cynku. Sorpcja sodu może wskazywać na udział mechanizmu wymiany jonowej, natomiast wysokie wartości dla Zn, Fe, Al, wskazują na tworzeniu kompleksów kationów metali z grupami funkcyjnymi na powierzchni materiału. Odczyn pH ścieków przemysłowych wynosił 6,7. W tym środowisku Cr(III) występuje w formach $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, CrOH^{2+} (rysunek 1). Niska wartość zaadsorbowanego chromu może wynikać z obecności w ściekach anionowych form Cr(VI): CrO_4^{2-} i HCrO_4^- .

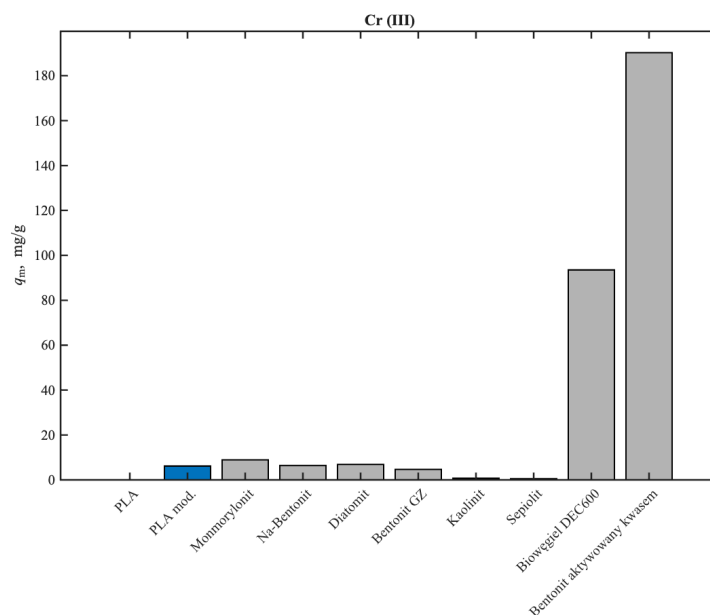
Udział As w ściekach arsenowych oznaczony został jako całkowity (suma As(III) i As(V)). Odczyn pH ścieków arsenowych wynosił 8,0. W tym środowisku As występuje jako H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3 . Mimo że inne metale takie jak Cd i Mg występowały w ściekach w znacznie większych ilościach (nawet 7-krotnie więcej niż As) najbardziej efektywnie usuwany był As (80,66%). Wynika to z faktu, iż w badanych odczynie pH powierzchnia sorpcyjna materiału jest ujemnie naładowana oraz z faktu, że As występuje w formach anionowych. Istnieje również możliwość, że w badanym odczynie pH niektóre metale mogą ulegać strącaniu w formie wodorotlenków i blokować dostęp do miejsc aktywnych dla form jonowych.

W przypadku próbki środowiskowej odcieku arsenowego uzyskano wysoką pojemność sorpcyjną dla kadmu, co wskazuje na interakcje grup funkcyjnych z jonami kadmu. Niskie wartości pojemności sorpcyjnej dla pozostałych pierwiastków mogą wynikać z wysycenia powierzchni sorpcyjnej jonami o wyższej wartościowości. Porównując wartość dla jonów Mg i As widać, że kationy magnezu pomimo znacznie większego stężenia zostały usunięte w znacznie mniejszym stopniu (56,65%) niż arsen (80,98%), co wskazuje na większe, selektywne powinowactwo sorbentu do arsenu.

6.2.5. Podsumowanie efektywności sorpcji jonów metali ciężkich na PLA modyfikowanym metodą hydrolizy zasadowej

Zastosowana strategia modyfikacji wydruku 3D z polilaktydu (PLA) metodą dwuetapowej hydrolizy powierzchni materiału najpierw z wykorzystaniem NaOH, a następnie poddając materiał działaniu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pozwoliła na efektywną hydrolizę wiązań estrowych na powierzchni materiału dzięki czemu zostały wytworzone grupy karboksylowe oraz hydroksylowe. Drugi etap modyfikacji dodatkowo wprowadził niewielką ilość grup zawierających azot. Oba etapy prowadzono w środowisku polarnym (woda/metanol), co sprzyjało stabilizacji powstających grup karboksylowych i wspierało wbudowywanie grup zawierających azot. W celu ilościowej oceny wprowadzonych grup karboksylowych wykonano analizę spektrofotometryczną UV-VIS z wykorzystaniem błękitu toluidynowego O oraz analizę ATR-FTIR powierzchni materiału. Obie metody analityczne potwierdziły zmiany strukturalne powierzchni materiału oraz zakotwiczenie grup karboksylowych.

Materiał PLA po dwuetapowej hydrolizie wykazywał zauważalne właściwości sorpcyjne względem badanych kationów metali ciężkich oraz zdecydowanie gorsze względem As(V) występującego w formie anionowej, co wynika z funkcjonalizacji powierzchni, która posiadała ładunek ujemny. Uzyskane pojemności sorpcyjne wynosiły kolejno dla Cr(III) 6,152 mg/g (dla modelu izotermy Totha), Cu(II) 9,340 mg/g (dla modelu izotermy Langmuira), Fe(III) 8,664 mg/g (dla modelu izotermy Totha) oraz dla As(V) 0,4903 mg/g (dla modelu izotermy Totha). Na rysunku 27 przedstawiono porównanie uzyskanych wartości pojemności sorpcyjnej z danymi literaturowymi dla usuwania chromu (III) różnych materiałach sorpcyjnych.

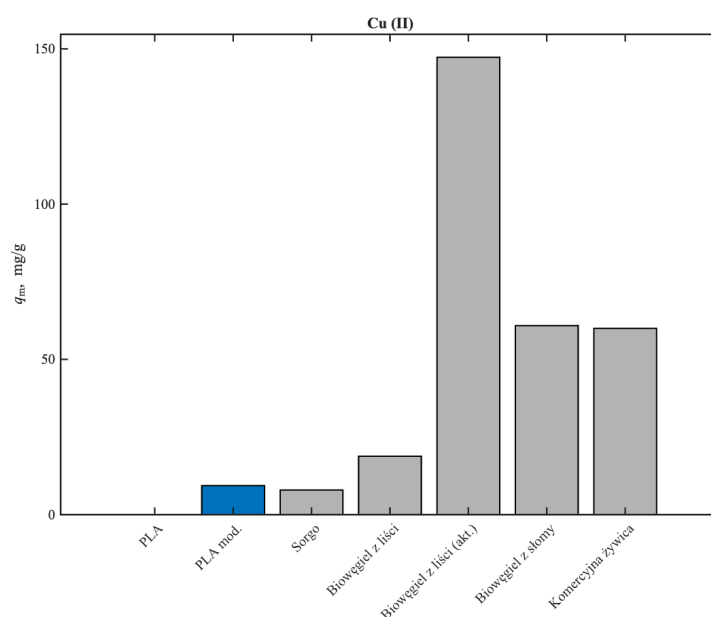


Rysunek 27. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Cr(III)

Pojemność sorpcyjna uzyskana w ramach tej pracy jest na poziomie zbliżonym do naturalnych materiałów ilastych takich jak montmorillonit (8,90 mg/g) (163), Na-Bentonit (6,44 mg/g) (164), diatomit (6,90 mg/g) (165). Uzyskany poziom maksymalnej pojemności sorpcyjnej był wyższy niż w przypadku bentonitu GMZ (4,68 mg/g) (166), kaolinitu opisanego w pracy Chantawong i wsp. (0,73 mg/g) (167), czy naturalnego sepiolitu (0,53 mg/g) (168). Niemniej jednak, materiały takie jak biowęgiel wytworzony z odchodów świń opisany przez Wnetrzak i wsp. dla materiału DEC600 ma pojemność sorpcyjną na poziomie 93,5 mg/g przy pH = 4 (169). Cinar i wsp. w swojej pracy wykorzystując bentonit aktywowany kwasem i osiągnęli efektywność sorpcji na poziomie 190,27 mg/g (170).

Na rysunku 28 zestawiono wartości pojemności sorpcyjnej dla miedzi (II) z materiałami opisanymi w literaturze. Analizując właściwości sorpcyjne materiału dla Cu(II) w kontekście innych badanych materiałów sorpcyjnych na tle badań opisanych w pracy Shaikhiev i wsp. wykorzystujących biomasę sorgo do usuwania metali ciężkich, gdzie uzyskano maksymalną pojemność sorpcyjną na poziomie 7,94 mg/g (171). Opracowany materiał ma nieco wyższą wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Jednak ponownie jak w przypadku sorpcji chromu porównując wytworzony materiał do innych materiałów sorpcyjnych, jego właściwości sorpcyjne można sklasyfikować jako umiarkowane. W pracy Oh i wsp. wykorzystali liście klonu do wytworzenia biowęgla i adsorpcji Cu(II). Dla biowęgla wytworzonego

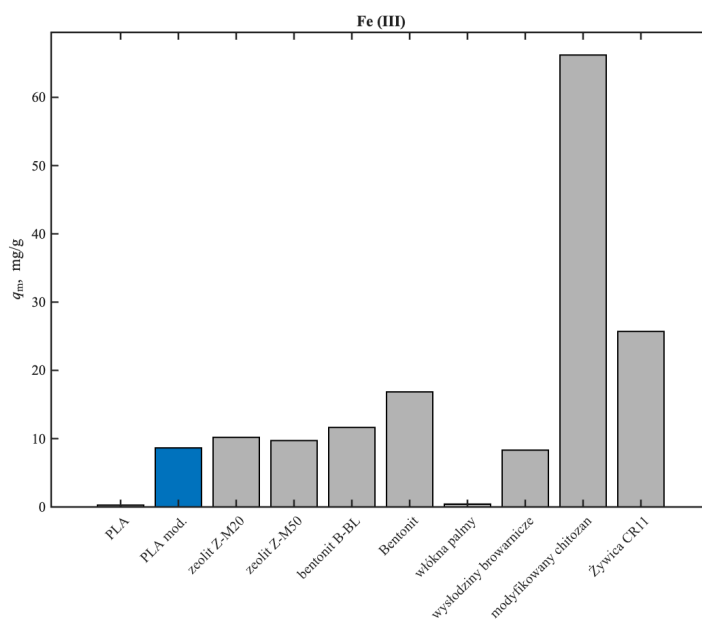
w temperaturze 350 °C z nieopadłych liści klonu, autorzy otrzymali maksymalną pojemność sorpcyjną wynoszącą 18,8 mg/g, która jest wartością zbliżoną do materiału PLA po dwuetapowej hydrolizie. Natomiast dla biowęgla wytworzonego tą samą metodą z opadłych liści klonu, uzyskano efektywność sorpcji wynoszącą 147,3 mg/g (172). W innej pracy Wang i wsp. wytworzyli biowęgiel na bazie słomy, charakteryzującą się $q_m = 60,86$ mg/g (173). Podobne wartości charakteryzują dostępne komercyjnie żywice syntetyczne, gdzie pojemności sorpcyjne dla Cu(II) wynoszą około 60 mg/g (174).



Rysunek 28. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Cu(II)

Kolejnym sorbowanym metalem na wytworzonym w toku tej pracy materiale było żelazo (III). Na rysunku 29 przedstawiono porównanie uzyskanych wartości pojemności sorpcyjnej z innymi materiałami dla żelaza (III). Podobnie jak we wcześniej opisanych przypadkach, opracowany materiał posiadał pojemność sorpcyjną o wartości wyższej lub porównywalnej z naturalnymi sorbentami. Efektywność sorpcji Fe(III) na zeolicie Z-M20 wyniosła 10,19 mg/g, na Z-M50 9,72 mg/g, a na bentonicie 16,86 (175). W pracy opublikowanej przez Satchawan i wsp. do sorpcji Fe(III) wykorzystano włókna z owoców palmy palamryjskiej. Materiał charakteryzował się sorpcją na poziomie 0,0833 mg/g i 0,4147 mg/g (176). Wykorzystanie do adsorpcji żelaza (III) z odpadów wysłodzin browarniczych zarówno surowych jak i aktywowanych chemicznie dawało kolejno q_m na poziomie 8,33 mg/g i 7 mg/g (177). Wykorzystanie chemicznie modyfikowanego chitozanu do adsorpcji

Fe(III) pozwoliło uzyskać efektywność adsorpcji 66,2 mg/g (178). Żywica syntetyczna CR11 wykorzystywana do adsorpcji Fe(III) charakteryzuje się z kolei pojemnością sorpcyjną sięgającą 25,7 mg/g (179).



Rysunek 29. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Fe(III).

6.3.Optymalizacja procesu modyfikacji PLA metodą hydrolizy kwasowej z osadzaniem Fe₂O₃

6.3.1. Rozwinięcie modelu do optymalizacji

W celu optymalizacji modyfikacji powierzchni poprzez zakotwiczenie na niej tlenku żelaza (III) analizowano wpływ 4 zmiennych niezależnych (czas hydrolizy, stężenie HCl, liczba cykli osadzania, temperatura suszenia próbek po osadzaniu Fe₂O₃) zgodnie z centralnym planem kompozytowym. Odpowiedzią układu była zawartość % tlenku żelaza (III) osadzona na powierzchni materiału. Przyjęto, że opis matematyczny modelu z wysokim prawdopodobieństwem będzie przyjmował postać wielomianu II-go stopnia, który dla 4 czynników przyjmie postać:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_1x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad [27]$$

Dla każdego czynnika zdefiniowano dwa podstawowe poziomy eksperymentalne do których dodano punkt centralny oraz punkty promieniste. Zgodnie z wcześniej opisaną metodologią CCD poziom punktów promienistych α dla czterech zmiennych

niezależnych wynosi 2. Zaprojektowany plan eksperymentu zakładał przeprowadzenie 28 eksperymentów zgodnie z tabelą 18.

Tabela 18. Plan eksperymentu dla kwasowej hydrolizy powierzchni i osadzania tlenku żelaza (III).

Numer eksperymenty	Rodzaj punktu	Kolejność wykonania	Zmienna niezależna w bezwymiarowym układzie współrzędnych			
			x_1	x_2	x_3	x_4
1	czynnikowy		-1	-1	-1	-1
2	czynnikowy		1	-1	-1	-1
3	czynnikowy		-1	1	-1	-1
4	czynnikowy		1	1	-1	-1
5	czynnikowy		-1	-1	1	-1
6	czynnikowy		1	-1	1	-1
7	czynnikowy		-1	1	1	-1
8	czynnikowy		1	1	1	-1
9	czynnikowy		-1	-1	-1	1
10	czynnikowy		1	-1	-1	1
11	czynnikowy		-1	1	-1	1
12	czynnikowy		1	1	-1	1
13	czynnikowy		-1	-1	1	1
14	czynnikowy		1	-1	1	1
15	czynnikowy		-1	1	1	1
16	czynnikowy		1	1	1	1
17	promienisty		-2	0	0	0
18	promienisty		2	0	0	0

19	promienisty	0	-2	0	0
20	promienisty	0	2	0	0
21	promienisty	0	0	-2	0
22	promienisty	0	0	2	0
23	promienisty	0	0	0	-2
24	promienisty	0	0	0	+2
25	centralny	0	0	0	0
26	centralny	0	0	0	0
27	centralny	0	0	0	0
28	centralny	0	0	0	0

W celu oszacowania błędu doświadczalnego i zbadania nieliniowości modelu punkty centralne wykonano w 4 powtórzeniach. Eksperymenty wykonano w losowej kolejności, aby zminimalizować wpływ błędów systematycznych. Zastosowany plan eksperymentu pozwolił na wyznaczenie powierzchni odpowiedzi oraz na określenie optymalnych punktów prowadzenia procesu. Do wykonania koniecznych obliczeń modelowych wykorzystano oprogramowanie MATLAB_R2025a.

Modyfikację powierzchni materiału drukowanego z PLA prowadzono w celu osadzenia na powierzchni materiału tlenku żelaza (III), charakteryzującego się dużym powinowactwem do jonów arsenu. Proces modyfikacji realizowano w szklanych kolbach, w których umieszczano odpowiednio odważone próbki materiału polimerowego. W ramach eksperymentów zastosowano zmienne warunki stężenia kwasu solnego (HCl), czasu prowadzenia hydrolizy, liczby cykli osadzania Fe_2O_3 oraz temperatury suszenia próbek po procesie osadzania. Uprzednio zważone próbki PLA umieszczano w szklanej kolbie, w której znajdował się roztwór kwasu solnego o stężeniu odpowiadającemu planowi eksperymentu. Proces hydrolizy prowadzono na wytrząsarce rotacyjnej w temperaturze pokojowej. Czas procesu hydrolizy został zdefiniowany w planie eksperymentu. Po upływie zadanego czasu próbki wyjęto z roztworu kwasu solnego, a następnie przepłukano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, w celu usunięcia resztek kwas z powierzchni materiału. Następnie próbki suszono

w suszarce laboratoryjnej przez 4 h w temperaturze ustalonej przez plan eksperymentu. Bezpośrednio przed rozpoczęciem osadzania przygotowano zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). W tym celu przygotowano roztwór 0,1M chlorku żelaza (III) oraz 0,1M roztwór wodorotlenku sodu, następnie powoli dodawano NaOH do roztworu FeCl_3 mieszając roztwór na mieszadle magnetycznym. Aby zapewnić maksymalne wytworzenie wodorotlenku żelaza (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) kontrolowano pH mieszaniny tak aby wynosiło 8,0 poprzez dodawanie roztworu NaOH. Po ustaleniu pH zawiesinę mieszano jeszcze przez 30 min, a następnie pozostawiono do opadnięcia na dno osadu wodorotlenku żelaza (III). Po opadnięciu osadu na dno zlewki, klarowny roztwór nad osadu zlano, w celu zatężenia osadu. Osadzanie tlenku żelaza (III) na zhydrolizowanej powierzchni PLA prowadzono poprzez powtarzanie cykli zanurzania płytek w osadzie $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pojedynczy cykl polegał na zanurzeniu próbki PLA w zawiesinie i inkubacji próbki przez 5 min, następnie próbkę wyjęto z zawiesiny, nadmiarowi osadu z próbki pozwolono ściec, a próbkę umieszczono w suszarce laboratoryjnej w zadanej temperaturze na 30 min. Po upływie 30 min wykonywano kolejny cykl osadzania. Po ostatnim cyklu osadzania próbki suszono w suszarce laboratoryjnej przez 2 h. Po ostygnięciu próbek, obmyto je wodą dejonizowaną w celu usunięcia niezwiązanego Fe_2O_3 i suszono w eksykatorze w temperaturze pokojowej. W celu oceny ilości osadzonego tlenku żelaza (III) na powierzchni materiału, wykonano badanie ED-XRF.

6.3.2. Optimalizacja warunków procesu modyfikacji

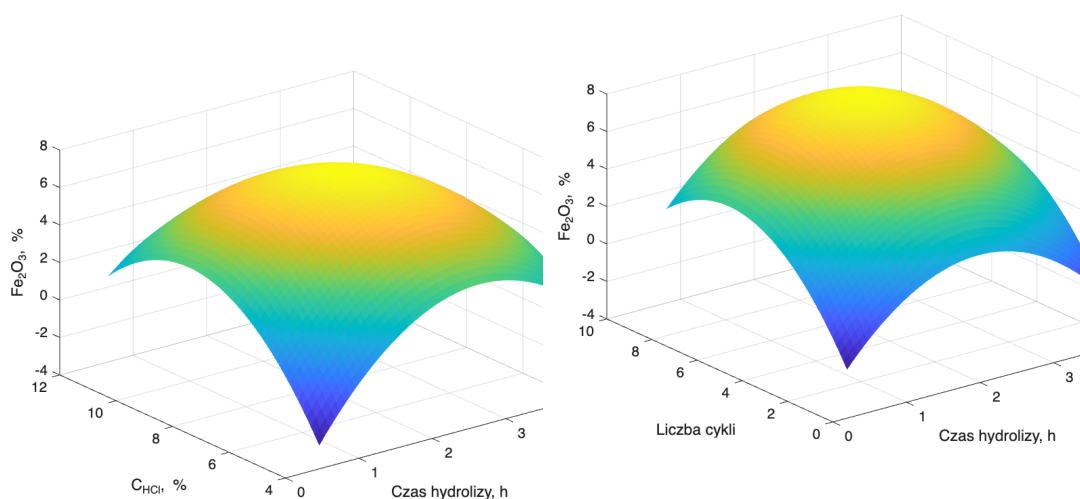
Model procesu osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA został dopasowany jako wielomian II-go stopnia, obejmujący efekty liniowe, interakcje dwuczynnikowe oraz wyrazy kwadratowe czterech zmiennych niezależnych. Dane do utworzenia modelu uzyskano poprzez realizację planu eksperymentu przedstawioną w Tabeli 18. Poziomy zmiennych dla procesu osadzania Fe_2O_3 przedstawiono w sposób zbiorczy w Tabeli 19.

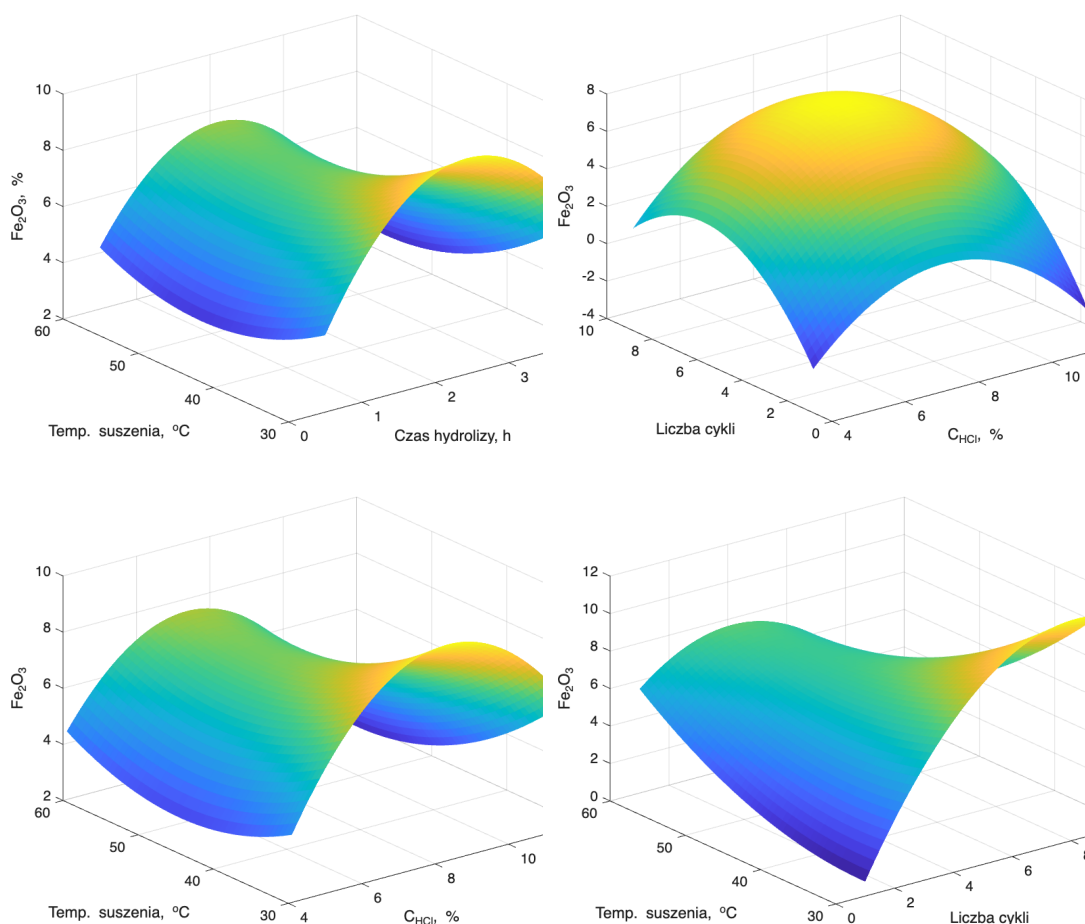
Tabela 19. Poziomy kodowane i rzeczywiste dla zastosowanego planu eksperymentu.

Zmienna niezależna	Poziom kodowany				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
	Poziom rzeczywisty				
C_{HCl} , %	4,1	5,8	7,9	10,0	11,6
Czas hydrolizy, h	0,5	1	2	3	4
Liczba cykli osadzania	1	3	5	7	9
Temperatura suszenia, °C	30	37,5	45	52,5	60

Poziomy czynników wybrano w taki sposób, aby zaproponować korzystne warunki procesu. Zwiększenie stężenia HCl, lub temperatury suszenia mogłoby niekorzystnie wpłynąć na materiał PLA doprowadzając do jego częściowej degradacji.

W celu ilościowego opisu interakcji parametrów procesu osadzania przygotowano model regresji wielomianowej drugiego stopnia. Ocenę jakości dopasowania przeprowadzono na podstawie analizy wariancji, testu istotności Fishera oraz współczynnika determinacji. Na rysunku 30. przedstawiono w sposób graficzny powierzchnie 3D obrazujące odpowiedzi układu.





Rysunek 30. Wykresy 3D przedstawiające powierzchnie odpowiedzi układu dla przyjętego planu eksperymentu.

Model charakteryzuje się wysokim współczynnikiem determinacji ($R^2 = 0,874$), co dowodzi, że ponad 87% zmienności zostało układu zostało poprawnie przewidziane za pomocą przyjętej funkcji. Otrzymane wartości średniego błędu kwadratowego wynosi 1,199 oraz testu istotności modelu ($F = 6,427$; $p=0,0010$) potwierdzają, iż przyjęty model w sposób istotny opisuje zmienność procesu. Współczynniki regresji oraz wartości testów statystycznych przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA hydrolizowanej kwasem solnym.

Czynnik	b_i	SE	tStat	p
Wyraz wolny	7,335	0,5855	12,53	$1,24 \cdot 10^{-8}$
t	0,0518	0,4734	0,1093	0,9146
HCl	-0,0231	0,4724	-0,0488	0,9618
n	1,962	0,5123	3,830	0,0021
T	-1,070	0,5123	-2,089	0,0570
t·HCl	-1,957	0,9370	-2,089	0,0569
t·n	-0,1225	1,049	-0,1167	0,9089
HCl·n	0,4063	1,071	0,3794	0,7105
t·T	-0,8006	1,049	-0,7629	0,4591
HCl·T	-1,080	1,071	-1,009	0,3314
n·T	-3,465	1,199	-2,889	0,0127
t^2	-4,0473	0,8798	-4,600	0,0005
HCl ²	-4,169	0,9220	-4,522	0,0006
n^2	-3,439	0,9587	-3,587	0,0033
T^2	1,231	0,9587	1.284	0,2216
Liczba eksperymentów: 28		Liczba stopni swobody: 14		
Średni błąd kwadratowy: 1,199				
$R^2 = 0,874$		$R^2_{\text{skorygowany}} = 0,738$		
Test istotności Fishera względem modelu zerowego: 6,427; p = 0,0010				

W oparciu o analizę statystyczną modelu opisującego osadzanie tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA możliwe jest określenie wpływu poszczególnych czynników na odpowiedź układu oraz ocena ich istotności statystycznej. Spośród czynników liniowych zarówno czas hydrolizy oraz stężenie HCl nie wykazały istotności statystycznej. Natomiast liczba cykli osadzania wykazała wysoką istotność

statystyczną ($p = 0,0021$). Stanowi to najsilniejszy efekt liniowy wskazując jednoznacznie, że zwiększenie liczby cykli osadzania prowadzi do istotnego wzrostu zawartości Fe_2O_3 na powierzchni materiału.

Liniowy wpływ temperatury suszenia próbek znajduje się na granicy istotności ($p = 0,0570$), a ujemna wartość sugeruje negatywny trend, gdzie wyższe temperatury suszenia mogą wpływać na mniejszą ilość tlenku żelaza (III) na powierzchni. Analiza interakcji między czynnikami wskazała wysoką istotność statystyczną interakcji pomiędzy liczbą cykli, a temperaturą suszenia materiału ($p = 0,0127$). Ujemny współczynnik $(-3,465)$ sugeruje wysoką negatywną interakcję, przy wzroście temperatury suszenia, zwiększenie ilości cykli osadzania przestaje być korzystne. Relacja ta wynikać może ze zjawiska spiekania osadzonego tlenku lub jego niestabilności. Spostrzeżenie to jest kluczowe w kontekście optymalizacji procesu. Interakcja pomiędzy czasem hydrolizy oraz stężeniem kwasu solnego wykazuje graniczną istotność statystyczną ($p = 0,0569$), a ujemny współczynnik $(-1,957)$ wskazuje, że przy wysokich wartościach obu czynników może dojść do obniżenia wydajności osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA. Wpływ ten może być spowodowany nadmierną degradacją powierzchni materiału.

Spośród efektów kwadratowych tylko temperatura suszenia nie wykazuje istotności statystycznej co może sugerować, że wpływ temperatury ma charakter liniowy lub w niewielkim stopniu nieliniowy. Efekty kwadratowe czasu hydrolizy, stężenia kwasu solnego, liczby cykli osadzania charakteryzują się istotnością statystyczną ($p < 0,005$), a ich ujemne współczynniki wskazują na nieliniowe zależności oraz występowanie punktów krytycznych, po których przekroczeniu dalszy wzrost wartości czynnika może prowadzić do pogorszenia efektywności procesu.

Największy pozytywny wpływ na efektywność procesu osadzania Fe_2O_3 na powierzchni płytek PLA wykazuje liczba cykli osadzania. Jest to zgodne z założeniem mechanizmu wytwarzania warstwy na warstwie. Jednak interakcja liczby cykli i temperatury suszenia sugeruje, że zbyt wysoka temperatura może niwelować efekty zwiększania liczby cykli. Wykorzystany model umożliwia predykcję wyników i może stanowić podstawę do dalszych badań eksperymentalnych.

Dla otrzymanego modelu wyznaczono optymalne parametry procesu w badanym zakresie zmiennych, otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Wybrane optymalne parametry dla procesu modyfikacji.

Czas hydrolizy, h	3,08
CHCl_3 , %	7,50
Liczba cykli osadzania Fe	8
Temperatura suszenia, °C	28,80
Przewidywany % Fe_2O_3	11,66

W celu potwierdzenia predykcji modelu wykonano eksperyment w punkcie stacjonarnym, a następnie obliczono błąd względny.

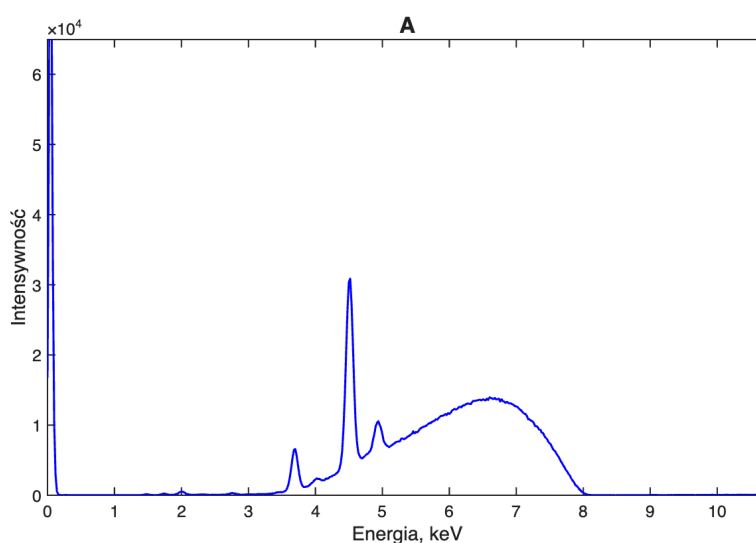
Tabela 22. Ocena predykcji modelu i wybranego punktu optymalnego.

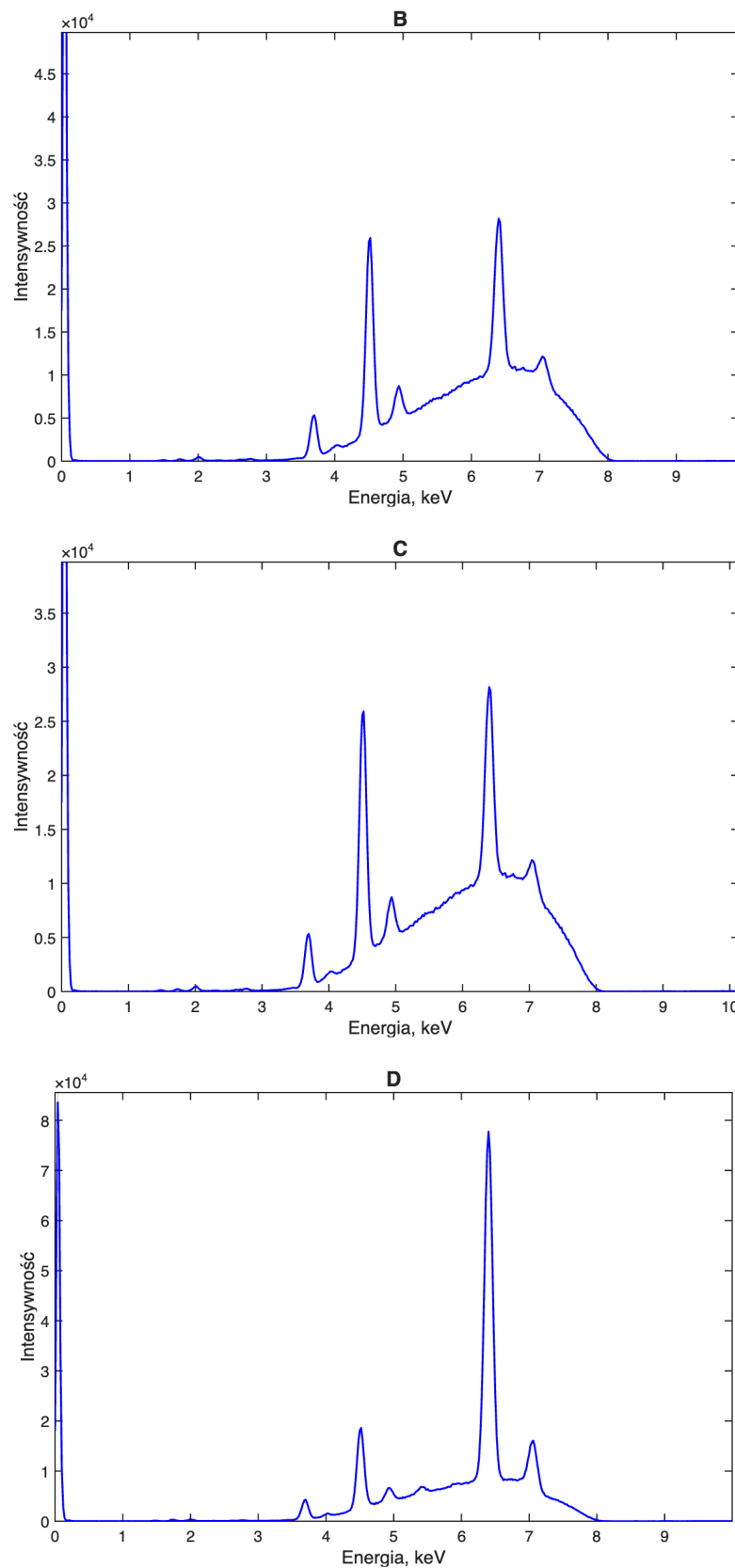
	Predykcja modelu	Wartość eksperymentalna	<i>RE</i>
Fe_2O_3 , %	11,66	10,24	13,87 %

Uzyskana wartość błędu względnego wskazuje, że model relatywnie dobrze dokonuje predykcji. Różnice w zawartości tlenku żelaza (III), a predykcją modelu mogą wynikać z błędów i niedokładności pomiarowych lub eksperymentalnych.

6.3.3. Analiza materiału metodą ED-XRF

Przeprowadzono analizę składu powierzchni materiału metodą ED-XRF w celu potwierdzenia skuteczności osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA po hydrolizie kwasowej. Wybrane widma zarejestrowane dla próbek po modyfikacji oraz dla surowego materiału bez modyfikacji przedstawiono na rysunku 31.





Rysunek 31. Widma ED-XRF powierzchni materiału po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III). A – PLA bez modyfikacji; B – czas hydrolizy = 3 h hydrolizy, $C_{HCl} = 10\%$, $n_{cykli} = 7$, temp. suszenia = $52,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; C – czas hydrolizy = 1 h, $C_{HCl} = 10\%$, $n_{cykli} = 3$, temp. suszenia = $37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; D – czas hydrolizy = 2 h hydrolizy, $C_{HCl} = 7,9\%$, $n_{cykli} = 9$, temp. suszenia = $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

W widmie dla próbki referencyjnej bez modyfikacji (rysunek 30.A) nie stwierdzono obecności linii charakterystycznych dla żelaza, natomiast w przypadku próbek po procesie modyfikacji (Rysunek 30.B-D) zaobserwowano charakterystyczne piki emisji FeK_{α} ($\sim 6,4$ keV) i FeK_{β} ($\sim 7,1$ keV) jednoznacznie potwierdzające obecność tlenku żelaza (III) na powierzchni materiału. Zarejestrowano również różnice w intensywności sygnałów w zależności od warunków prowadzenia procesu modyfikacji.

6.3.4. Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej

Przeprowadzono optymalizację procesu modyfikacji powierzchni PLA poprzez hydrolizę kwasową powierzchni, a następnie osadzenie tlenku żelaza (III). Zastosowano centralny plan kompozytowy obejmujący cztery zmienne niezależne: czas hydrolizy, stężenie kwasu solnego, liczbę cykli osadzania tlenku żelaza (III) oraz temperaturę suszenia. Wykazano, że największy wpływ na ilość osadzanego tlenku żelaza (III) ma liczba cykli osadzania, co potwierdza akumulacyjny charakter procesu. Interakcja pomiędzy liczbą cykli, a temperaturą suszenia jest czynnikiem ograniczającym proces wykazując na spiekanie lub redystrybucję cząstek Fe_2O_3 przy podwyższonych temperaturach. Zjawisko to jest zgodne z obserwacjami opisywanymi w literaturze wskazującymi na termiczną niestabilność cienkich warstw tlenków metali na podłożach polimerowych (180,181).

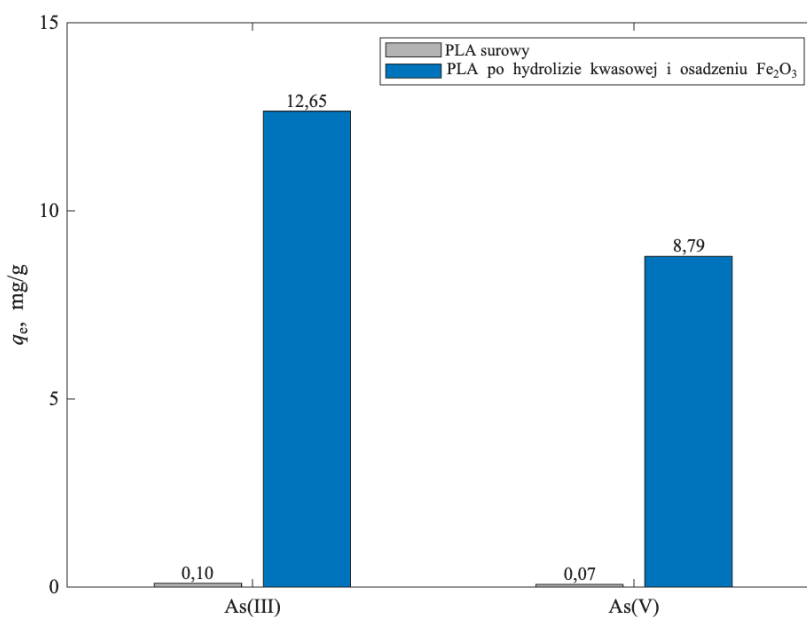
Zastosowany model potwierdził wysoką przydatność planowania eksperymentu oraz optymalizacji procesów modyfikacji polimerów. Uzyskane wyniki potwierdzają, że proces hydrolizy kwasowej stanowi efektywną metodę przygotowania powierzchni PLA do zakotwiczenia tlenku żelaza (III).

Przeprowadzona analiza ED-XRF potwierdziła skuteczność zastosowania procesu hydrolizy kwasowej i osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni materiału. Występowanie charakterystycznej linii emisji FeK_{α} i FeK_{β} świadczy o trwałym zakotwiczeniu tlenku żelaza na powierzchni materiału, co potwierdza prawidłowość opracowanego modelu modyfikacji.

6.4. Zastosowanie PLA po hydrolizie kwasowej oraz osadzeniu Fe_2O_3 do sorpcji metali ciężkich na PLA

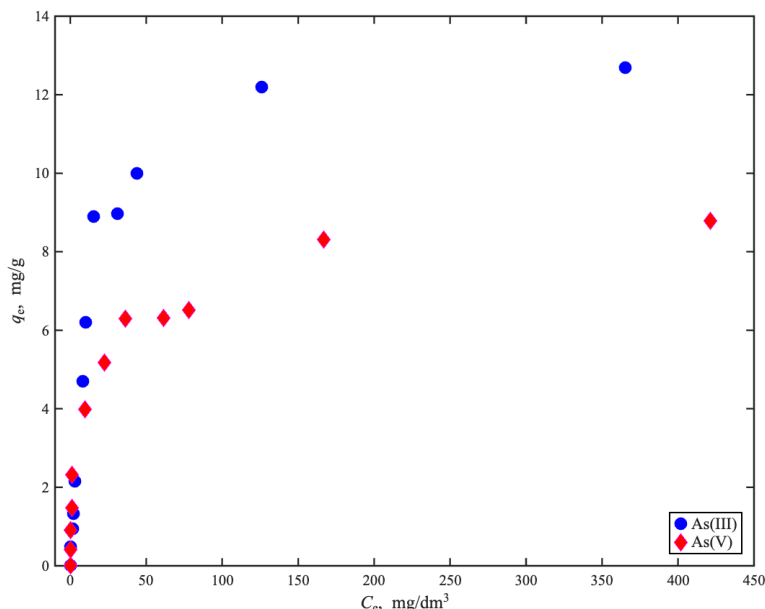
6.4.1. Wpływ rodzaju jonu

Na rysunku 32. przedstawiono porównanie zdolności sorpcyjnych materiału PLA przed i po procesie hydrolizy kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 w odniesieniu do jonów As(III) i As(V) z zachowaniem identycznych warunków eksperymentalnych ($C_{\text{in}} = 500 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH} = 8,0$, $t = 24 \text{ h}$). Otrzymane wartości q_e wskazują na istotne zwiększenie efektywności sorpcji obu form As na materiale poddanym modyfikacji. Zgodnie z informacjami literaturowymi adsorpcja As na materiałach pokrytych Fe_2O_3 zachodzi w wyniku wymiany ligandów z grupami $-\text{OH}$ i tworzeniu kompleksów sfery wewnętrznej (182). W zasadowym zakresie pH (8-9) grupy $-\text{OH}$ są zdeprotonowane i powierzchnia Fe_2O_3 jest ujemnie naładowana. Wyższe powinowactwo materiału do formy As(III) niż As(V) wynika z różnej specjacji jonów w roztworze. W odczynie $\text{pH} = 8$, As(III) występuje w formie cząsteczki obojętnej H_3AsO_3 i o jego sorpcji decyduje przede wszystkim chemiczne powinowactwo do centrów $\text{Fe}-\text{OH}$. Na powierzchni tworzą się nieprotonowane kompleksy monodentatowe ($\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$) i bidentatowe ($\equiv\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$). Z kolei As(V) w tym samym zakresie pH występuje w dwu anionowych formach: HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} (rysunek 2), które są odpychane przez ujemnie naładowaną powierzchnię Fe_2O_3 . Teoretycznie As(V) może również tworzyć bidentatowe kompleksy (Fe_2-AsO_4), ale ich udział jest bardzo ograniczony (183).



Rysunek 32. Porównanie zdolności sorpcyjnych materiału PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 względem As(III) i As(V).

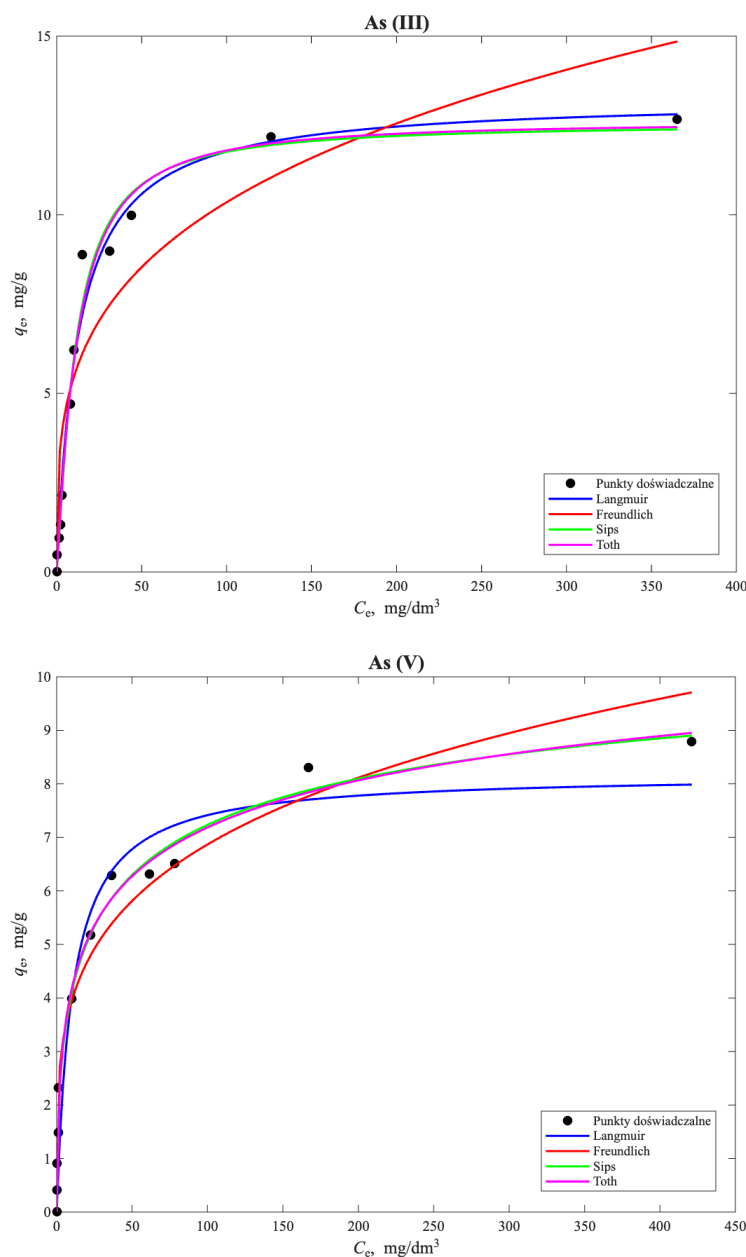
Na rysunku 33 przedstawiono przebieg izoterm sorpcji dla As(III) oraz As(V). Dla obu form arsenu obserwuje się typowy przebieg izoterm odpowiadający izotermie typu L według klasyfikacji Giles'a, charakterystyczny dla monowarwowej adsorpcji na jednorodnej energetycznie powierzchni.



Rysunek 33. Izoterm sorpcji jonów arsenu na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 .

W zakresie niskich stężeń równowagowych występuje wysoki wzrost wartości stężenia równowagowego As w fazie stałej (q_e), co wskazuje na wysokie powinowactwo powierzchni do jonów arsenu. Wraz ze wzrostem stężenia równowagowego powierzchnia ulega wysyceniu, co wskazuje na ograniczoną liczbę dostępnych centrów aktywnych, a układ osiąga stan równowagi sorpcji.

Otrzymane wyniki dla modeli izoterm sorpcji As(III) i As(V) na wydruku PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 na powierzchni materiału przedstawiono graficznie na rysunku 34. Eksperyment prowadzono w środowisku lekko alkalicznym pH (8,0). Uzyskane rezultaty obrazują jak zastosowana modyfikacja wpływa na właściwości sorpcyjne materiału i mechanizm oddziaływań z anionami arsenu.



Rysunek 34. Modelowanie równowagi sorpcji As(III) i As(V) na materiale po hydrolizie kwasowej i osadzeniu na powierzchni Fe_2O_3 .

Analizując dopasowanie modelu Langmuira dla którego dane zestawiono w tabeli 23., można zauważyć, iż w przypadku sorpcji As(III) uzyskano maksymalną pojemność sorpcyjną wynoszącą 13,26 mg/g, natomiast dla As(V) wartość ta wynosi 8,183 mg/g. Wartości błędu średniego oraz aproksymacji odchylenia standardowego dla obu form arsenu są zbliżone do siebie, jednak test Fishera wykazuje znaczącą rozbieżność pomiędzy oboma formami. Dla As(III) przyjmuje on wartość 47,04, natomiast dla As(V) wartość ta wynosi 15,89. Nieadekwatność modelu Langmuira dla As(V) uwiadamia przebieg linii modelowej, która dobrze opisuje sorpcję w niskich

stężeniach, jednak zaniża wartości eksperymentalne w zakresie wysokich stężeń (plateau).

Tabela 23. Parametry modelu Langmuira oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 .

Metal	q_m	K	MSE	σ	TF
As (III)	13,26	0,0791	22,41	0,7041	47,04
As (V)	8,183	0,0966	30,38	0,7821	15,89

W przypadku modelu Freundlicha widać, że przebieg linii modelowej znacząco odbiega od punktów eksperymentalnych. Westymowane wartości parametrów zestawione w tabeli 24, oraz wysokie wartości błędu średniego oraz aproksymacji odchylenia standardowego przy zdecydowanie niskich wartościach testu Fishera potwierdzają słabe dopasowanie modelu.

Tabela 24. Parametry modelu Freundlicha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 .

Metal	K	n	MSE	σ	TF
As (III)	2,868	3,588	76,68	1,962	6,057
As (V)	2,266	4,153	25,21	0,6261	24,80

Wykorzystanie modelu Sipsa do opisu sorpcji As(III) oraz As(V) zdecydowanie prowadzi do polepszenia dopasowania modelu do danych eksperymentalnych co zarówno obrazuje przebieg linii na rysunku 15. oraz obniżając błędy dopasowania zestawione w tabeli 25. Estymowane wartości q_m wynoszą kolejno 12,56 i 11,55 mg/g. Współczynnik n opisujący heterogeniczność powierzchni można zauważyć, że dla As(III) wartość $n > 1$ natomiast dla As(V) $n < 1$, w żadnym z przypadków model nie redukuje się do formy Langmuira. Wskazuje to na heterogeniczność powierzchni modyfikowanego materiału, a w przypadku As(V) dodatkowo na dominację słabiej oddziałujących centrów aktywnych i ich nierównomiernym obsadzeniem. W obu przypadkach linia modelowa dobrze przybliża przebieg punktów eksperymentalnych, wyraźnie kontrastując z przeszacowaniami uzyskanymi dla modelu Freundlicha i Langmuira.

Tabela 25. Parametry modelu Sipsa oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe₂O₃.

Metal	q_m	K	n	MSE	σ	TF
As (III)	12,56	0,0911	1,216	16,03	0,6720	58,10
As (V)	11,55	0,0291	0,4837	11,16	0,3372	96,18

Matematyczny opis procesu sorpcji dla modelem Totha (Tabela 26.) jest bardzo zbliżony do modelu Sipsa. Wyznaczone dla As(III) parametry stałej równowagi K , q_m , n jak i wartości parametrów statystycznych są praktycznie identyczne. Różnice zauważalne są natomiast dla As(V). Dla tej formy arsenu model Totha przewiduje najwyższą wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz najmniejszą wartość parametru n . Podkreśla to hipotezę o różnorodności powinowactwa miejsc aktywnych do oksyanionów As(V).

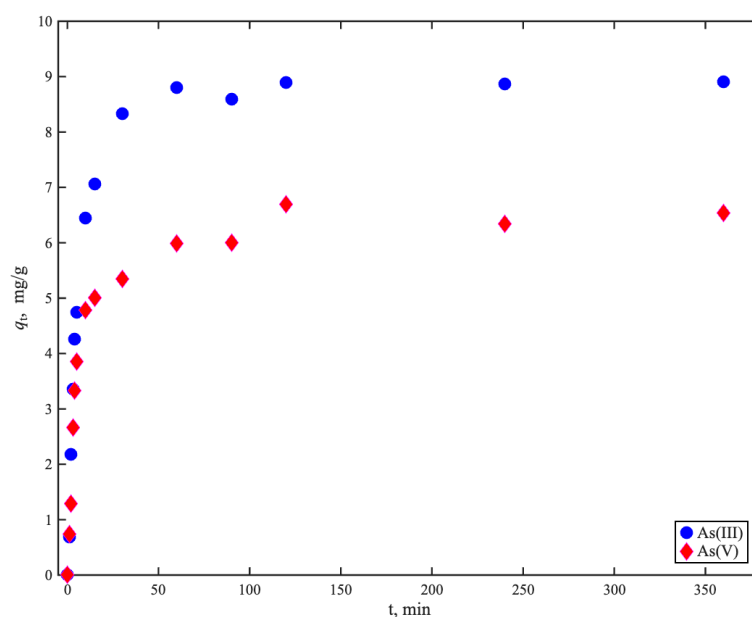
Tabela 26. Parametry modelu Totha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe₂O₃.

Metal	q_m	K	n	MSE	σ	TF
As (III)	12,63	0,0676	1,264	19,02	0,7061	52,63
As (V)	14,45	2,013	0,2851	13,12	0,3449	91,95

Porównując wykorzystane modele oraz przebieg krzywych modelowych, najlepsze dopasowania dla sorpcji As(III) i As(V) na modyfikowanym PLA/Fe₂O₃ uzyskano dla modeli trójparametrowych Sipsa i Totha. Znacząco odbiegająca od jedności wartość parametru heterogeniczności sugeruje zarówno niejednorodność powierzchni sorpcyjnej jak i sorpcję różnych form jonowych arsenu. W celu oceny adekwatności modeli empirycznych do opisu zachodzącego procesu sorpcji (Langmuira, Sipsa, Totha) porównano wyestymowane wartości q_m z wartościami uzyskanymi z eksperymentu. W przypadku sorpcji As(III) zarówno modelem Sipsa jak i Totha, różnice pomiędzy obiema wartościami są znikome. W przypadku modelu Langmuira uzyskano przeszacowanie wartości eksperymentalnej o 4%. W przypadku modelowania sorpcji As(V), wyestymowana dla równania Langmuira wartość q_m była najbliższa wartości wyznaczonej eksperymentalnie. Modele Sipsa i Totha znacząco

przeszacowały eksperymentalną wartość q_m . Sugeruje to sorpcję As(V) na energetycznie jednorodnych centrach aktywnych.

Wyniki badań kinetyki sorpcji As(III) oraz As(V) na materiale po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza przedstawiono graficznie na rysunku 35. W obu przypadkach zauważalny jest początkowo szybki wzrost stężenia metali w fazie stałej (q_t), co sugeruje łatwą dostępność centrów aktywnych na powierzchni materiału. Dla As(III) stan równowagi osiągnięto już po około 60 min kontaktu, natomiast dla As(V) proces przebiegał w sposób wolniejszy, a stan równowagi osiągnięto po około 120 min kontaktu. Różnica ta nie jest spowodowana efektem sterycznym (trudniejszym dostępem do miejsc aktywnych materiału sorpcyjnego), ponieważ wielkość promienia hydratowanego anionu $H_2AsO_4^-$ (2,6-3,5 Å) jest mniejsza niż cząsteczki H_3AsO_3 (wielkość promienia hydratowanego 3,6 Å). Wolniejsza kinetyka sugeruje raczej wzrost udziału chemisorpcji w wyniku powierzchniowego kompleksowania anionów As(V).



Rysunek 35. Kinetyka sorpcji As(III) i As(V) na powierzchni materiału PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 .

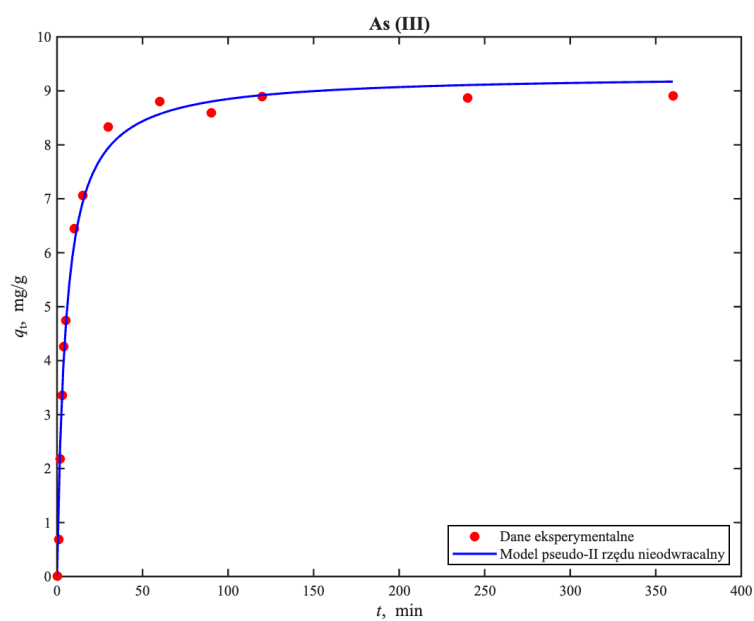
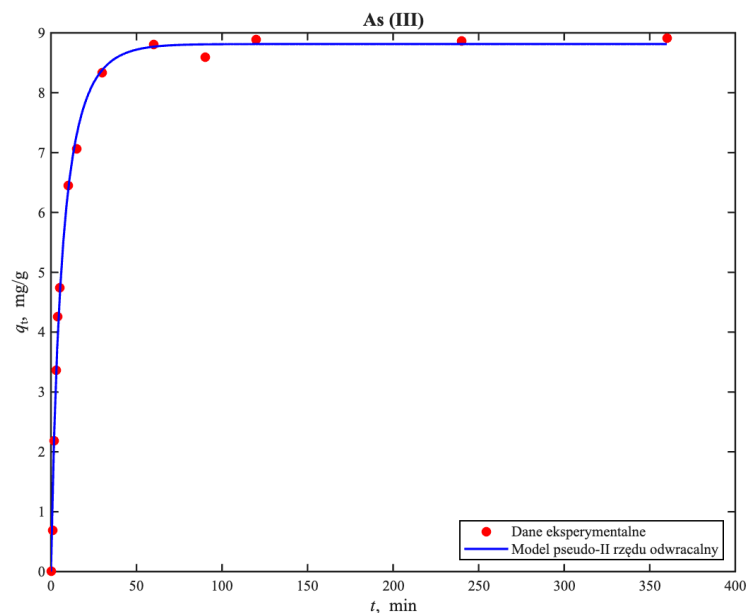
Wyniki modelowania kinetyki procesu sorpcji As(III) i As(V) wraz z oceną jakości ich dopasowania zebrano w Tabeli 27.

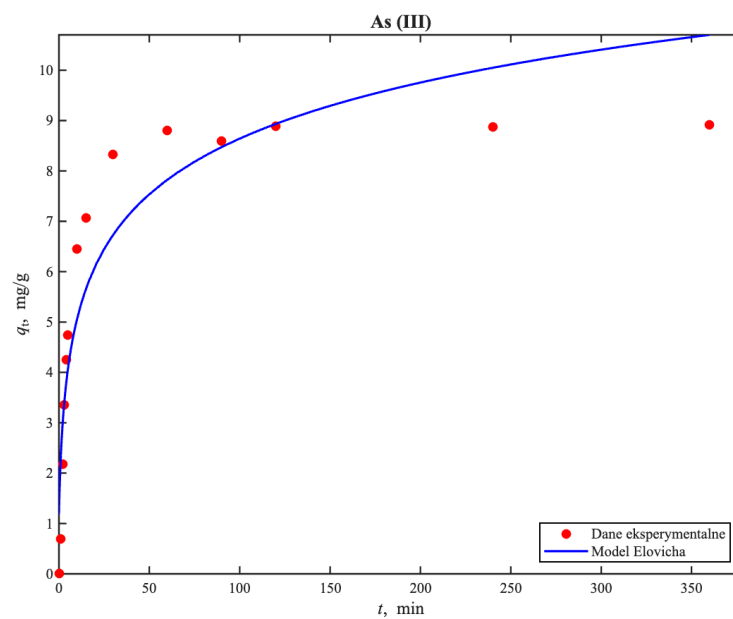
Tabela 27. Parametry modeli kinetycznych oraz testy statystyczne dla sorpcji As(III) i As(V) na materiale po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe₂O₃.

Model Pseudo reakcyjny II-rzędu odwracalny						
Metal	q_m	q_e	k	MSE	σ	TF
As (III)	11,178	8,813	0,0042	0,0552	0,2652	642,43
As (V)	6,539	6,532	0,0001	0,0971	0,3515	175,4
Model Pseudo reakcyjny II-rzędu nieodwracalny						
Metal	q_e	k	MSE	σ	TF	
As (III)	9,302	0,0210	0,1007	0,3427	573,99	
As (V)	6,561	0,0331	0,0969	0,3362	287,57	
Model Elovicha						
Metal	α	β	MSE	σ	TF	
As (III)	3,353	0,6184	1,234	1,200	41,32	
As (V)	2,636	0,8845	0,5862	0,8270	42,53	

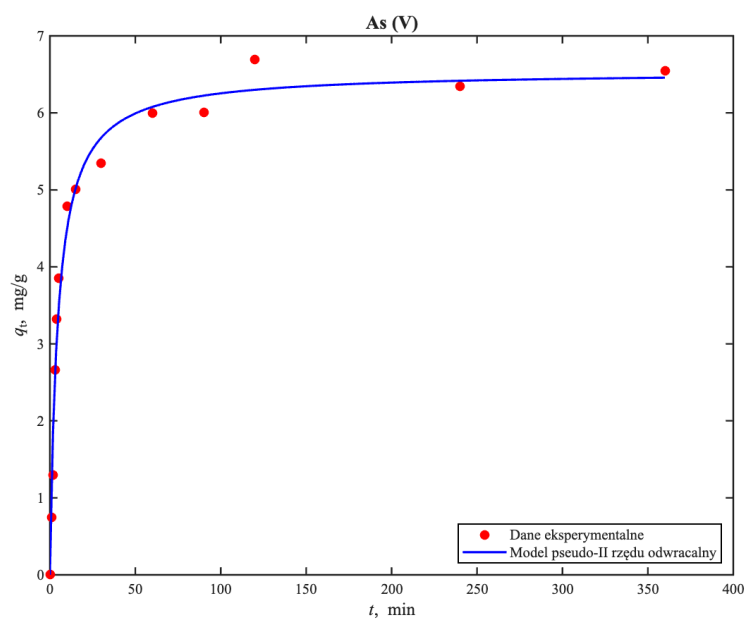
Na rysunkach 36 i 37 zobrazowano dopasowanie krzywych modelowych do punktów eksperymentalnych kinetyki sorpcji As(III) i As(V) na wydruku z PLA poddanemu hydrolizie kwasowej oraz osadzeniu Fe₂O₃. Analiza przebiegu krzywych modelowych wskazuje że dla sorpcji As(III) najlepsze dopasowanie uzyskano dla modelu pseudo-II rzędu odwracalnego. Potwierdzają to również wartości testów statycznych: najwyższa wartość TF , najniższa σ i MSE (Tabela 27). Wartości testów statystycznych dla sorpcji As(V) wskazują na najlepsze dopasowanie dla modelu pseudo reakcyjnego II-rzędu nieodwracalnego. Wyestymowana wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej materiału jest na poziomie 6,539 mg/g, a równowagową pojemność sorpcyjną równa 6,532 mg/g. Wyznaczona wartość $k = 0.0001$ nie jest jednak wartością rzeczywistą parametru, lecz dolną wartością przyjętej w obliczeniach granicy estymacji. Zatem należy przyjąć, że model ten nie jest adekwatny do opisu kinetyki procesu. Model nieodwracalny pseudo-reakcyjny II rzędu estymuje q_e na poziomie praktycznie identycznym jak model odwracalny (6,561 mg/g).

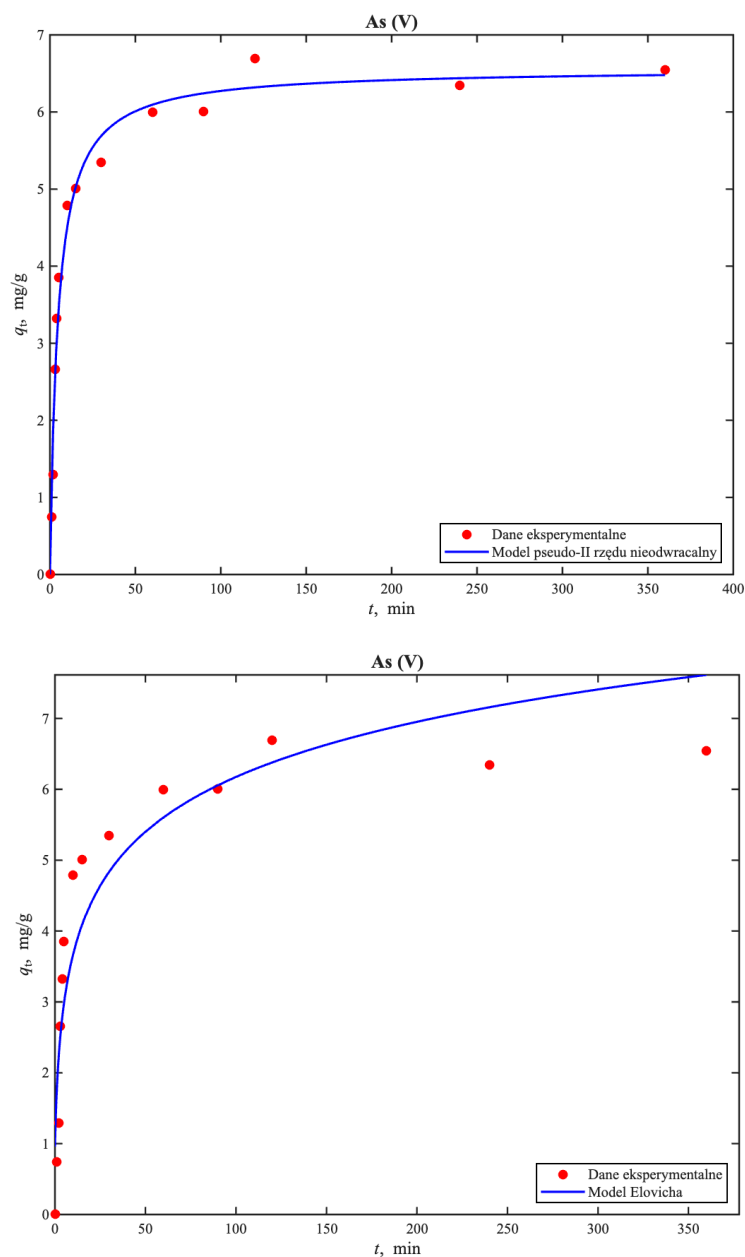
Model Elovicha w obu analizowanych przypadkach sorpcji As(III) i As(V)) wyraźnie nie odzwierciedla w sposób dobry przebiegu punktów eksperymentalnych dając dużo gorsze dopasowania od modelu nieodwracalnego pseudo-reakcyjny II rzędu..





Rysunek 36. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(III) na PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniu Fe₂O₃.



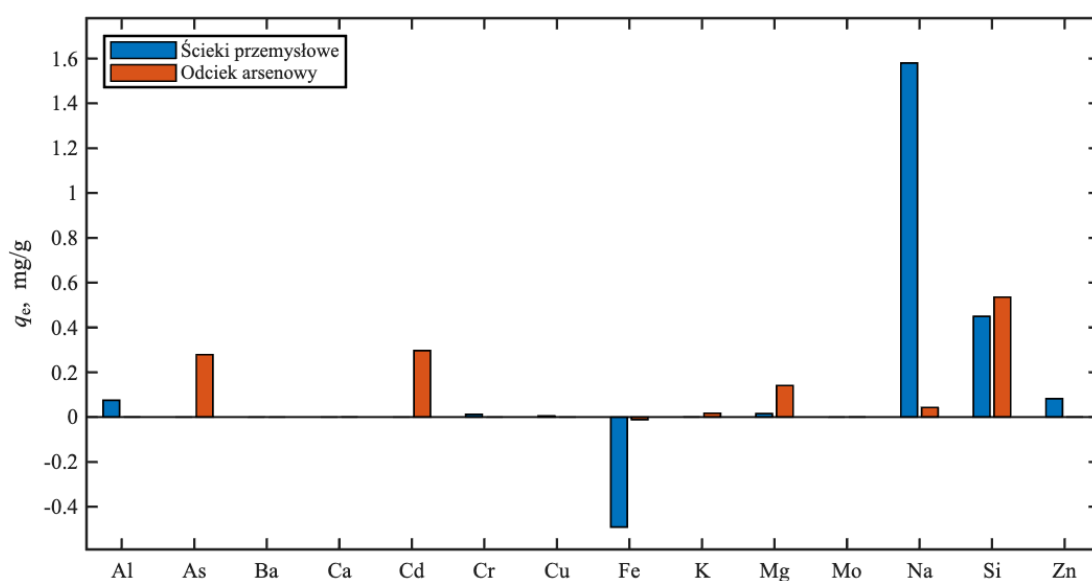


Rysunek 37. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(V) na PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniu Fe_2O_3 . Zastosowanie modyfikowanego PLA do oczyszczania ścieków przemysłowych

Na rysunku 38. oraz w tabeli 28. przedstawiono efektywność usuwania pierwiastków z rzeczywistych ścieków przemysłowych o odczynie $\text{pH} = 6,7$ oraz odcieku arsenowego o odczynie $\text{pH} = 8,0$ przy użyciu materiału PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniu Fe_2O_3 . Analiza wyników wskazuje, że modyfikowany Fe_2O_3 materiał wykazuje wyraźną selektywność sorpcji w zależności od dominujących form jonowych metali.

W przypadku ścieków przemysłowych największą zaadsorbowaną ilość (q_e) uzyskano dla chromu, fosforu, miedzi, niklu oraz krzemu. Ujemna wartość q_e dla żelaza wskazuje na jego wymywanie z powierzchni materiału, co może być skutkiem kontaktu z roztworem o znacznym stopniu mineralizacji. Wysokie wartości q_e dla siarki i fosforu sugerują, że na powierzchni materiału zachodzi sorpcja anionów siarczanowych i fosforanowych. Biorąc pod uwagę efektywność sorpcji pierwiastków z odcieku arsenowego (%), tabela 28) zauważalne jest, że As usuwany był priorytetowo w 97%. Materiał usuwa zarówno kadm jak i arsen, które to charakteryzują się powinowactwem do tlenku żelaza (III), natomiast krzem może występować w formie krzemianów SiO_4^{4-} , które mają strukturę tetraedryczną podobnie jak aniony AsO_4^{3-} . Podobieństwo to może skutkować ich konkurencyjnym wiązaniem z centrami aktywnymi.

Materiał modyfikowany Fe_2O_3 był efektywniejszy w usuwaniu As z odcieku arsenowego niż materiał po dwuetapowej hydrolizie zasadowej.



Rysunek 38. Efektywność sorpcji pierwiastków na materiale PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III) dla ścieków przemysłowych oraz próbki środowiskowej.

Tabela 28. Zawartość metali w roztworach ściekowych: surowych i po kontakcie z materiałem PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III) dla ścieków przemysłowych oraz próbki środowiskowej.

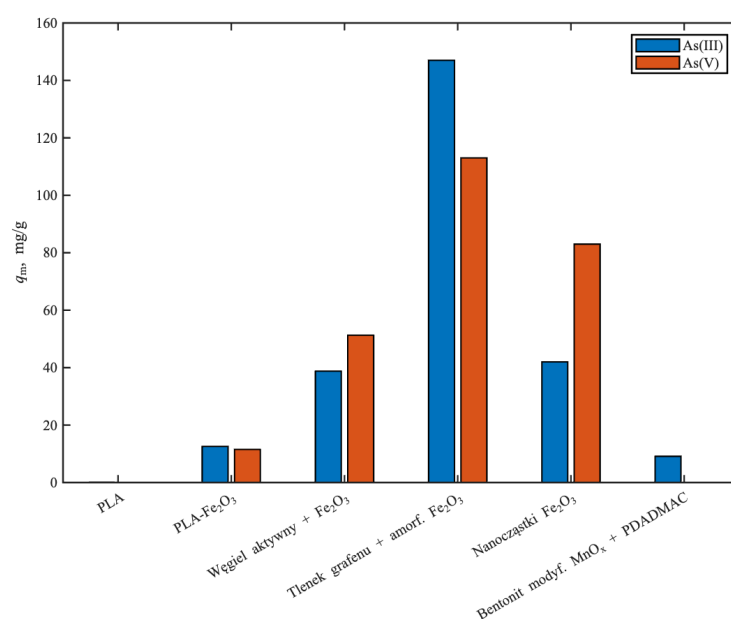
Parametr	Ścieki Przemysłowe Surowe	Ścieki Przemysłowe po kontakcie z modyfikowanym PLA		Odciek Arsenowy surowy	Odciek Arsenowy po kontakcie z modyfikowanym PLA	
pH	6,723	6,645		8,005	7,533	
	mg/dm ³	mg/dm ³	% usunięcia	mg/dm ³	mg/dm ³	% usunięcia
Al	20,78	20,01	3,705	0,0031	0,0023	25,81
As	<0,0021	<0,0021	-	2,871	0,0675	97,65
Ca	42,05	42,05	0,00	0,0024	0,0017	29,18
Cd	<0,0013	<0,0013	-	45,11	42,12	6,618
Cr	0,1554	0,0345	77,80	<0,0010	<0,0010	-
Cu	0,4420	0,3879	12,24	<0,0007	<0,0007	-
Fe	23,52	28,53	-21,30	0,0082	0,1235	-1406
K	5,333	5,331	0,0380	1,220	1,044	14,43
Mg	62,80	62,64	0,2550	19,63	18,21	7,213
Mn	0,3703	0,2874	22,39	0,0076	0,0066	13,158
Mo	<0,0029	<0,0029	-	0,0082	0,0023	71,95
Na	1790	1774	0,9020	7,442	7,011	5,791
Ni	0,3642	0,2745	24,63	<0,0043	<0,0043	-
P	7,089	0,2456	96,54	<0,0212	<0,0212	-
S	51,28	22,44	56,25	<0,0795	<0,0795	-
Si	60,02	55,43	7,644	8,811	3,425	61,13
Ti	0,5912	0,5673	4,043	<0,0005	<0,0005	-
Zn	102,4	101,6	0,8200	0,0104	<0,0019	-
Zr	0,4893	0,4673	4,496	<0,0014	<0,0014	-

6.4.2. Podsumowanie sorpcji jonów metali ciężkich na PLA modyfikowanego metodą hydrolizy kwasowej z osadzeniem tlenku żelaza.

Dla sorpcji As(V) uzyskano bardzo niską wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej. Jest to rezultatem ujemnie naładowanej powierzchni materiału i występowaniem As(V) w formie anionowej. W trakcie sorpcji mogło dochodzić do odpychania anionów od powierzchni, a niewielka ilość grup zawierających azot mogła być odpowiedzialna za związanie As(V) w śladowej ilości. W konsekwencji, druga strategia modyfikacji materiału PLA skupiła się na nadaniu powierzchni właściwości sorpcyjnych względem anionów arsenu. W tym celu opracowano metodę polegającą

na kwaśnej hydrolizie powierzchni z wykorzystaniem kwasu solnego, a następnie na osadzeniu tlenku żelaza (III). Aby opracować metodę posłużono się czteroczynnikowym planem eksperymentu uwzględniając jako zmienne czas hydrolizy, stężenie kwasu, liczbę cykli osadzania oraz temperaturę suszenia materiału, jak parametr do oceny wybrano % zawartości tlenku na powierzchni materiału. Ostatecznie uzyskano materiał PLA, który na powierzchni zawierał około 10% tlenku żelaza (III) co pozwala stwierdzić, że uzyskany materiał został stosunkowo gęsto powierzchniowo pokryty tlenkiem. Tak zmodyfikowany materiał został poddany badaniom sorpcji dla As(III) i As(V).

Osadzenie tlenku żelaza (III) na powierzchni wydruku PLA efektownie nadało materiałowi zdolności sorpcyjnych wobec arsenu. W pracy materiał kompozytowy PLA-Fe₂O₃ osiągnął pojemności maksymalne rzędu 12,56 mg/g dla As(III) oraz 11,55 mg/g dla As(V) (wyestymowane z modelu Sipsa). Wbudowanie na powierzchni materiału fazy tlenku żelaza (III) dostarczyło na powierzchni materiału specyficznych centrów aktywnych (grupy -OH i =O pochodzące z Fe₂O₃) dzięki czemu materiał efektywnie wiązał As(III) i As(V) (184).



Rysunek 39. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem As(III) i As(V).

Literatura opisuje wiele adsorbentów wykorzystywanych do adsorpcji arsenu. Na rysunku 39. przedstawiono porównanie otrzymanych wartości z danymi literaturowymi. W pracy Chen i wsp. wykorzystywali węgiel aktywny impregnowany

tlenkiem żelaza do adsorpcji As(III) i As(V) wykazując pojemności sorpcyjne kolejno 38,8 mg/g i 51,3 mg/g (185). Su i wsp. w swojej pracy zbadali wykorzystanie kompozytu tlenku grafenu impregnowanego amorficznym tlenkiem żelaza (III) (80% zawartości), uzyskując imponującą efektywność adsorpcji As(III) i As(V) wynoszące 147 mg/g dla As(III) i 113 mg/g dla As(V) (186). Cheng i wsp. sorbowali obie formy arsenu na nanocząstkach tlenku żelaza (III), uzyskując pojemności sorpcyjne 42 mg/g (As(III)) i 83 mg/g (As(V)) (187). W pracy Hua przeprowadził badania nad sorpcją arsenu na bentonicie modyfikowanym tlenkiem manganu oraz chlorkiem polidimetyloamonu uzyskując wartość pojemności sorpcyjnej 9,14 mg/g dla As(III) (188). Analizując wyniki uzyskane w pracach innych naukowców, przygotowany i zbadany adsorbent na bazie PLA-Fe₂O₃ można umieścić pomiędzy materiałami bazującymi na kompozytach węgla aktywnych i tlenku żelaza (III) osiągających wysokie wartości pojemności sorpcyjnych, a materiałami bazującymi na naturalnych materiałach poddanych modyfikacji (jak bentonit), których efektywność adsorpcji była mniejsza. We wszystkich powyżej wspomnianych pracach wartości pojemności sorpcyjnej zostały wyestymowane z modelu Langmuira. Do modelowania równowagi procesu, autorzy użyli również modelu Freundlicha. Dla wszystkich materiałów zawierających tlenek żelaza wykazano wartość parametru $n > 1$, co wskazuje na heterogeniczność powierzchni materiałów (185–188). Porównując dane kinetyczne badanego w pracy kompozytu PLA-Fe₂O₃ z danymi uzyskanymi w przytoczonych publikacjach, najlepsze wyniki modelowania kinetyki reakcji sorpcji uzyskano dla modelu pseudo-reakcyjnego II rzędu. Cheng i wsp. uzyskali dla As(III) stałe szybkości procesu k wynoszące 0,0036 g·mg⁻¹·min⁻¹, a dla As(V) $k = 0,017$ g·mg⁻¹·min⁻¹ (187). Wartości te są zbliżone do uzyskanych w niniejszej pracy wyników, $k = 0,0042$ g·mg⁻¹·min⁻¹ dla As(III) oraz $k = 0,0331$ g·mg⁻¹·min⁻¹ dla As(V). Reasumując uzyskany materiał PLA-Fe₂O₃ może znaleźć zastosowanie w usuwaniu anionów arsenu z roztworów wodnych cechując się dobrymi parametrami procesu sorpcji.

7. Wnioski

1. Zastosowanie centralnego planu kompozytowego umożliwia optymalizację wieloparametrowego procesu modyfikacji tworzywa PLA. W przypadku hydrolizy zasadowej kluczowy wpływ na efektywność zakotwiczenia grup funkcyjnych ma stężenie reagenta i czas prowadzenia procesu. Z kolei w przypadku metody bazującej na hydrolizie kwasowej i osadzeniu na powierzchni Fe_2O_3 kluczowymi czynnikami determinującymi efektywność procesu są liczba cykli osadzania i temperatura suszenia.
2. Dwuetapowa hydroliza zasadowa PLA skutkuje wprowadzeniem grup karboksylowych na powierzchnię materiału. W pierwszym etapie zachodzi zrywanie wiązań estrowych prowadzące do powstania grup karboksylowych oraz hydroksylowych na powierzchni. W drugim etapie w wyniku kontaktu próbki z roztworem amoniaku następuje dalsze zrywanie wiązań estrowych oraz dodatkowo wbudowanie grup aminowych w wyniku reakcji aminolizy oraz oddziaływań z wcześniej wytworzonymi grupami karboksylowymi.
3. PLA modyfikowany dwuetapową hydrolizą zasadową wykazuje powinowactwo do kationowych form metali ciężkich. Uzyskany szereg selektywności jest następujący: $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Cr(III)}$. Sorpcja kationów metali polega na powierzchniowym kompleksowaniu i wymianie jonowej z udziałem wytworzonych grup karboksylowych i aminowych. Niejednorodność sorpcji może wynikać z nierównomiernej dystrybucji grup funkcyjnych ($-\text{COOH}$ i $-\text{NH}$) i ich różnym powinowactwie do kationów metali.
4. Regeneracja materiału PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej roztworem kwasu solnego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ pozwala na zachowanie wysokiej efektywności sorpcji kationów metali aż do 50 cykli sorpcji-desorpcji. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość jego wielokrotnego wykorzystania w procesie oczyszczania ścieków. Ewentualnym czynnikiem limitującym jest możliwość wypłukiwania jonów Fe z powierzchni materiału.
5. Proces hydrolizy kwasowej stanowi efektywną metodę przygotowania powierzchni PLA do zakotwiczenia tlenku żelaza (III). Wytworzona warstwa tlenków dostarczyła specyficznych centrów aktywnych (grupy $-\text{OH}$ i $=\text{O}$) dzięki czemu zmodyfikowany materiał uzyskał właściwości anionosorpcyjne.

6. Przeprowadzone badania oraz obliczenia modelowe wskazują na heterogeniczną sorpcję As na powierzchni PLA modyfikowanej tlenkiem żelaza (III) wynikającą z niejednorodnej dystrybucji cząstek Fe_2O_3 . Mechanizm procesu sorpcji polega na tworzeniu nieprotonowanych kompleksów powierzchniowych. Wyższe powinowactwo materiału do formy As(III) jest rezultatem większego powinowactwa obojętnej cząsteczki H_3AsO_3 do ujemnie naładowanych centrów Fe–OH, niż anionowych form As(V).
7. Wysoka efektywność sorpcji As(III) i As(V) z rzeczywistych ścieków zawierających jony innych metali w znacznie większych stężeniach otwiera możliwość wytwarzania modułów separacyjnych o kontrolowanych właściwościach hydrodynamicznych i fizykochemicznych na potrzeby selektywnego usuwania As z odcieków wodnych.

8. Propozycja dalszych badań

Jednym z oczywistych kierunków dalszych badań jest wprowadzenie nowych grup funkcyjnych na powierzchni materiału PLA, w celu zwiększenia jego właściwości sorpcyjnych. Dotychczasowa funkcjonalizacja skutkowała zakotwiczeniem na powierzchni głównie grup hydroksylowych, karboksylowych, wprowadziła grupy zawierające azot lub tlenek żelaza (III). Naturalnym dalszym krokiem będzie zbadanie możliwości przyłączenia do powierzchni grup tiolowych, fosforowych lub wprowadzenie grup chelatujących metale (np.: poprzez przyłączenie EDTA), w celu zwiększenia właściwości sorpcyjnych oraz powinowactwa powierzchni do metali ciężkich. Wbudowanie cząsteczek zawierających grupy aminowe, dodatkowo powinno poprawić właściwości materiału w kontekście sorpcji anionów. Ciekawą ścieżką dalszych badań może być pokrycie powierzchni nanocząstkami metali lub osadzeniu kilku tlenków na powierzchni.

Kolejnym istotnym zagadnieniem będzie zbadanie jak parametry procesu wydruku wpływają na podatność powierzchni materiału na modyfikacje oraz właściwości sorpcyjne. Dodatkowo dalsze badania powinny uwzględnić zastosowanie skomplikowanych struktur geometrycznych do badania procesów sorpcji w eksperymentach przepływowych, z jednoczesną optymalizacją geometrii tych struktur tak aby uzyskać geometrię o dużej powierzchni, ale nie wpływającą negatywnie na parametry przepływu roztworów wykorzystując techniki modelowania przepływów CFD. Badania skupione na geometrii i parametrach wydruku pozwolą również na wprowadzenie skalowania procesu sorpcji do skali półtechnicznej co dostarczy istotnych informacji o możliwości wdrożenia produktu na rynek technologii oczyszczania wody.

Kluczowym do praktycznego wdrożenia nowego materiału będzie też zbadanie jego odporności na zmianę odczynu pH oraz efektywności sorpcji jonów z roztworów wieloskładnikowych. Uwzględniając biodegradowalność materiału, należy w przyszłości zbadać jego wpływ na ekosystem (w szczególności organizmy żywe) oraz obserwować czy materiał nie generuje zanieczyszczeń w postaci mikroplastików.

III. Bibliografia

1. Fourth edition incorporating the first and second addenda Guidelines for drinking-water quality.
2. Landrigan PJ, Fuller R, Acosta NJR, Adeyi O, Arnold R, Basu N (Nil), et al. The Lancet Commission on pollution and health. Vol. 391, The Lancet. Lancet Publishing Group; 2018. p. 462–512.
3. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. World Health Organization Regional Office Europe; 2007. 130 p.
4. Jerome O. Nriagu. Aglobal assesment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature. 1989 Mar 2;338.
5. Air quality in Europe : 2019 report. Publications Office of the European Union; 2019.
6. Xie S, Wu S, Bao S, Wang Y, Zheng Y, Deng D, et al. Intelligent Mesoporous Materials for Selective Adsorption and Mechanical Release of Organic Pollutants from Water. Advanced Materials. 2018 Jul 5;30(27).
7. Zhu L, Fu Tan C, Gao M, Ho GW. Design of a Metal Oxide-Organic Framework (MoOF) Foam Microreactor: Solar-Induced Direct Pollutant Degradation and Hydrogen Generation. Advanced Materials. 2015 Dec 16;27(47):7713–9.
8. Mushtaq F, Chen X, Torlakeik H, Steuer C, Hoop M, Siringil EC, et al. Magnetoelectrically Driven Catalytic Degradation of Organics. Advanced Materials. 2019 Jul 12;31(28).
9. Jain K, Patel AS, Pardhi VP, Flora SJS. Nanotechnology in wastewater management: A new paradigm towards wastewater treatment. Vol. 26, Molecules. MDPI AG; 2021.
10. Thiam BG, El Magri A, Vanaei HR, Vaudreuil S. 3D Printed and Conventional Membranes—A Review. Vol. 14, Polymers. MDPI; 2022.
11. Truby RL, Lewis JA. Printing soft matter in three dimensions. Vol. 540, Nature. Nature Publishing Group; 2016. p. 371–8.
12. DebRoy T, Wei HL, Zuback JS, Mukherjee T, Elmer JW, Milewski JO, et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. Vol. 92, Progress in Materials Science. Elsevier Ltd; 2018. p. 112–224.
13. Moini M, Olek J, Youngblood JP, Magee B, Zavattieri PD. Additive Manufacturing and Performance of Architected Cement-Based Materials. Advanced Materials. 2018 Oct 25;30(43).
14. Travitzky N, Bonet A, Dermeik B, Fey T, Filbert-Demut I, Schlier L, et al. Additive manufacturing of ceramic-based materials. In: Advanced Engineering Materials. Wiley-VCH Verlag; 2014. p. 729–54.

15. Barriobero-Vila P, Gussone J, Stark A, Schell N, Haubrich J, Requena G. Peritectic titanium alloys for 3D printing. *Nat Commun*. 2018 Dec 1;9(1).
16. Bose S, Robertson SF, Bandyopadhyay A. Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing. Vol. 66, *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc; 2018. p. 6–22.
17. Farahani RD, Dubé M, Therriault D. Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications. Vol. 28, *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag; 2016. p. 5794–821.
18. Li Z, Wang Q, Xiao Z, Fan L, Wang D, Li X, et al. Behaviors of chromium in coal-fired power plants and associated atmospheric emissions in Guizhou, Southwest China. *Atmosphere* (Basel). 2020 Sep 1;11(9).
19. Tang Q, Zhang H, Zhao X, Zheng L, Miao C, Liu Y, et al. Chromium in Chinese coals: geochemistry and environmental impacts associated with coal-fired power plants. *Environ Geochem Health*. 2023 May 1;45(5):2241–62.
20. Ratnalu GV, Dhakate R, More S. Distribution and human health hazard appraisal with special reference to chromium in soils from Peenya industrial area, Bengaluru City, South India. *J Environ Health Sci Eng*. 2022 Jun 1;20(1):79–100.
21. Tumolo M, Ancona V, De Paola D, Losacco D, Campanale C, Massarelli C, et al. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview. Vol. 17, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. MDPI AG; 2020. p. 1–25.
22. DesMarias TL, Costa M. Mechanisms of chromium-induced toxicity. Vol. 14, *Current Opinion in Toxicology*. Elsevier B.V.; 2019. p. 1–7.
23. Abdullah, Wani KI, Naeem M, Jha PK, Jha UC, Aftab T, et al. Systems biology of chromium-plant interaction: insights from omics approaches. Vol. 14, *Frontiers in Plant Science*. Frontiers Media SA; 2023.
24. Iskra RY, Fedoruk RS. Chromium, its properties, transformation, and impact on humans. *Fiziol Zh*. 2022;68 (4)(4):88–97.
25. Schumacher P, Fischer F, Sann J, Walter D, Hartwig A. Impact of Nano-and Micro-Sized Chromium(III) Particles on Cytotoxicity and Gene Expression Profiles Related to Genomic Stability in Human Keratinocytes and Alveolar Epithelial Cells. *Nanomaterials*. 2022 Apr 1;12(8).
26. Bawiec P, Sawicki J, Łasińska-Pracuta P, Czop M, Sowa I, Helon P, et al. In Vitro Evaluation of Bioavailability of Cr from Daily Food Rations and Dietary Supplements from the Polish Market. *Nutrients*. 2024 Mar 31;16(7).

27. Bhat A, Ravi K, Tian F, Singh B. Arsenic Contamination Needs Serious Attention: An Opinion and Global Scenario. *Pollutants*. 2024 Jun 1;4(2):196–211.
28. Ortiz-Garcia NY, Cipriano Ramírez AI, Juárez K, Brand Galindo J, Briceño G, Calderon Martinez E. Maternal Exposure to Arsenic and Its Impact on Maternal and Fetal Health: A Review. *Cureus*. 2023 Nov 21;
29. Health-Risk-Assessment-by-Determining-Heavy-Metals-As-and-Fe-in-Tube-Wells-Water-of-Tangail-Municipality-Bangladesh.
30. Seth H, Frisbie, Erika J, Mitchell, Bibudhendra Sarkar. Urgent need to reevaluate the latest World Health Organization guidelines for toxic inorganic substances in drinking water. *Environmental Health*. 2015;14:63.
31. Chaudhary MM, Hussain S, Du C, Conway BR, Ghorri MU. Arsenic in Water: Understanding the Chemistry, Health Implications, Quantification and Removal Strategies. Vol. 8, *ChemEngineering*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2024.
32. Genchi G, Lauria G, Catalano A, Carocci A, Sinicropi MS. Arsenic: A Review on a Great Health Issue Worldwide. Vol. 12, *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI; 2022.
33. Musa KO, Akpah FA, Akudo EO, Ahmed II JB, Odoma AN, Shaibu MM, et al. Anthropogenic Effects of Coal Mining on Water Resources in Parts of Northern Anambra Basin, North–central, Nigeria. *EARTH SCIENCES AND HUMAN CONSTRUCTIONS*. 2024 Nov 7;4:164–76.
34. Bundschuh J, Niazi NK, Alam MA, Berg M, Herath I, Tomaszewska B, et al. Global arsenic dilemma and sustainability. *J Hazard Mater*. 2022 Aug 15;436.
35. Szubska M, Beldowski J. Spatial distribution of arsenic in surface sediments of the southern Baltic Sea. *Oceanologia*. 2023 Apr 1;65(2):423–33.
36. Sarkar B, Mitchell E, Frisbie S, Grigg L, Adhikari S, Maskey Byanju R. Drinking Water Quality and Public Health in the Kathmandu Valley, Nepal: Coliform Bacteria, Chemical Contaminants, and Health Status of Consumers. *J Environ Public Health*. 2022;2022.
37. Ewool J, Blankson ER, Quartey JK, Kyerematen R, Gbogbo F. Heavy metal concentrations in drinking water sources in two mining districts in Ghana. *Heliyon*. 2024 Jul 15;10(13).
38. Wang L, Tao Y, Su B, Wang L, Liu P. Environmental and Health Risks Posed by Heavy Metal Contamination of Groundwater in the Sunan Coal Mine, China. *Toxics*. 2022 Jul 1;10(7).
39. Xia X, Teng Y, Zhai Y. Biogeochemistry of Iron Enrichment in Groundwater: An Indicator of Environmental Pollution and Its Management. Vol. 14, *Sustainability (Switzerland)*. MDPI; 2022.
40. Cadmus P, Brinkman SF, May MK. Chronic Toxicity of Ferric Iron for North American Aquatic Organisms: Derivation of a Chronic Water Quality Criterion Using Single Species and Mesocosm Data. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2018 May 1;74(4):605–15.

41. Sweetey JM, Afrin R, Rehnuma M. Health Risk Assessment by Determining Heavy Metals (As and Fe) in Tube Wells Water of Tangail Municipality, Bangladesh. Journal homepage: www.jagroforenviron.com Journal of Agroforestry and Environment. 2025;18(1):11–8.
42. Islam MZ, Mostafa MG. Iron, manganese, and lead contamination in groundwater of Bangladesh: a review. Vol. 19, Water Practice and Technology. IWA Publishing; 2024. p. 745–60.
43. Matei E, Predescu AM, Șăulean AA, Râpă M, Sohaciu MG, Coman G, et al. Ferrous Industrial Wastes—Valuable Resources for Water and Wastewater Decontamination. Vol. 19, International Journal of Environmental Research and Public Health. MDPI; 2022.
44. Ito A, Miyakawa T. Aerosol Iron from Metal Production as a Secondary Source of Bioaccessible Iron. Environ Sci Technol. 2023 Mar 14;57(10):4091–100.
45. Zhang J, Shen H, Chen Y, Meng J, Li J, He J, et al. Iron and Steel Industry Emissions: A Global Analysis of Trends and Drivers. Environ Sci Technol. 2023 Oct 31;57(43):16477–88.
46. Amjad M, Hussain S, Javed K, Rehman Khan A, Shahjahan M. The Sources, Toxicity, Determination of Heavy Metals and Their Removal Techniques from Drinking Water. World Journal of Applied Chemistry. 2020;5(2):34.
47. Onen P, Akemkwene R, Nakiguli CK, Nimusiima D, Ruma DH, Khanakwa A V., et al. Health Risks from Intake and Contact with Toxic Metal-Contaminated Water from Pager River, Uganda. J Xenobiot. 2023 Dec 1;13(4):544–59.
48. Al-Mayah WT. Ecological and Health Risks Assessment of Levels of Heavy Metals in Drinking Water of Baghdad City, Iraq. Asian Journal of Biological Sciences. 2024 Dec 31;17(4):558–66.
49. Kriss R, Edwards MA. Guidance for Residents Addressing Copper Problems in Drinking Water: Opportunities and Challenges. ACS ES and T Water. 2024 Sep 13;4(9):4175–83.
50. Ramadan F, Nour HE, Wahed NA, Rakha A, Amuda AK, Faisal M. Heavy metal contamination and environmental risk assessment: a case study of surface water in the Bahr Mouse stream, East Nile Delta, Egypt. Environ Monit Assess. 2024 May 1;196(5).
51. Khan AJ, Akhter G, Gabriel HF, Shahid M. Anthropogenic effects of coal mining on ecological resources of the central indus basin, Pakistan. Int J Environ Res Public Health. 2020 Feb 2;17(4).
52. Cuevas J, Faz Á, Martínez-Martínez S, Beltrá J, Acosta JA. Integrated Assessment of Metal Contamination of Soils, Sediments, and Runoff Water in a Dry Riverbed from a Mining Area Under Torrential Rain Events. Land (Basel). 2024 Nov 1;13(11).
53. Ullah Z, Rashid A, Ghani J, Nawab J, Zeng XC, Shah M, et al. Groundwater contamination through potentially harmful metals and its implications in groundwater management. Front Environ Sci. 2022 Nov 7;10.

54. Terminology for Additive Manufacturing Technologies, [Internet]. West Conshohocken, PA: ASTM International; 2012. Available from: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?F2792-12A>
55. Wang Y, Blache R, Xu X. Selection of additive manufacturing processes. *Rapid Prototyp J.* 2017;23(2):434–47.
56. Low ZX, Chua YT, Ray BM, Mattia D, Metcalfe IS, Patterson DA. Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. Vol. 523, *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V.; 2017. p. 596–613.
57. Sala D, Richert M. Perspectives of Additive Manufacturing in 5.0 Industry. Vol. 18, *Materials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2025.
58. Tofail SAM, Koumoulos EP, Bandyopadhyay A, Bose S, O'Donoghue L, Charitidis C. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. Vol. 21, *Materials Today*. Elsevier B.V.; 2018. p. 22–37.
59. Ambrosi A, Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications. Vol. 45, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2016. p. 2740–55.
60. Zolghadr E, Firouzjaei MD, Amouzandeh G, LeClair P, Elliott M. The Role of Membrane-Based Technologies in Environmental Treatment and Reuse of Produced Water. Vol. 9, *Frontiers in Environmental Science*. Frontiers Media S.A.; 2021.
61. Kalsoom U, Hasan CK, Tedone L, Desire C, Li F, Breadmore MC, et al. Low-Cost Passive Sampling Device with Integrated Porous Membrane Produced Using Multimaterial 3D Printing. *Anal Chem.* 2018 Oct 16;90(20):12081–9.
62. Suresh K, Nambikkattu J, Kaleekkal NJ, Lawrence KD. Custom-designed 3D printed feed spacers and TFN membranes with MIL-101(Fe) for water recovery by forward osmosis. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2024;45(19):3778–90.
63. Siddiqui A, Farhat N, Bucs SS, Linares RV, Picioreanu C, Kruithof JC, et al. Development and characterization of 3D-printed feed spacers for spiral wound membrane systems. *Water Res.* 2016 Mar 15;91:55–67.
64. Dang B Van, Charlton AJ, Li Q, Kim YC, Taylor RA, Le-Clech P, et al. Can 3D-printed spacers improve filtration at the microscale? *Sep Purif Technol.* 2021 Feb 1;256.
65. Fritzmann C, Wiese M, Melin T, Wessling M. Helically microstructured spacers improve mass transfer and fractionation selectivity in ultrafiltration. *J Memb Sci.* 2014 Aug 1;463:41–8.
66. Fritzmann C, Hausmann M, Wiese M, Wessling M, Melin T. Microstructured spacers for submerged membrane filtration systems. *J Memb Sci.* 2013 Nov 1;446:189–200.
67. Kertész S. Evaluation of vibratory shear-enhanced processing module-integrated three-dimensional printed spacers for enhanced wastewater ultrafiltration. *Water Environment Research.* 2023 Aug 1;95(8).

68. Bernard A, Gu D, Klahn C, Monzón M, Petersen M, Sun T. Springer Handbook of Additive Manufacturing Eujin Pei Editor-in-Chief.
69. Koo JW, Ho JS, Tan YZ, Tan WS, An J, Zhang Y, et al. Fouling mitigation in reverse osmosis processes with 3D printed sinusoidal spacers. *Water Res.* 2021 Dec 1;207.
70. Sreedhar N, Thomas N, Al-Ketan O, Rowshan R, Hernandez HH, Abu Al-Rub RK, et al. Mass transfer analysis of ultrafiltration using spacers based on triply periodic minimal surfaces: Effects of spacer design, directionality and voidage. *J Memb Sci.* 2018 Sep 1;561:89–98.
71. Vijayavenkataraman S, Fuh JYH, Lu WF. 3D printing and 3D bioprinting in pediatrics. Vol. 4, *Bioengineering.* MDPI AG; 2017.
72. Fan Y, Qian X, Wang X, Funk T, Herman B, McCutcheon JR, et al. Enhancing long-term accuracy and durability of wastewater monitoring using electrosprayed ultra-thin solid-state ion selective membrane sensors. *J Memb Sci.* 2022 Mar 1;643.
73. Billiet T, Vandenhoute M, Schelfhout J, Van Vlierberghe S, Dubruel P. A review of trends and limitations in hydrogel-rapid prototyping for tissue engineering. Vol. 33, *Biomaterials.* 2012. p. 6020–41.
74. Yanar N, Kallem P, Son M, Park H, Kang S, Choi H. A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes. Vol. 91, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* Korean Society of Industrial Engineering Chemistry; 2020. p. 1–14.
75. Han L, Chen C, Shen L, Lin H, Li B, Huang Z, et al. Novel membranes with extremely high permeability fabricated by 3D printing and nickel coating for oil/water separation. *J Mater Chem A Mater.* 2022 May 4;10(22):12055–61.
76. Goodarzi Hosseinabadi H, Dogan E, Miri AK, Ionov L. Digital Light Processing Bioprinting Advances for Microtissue Models. Vol. 8, *ACS Biomaterials Science and Engineering.* American Chemical Society; 2022. p. 1381–95.
77. Ma X, Liu J, Zhu W, Tang M, Lawrence N, Yu C, et al. 3D bioprinting of functional tissue models for personalized drug screening and in vitro disease modeling. *Adv Drug Deliv Rev.* 2018 Jul 1;132:235–51.
78. Lee BJ, Hsiao K, Lipkowitz G, Samuelsen T, Tate L, DeSimone JM. Characterization of a 30 μm pixel size CLIP-based 3D printer and its enhancement through dynamic printing optimization. *Addit Manuf.* 2022 Jul 1;55.
79. Yan C, Jiang P, Jia X, Wang X. 3D printing of bioinspired textured surfaces with superamphiphobicity. Vol. 12, *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry; 2020. p. 2924–38.
80. Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. Vol. 143, *Composites Part B: Engineering.* Elsevier Ltd; 2018. p. 172–96.

81. Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J, Zhu X. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. Vol. 5, *Bioactive Materials*. KeAi Communications Co.; 2020. p. 110–5.
82. Dilberoglu UM, Gharehpapagh B, Yaman U, Dolen M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. In: *Procedia Manufacturing*. Elsevier B.V.; 2017. p. 545–54.
83. José Horst D, De Almeida Vieira R. Additive Manufacturing at Industry 4.0: a Review [Internet]. *International Journal of Engineering and Technical Research*. 2018. Available from: www.erppublication.org
84. Trevisan F, Calignano F, Aversa A, Marchese G, Lombardi M, Biamino S, et al. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. Vol. 16, *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*. SAGE Publications Ltd; 2018. p. 57–67.
85. Uhlmann E, Kersting R, Klein TB, Cruz MF, Borille AV. Additive Manufacturing of Titanium Alloy for Aircraft Components. In: *Procedia CIRP*. Elsevier B.V.; 2015. p. 55–60.
86. Murr LE. Frontiers of 3D Printing/Additive Manufacturing: from Human Organs to Aircraft Fabrication. Vol. 32, *Journal of Materials Science and Technology*. Chinese Society of Metals; 2016. p. 987–95.
87. Hitzler L, Alifui-Segbaya F, Williams P, Heine B, Heitzmann M, Hall W, et al. Additive Manufacturing of Cobalt-Based Dental Alloys: Analysis of Microstructure and Physico-Mechanical Properties [Internet]. 2018. Available from: <http://www.preprints.org/manuscript/201810.0224/v1>
88. Caminero MA, Chacón JM, García-Moreno I, Rodríguez GP. Impact damage resistance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling. *Compos B Eng*. 2018 Sep 1;148:93–103.
89. Dizon JRC, Espera AH, Chen Q, Advincula RC. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. Vol. 20, *Additive Manufacturing*. Elsevier B.V.; 2018. p. 44–67.
90. Wang X, Jiang M, Zhou Z, Gou J, Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. Vol. 110, *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd; 2017. p. 442–58.
91. Sathishkumar TP, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites - A review. Vol. 33, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. SAGE Publications Ltd; 2014. p. 1258–75.
92. Hao W, Liu Y, Zhou H, Chen H, Fang D. Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites. *Polym Test*. 2018 Feb 1;65:29–34.
93. Baldassarre F, Ricciardi F. The Additive Manufacturing in the Industry 4.0 Era: The Case of an Italian FabLab [Internet]. Vol. I, *Journal of Emerging Trends in Marketing and Management*. 2017. Available from: www.etimm.ase.ro

94. Owen D, Hickey J, Cusson A, Ayeni OI, Rhoades J, Deng Y, et al. 3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic printer. *Progress in Additive Manufacturing*. 2018 Jun 1;3(1–2):3–9.
95. Pylypenko MM, Dmytrenko O. Article in *Problems of Atomic Science and Technology* [Internet]. 2018. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/323228970>
96. Gmeiner R, Deisinger U, Schönherr J, Lechner B, Detsch R, Boccaccini AR, et al. Additive manufacturing of bioactive glasses and silicate bioceramics. Vol. 6, *Journal of Ceramic Science and Technology*. Goller Verlag; 2015. p. 75–86.
97. Zocca A, Lima P, Günster J. LSD-based 3D printing of alumina ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017 Mar 1;8(1):141–8.
98. Tang X, Yu Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. Vol. 41, *Ceramics International*. Elsevier Ltd; 2015. p. 9232–8.
99. Ianko T, Panov S, Sushchyns O, Pylypenko M, Dmytrenko O. ZIRCONIUM ALLOY POWDERS FOR MANUFACTURE OF 3D PRINTED ARTICLES USED IN NUCLEAR POWER INDUSTRY.
100. Şen Bayram AK, Cantürk Akyıldız E. Clay 3D printing: Exploring the interrelations of materials and techniques. *Journal of Design for Resilience in Architecture and Planning*. 2024 Dec 29;5(3):314–26.
101. Weisman JA, Jammalamadaka U, Tappa K, Mills DK. Doped halloysite nanotubes for use in the 3D printing of medical devices. *Bioengineering*. 2017 Dec 1;4(4).
102. Economou EA, Koltsakidis S, Dalla I, Tsongas K, Romanos GE, Tzetzis D, et al. Novel 3D-Printed Biocarriers from Aluminosilicate Materials. *Materials*. 2023 Jul 1;16(13).
103. Chougan M, Hamidreza Ghaffar S, Nematollahi B, Sikora P, Dorn T, Stephan D, et al. Effect of natural and calcined halloysite clay minerals as low-cost additives on the performance of 3D-printed alkali-activated materials. *Mater Des*. 2022 Nov 1;223.
104. Soliman A, Alamoodi N, Karanikolos GN, Doumanidis CC, Polychronopoulou K. A review on new 3-d printed materials' geometries for catalysis and adsorption: Paradigms from reforming reactions and co2 capture. Vol. 10, *Nanomaterials*. MDPI AG; 2020. p. 1–38.
105. Koltsakidis S, Koidi V, Lappas A, Heracleous E, Tzetzis D. Influence of binder concentration in zeolitic ZSM-5/bentonite 3D-printed monoliths manufactured through robocasting for catalytic applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2023 May 1;126(1–2):259–71.
106. Luo J, Ji A, Xia G, Liu L, Yan J. Construction of 3D-Printed Sodium Alginate/Chitosan/Halloysite Nanotube Composites as Adsorbents of Methylene Blue. *Molecules*. 2024 Apr 1;29(7).

107. Namathoti S, Vakkalagadda MRK. Development of Multiwalled Carbon Nanotubes/Halloysite Nanotubes Reinforced Thermal Responsive Shape Memory Polymer Nanocomposites for Enhanced Mechanical and Shape Recovery Characteristics in 4D Printing Applications. *Polymers (Basel)*. 2023 Mar 1;15(6).
108. Comroe ML, Kolasinski KW, Saha D. Direct Ink 3D Printing of Porous Carbon Monoliths for Gas Separations. *Molecules*. 2022 Sep 1;27(17).
109. Park J Bin, An SH, Jung JW, Lee JU. Three-Dimensional Printing of Recycled Polypropylene and Activated Carbon Coatings for Harmful Gas Adsorption and Antibacterial Properties. *Polymers (Basel)*. 2023 Mar 1;15(5).
110. Balou S, Ahmed I, Priye A. From Waste to Filament: Development of Biomass-Derived Activated Carbon-Reinforced PETG Composites for Sustainable 3D Printing. *ACS Sustain Chem Eng*. 2023 Aug 28;11(34):12667–76.
111. Steldinger H, Esposito A, Brunnengräber K, Gläsel J, Etzold BJM. Activated Carbon in the Third Dimension—3D Printing of a Tuned Porous Carbon. *Advanced Science*. 2019 Oct 1;6(19).
112. Goulas A, Friel RJ. 3D printing with moondust. *Rapid Prototyp J*. 2016;22(6):864–70.
113. Lee JY, An J, Chua CK. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. Vol. 7, *Applied Materials Today*. Elsevier Ltd; 2017. p. 120–33.
114. Yang Y, Chen Y, Wei Y, Li Y. 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016 Jun 1;84(9–12):2079–95.
115. Kocaoglu DF., Anderson TR. PICMET '18 : Portland International Conference on Management of Engineering and Technology : proceedings : Managing Technological Entrepreneurship, the Engine for Economic Growth. PICMET, Portland State University, Dept. of Engineering and Technology Management; 2018.
116. Szczepanski CR, Guittard F, Darmanin T. Recent advances in the study and design of parahydrophobic surfaces: From natural examples to synthetic approaches. Vol. 241, *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V.; 2017. p. 37–61.
117. Garcia A, Berthelot T, Viel P, Mesnage A, Jégou P, Nekelson F, et al. ABS polymer electroless plating through a one-step poly(acrylic acid) covalent grafting. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010 Apr 28;2(4):1177–83.
118. Gupta D, Singh AK, Kar N, Dravid A, Bellare J. Modelling and optimization of NaOH-etched 3-D printed PCL for enhanced cellular attachment and growth with minimal loss of mechanical strength. *Materials Science and Engineering C*. 2019 May 1;98:602–11.

119. An Y, Zhang L, Chang C, Zhu Z, Xiong L, Tang C, et al. Research on the surface quality improvement of 3D-printed parts through laser surface treatment. *Opt Laser Technol.* 2025 Feb 1;181.
120. Dos Santos Solheid J, Seifert HJ, Pfleging W. Laser surface modification and polishing of additive manufactured metallic parts. In: *Procedia CIRP.* Elsevier B.V.; 2018. p. 280–4.
121. Rezaei H, Matin AA, Mohammadnejad M. Cold atmospheric plasma treated 3D printed polylactic acid film; application in thin film solid phase microextraction of anticancer drugs. *Talanta.* 2024 Jan 1;266.
122. Baran EH, Yildirim Erbil H. Surface modification of 3d printed pla objects by fused deposition modeling: A review. Vol. 3, *Colloids and Interfaces.* MDPI AG; 2019.
123. Browne MP, Plutnar J, Pourrahimi AM, Sofer Z, Pumera M. Atomic Layer Deposition as a General Method Turns any 3D-Printed Electrode into a Desired Catalyst: Case Study in Photoelectrochemistry. *Adv Energy Mater.* 2019 Jul 12;9(26).
124. Lee KM, Park H, Kim J, Chun DM. Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2019 Feb 15;467–468:979–91.
125. Waite JH, Tanzer ML. Polyphenolic substance of *Mytilus edulis*: Novel adhesive containing L-dopa and hydroxyproline. *Science* (1979). 1981;212(4498):1038–40.
126. Chen S, Zhu L, Wen W, Lu L, Zhou C, Luo B. Fabrication and Evaluation of 3D Printed Poly(l-lactide) Scaffold Functionalized with Quercetin-Polydopamine for Bone Tissue Engineering. *ACS Biomater Sci Eng.* 2019 May 13;5(5):2506–18.
127. Yang P. Direct Biomolecule Binding on Nonfouling Surfaces via Newly Discovered Supramolecular Self-Assembly of Lysozyme under Physiological Conditions. *Macromol Biosci.* 2012 Aug;12(8):1053–9.
128. Liu R, Zhao J, Han Q, Hu X, Wang D, Zhang X, et al. One-Step Assembly of a Biomimetic Biopolymer Coating for Particle Surface Engineering. *Advanced Materials.* 2018 Sep 20;30(38).
129. Zhao GQ, Hu J, Long X, Zou J, Yu JG, Jiao FP. A Critical Review on Black Phosphorus-Based Photocatalytic CO₂ Reduction Application. Vol. 17, *Small.* John Wiley and Sons Inc; 2021.
130. Wright RAE, Wang K, Qu J, Zhao B. Oil-Soluble Polymer Brush Grafted Nanoparticles as Effective Lubricant Additives for Friction and Wear Reduction. *Angewandte Chemie - International Edition.* 2016 Jul 18;55(30):8656–60.
131. Qi B, Feng H, Qiu X, Beaune G, Guo X, Brochard-Wyart F, et al. Spreading of Cell Aggregates on Zwitterion-Modified Chitosan Films. *Langmuir.* 2019 Feb 5;35(5):1902–8.

132. Cheng G, Li G, Xue H, Chen S, Bryers JD, Jiang S. Zwitterionic carboxybetaine polymer surfaces and their resistance to long-term biofilm formation. *Biomaterials*. 2009 Oct;30(28):5234–40.
133. Mori T. *Novel Principles and Nanostructuring Methods for Enhanced Thermoelectrics*. Vol. 13, *Small*. Wiley-VCH Verlag; 2017.
134. Wan F, Ye Q, Yu B, Pei X, Zhou F. Multiscale hairy surfaces for nearly perfect marine antibiofouling. *J Mater Chem B*. 2013 Aug 7;1(29):3599–606.
135. Azzaroni O. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2012 Aug 15;50(16):3225–58.
136. Ma S, Zhang X, Yu B, Zhou F. *Brushing up functional materials*. Vol. 11, *NPG Asia Materials*. Nature Publishing Group; 2019.
137. Li B, Yu B, Ye Q, Zhou F. Tapping the potential of polymer brushes through synthesis. *Acc Chem Res*. 2015 Feb 17;48(2):229–37.
138. Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schüwer N, Sugnaux C, Tugulu S, et al. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications. *Chem Rev*. 2009 Nov 11;109(11):5437–527.
139. Wang X, Cai X, Guo Q, Zhang T, Kobe B, Yang J. I3DP, a robust 3D printing approach enabling genetic post-printing surface modification. *Chemical Communications*. 2013 Oct 3;49(86):10064–6.
140. Welch ME, Ober CK. Responsive and patterned polymer brushes. Vol. 51, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2013. p. 1457–72.
141. Zhang D, Xiao J, Guo Q, Yang J. 3D-printed highly porous and reusable chitosan monoliths for Cu(II) removal. *J Mater Sci*. 2019 Apr 30;54(8):6728–41.
142. Yan C, Ma S, Ji Z, Guo Y, Liu Z, Zhang X, et al. 3D printing of an oil/water mixture separator with in situ demulsification and separation. *Polymers (Basel)*. 2019 May 1;11(5).
143. Jin Z, Zhang M, Mei H, Liu H, Pan L, Yan Y, et al. 3D-printed chiral torsion Janus evaporator with enhanced light utilization towards ultrafast and stable solar-water desalination. *Carbon N Y*. 2023 Jan 15;202:159–68.
144. Fuxiang S, Na W, Qiangqiang Z, Jie W, Bin L. 3D printing calcium alginate adsorbents for highly efficient recovery of U(VI) in acidic conditions. *J Hazard Mater*. 2022 Oct 15;440.
145. Liu Y, Ke Y, Shang Q, Yang X, Wang D, Liao G. Fabrication of multifunctional biomass-based aerogel with 3D hierarchical porous structure from waste reed for the synergetic adsorption of dyes and heavy metal ions. *Chemical Engineering Journal*. 2023 Jan 1;451.
146. Sreedhar N, Kumar M, Al Jitan S, Thomas N, Palmisano G, Arafat HA. 3D printed photocatalytic feed spacers functionalized with β -FeOOH nanorods inducing pollutant

- degradation and membrane cleaning capabilities in water treatment. *Appl Catal B*. 2022 Jan 1;300.
147. Han L, Shen L, Lin H, Cheng T, Wen J, Zeng Q, et al. Three dimension-printed membrane for ultrafast oil/water separation as driven by gravitation. *Nano Energy*. 2023 Jun 15;111.
 148. Nadagouda MN, Ginn M, Rastogi V. A review of 3D printing techniques for environmental applications. Vol. 28, *Current Opinion in Chemical Engineering*. Elsevier Ltd; 2020. p. 173–8.
 149. Ji Y, Ma Y, Ma Y, Asenbauer J, Passerini S, Streb C. Water decontamination by polyoxometalate-functionalized 3D-printed hierarchical porous devices. *Chemical Communications*. 2018;54(24):3018–21.
 150. Sun X, Yan Y, Zhang L, Ma G, Liu Y, Yu Y, et al. Direct 3D Printing of Reactive Agitating Impellers for the Convenient Treatment of Various Pollutants in Water. *Adv Mater Interfaces*. 2018 Apr 23;5(8).
 151. Tijing LD, Dizon JRC, Ibrahim I, Nisay ARN, Shon HK, Advincula RC. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. Vol. 18, *Applied Materials Today*. Elsevier Ltd; 2020.
 152. Oropallo W, Piegl LA. Ten challenges in 3D printing. *Eng Comput*. 2016 Jan 1;32(1):135–48.
 153. Somireddy M, Czekanski A. Anisotropic material behavior of 3D printed composite structures – Material extrusion additive manufacturing. *Mater Des*. 2020 Oct 1;195.
 154. Kozior T, Mamun A, Trabelsi M, Wortmann M, Lilia S, Ehrmann A. Electrospinning on 3D printed polymers for mechanically stabilized filter composites. *Polymers (Basel)*. 2019 Dec 1;11(12).
 155. Mohd Yusoff NH, Chong CH, Wan YK, Cheah KH, Wong VL. Optimization strategies and emerging application of functionalized 3D-printed materials in water treatment: A review. Vol. 51, *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier Ltd; 2023.
 156. Slobodian MR, Petahtegoose JD, Wallis AL, Levesque DC, Merritt TJS. The effects of essential and non-essential metal toxicity in the drosophila melanogaster insect model: A review. Vol. 9, *Toxics*. MDPI; 2021.
 157. Ahnazarova SL, Kafarov VV, Kość A, Przyłuski JS, Różycki C. Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1982.
 158. Korzhikov-Vlakh V, Mikhailova A, Sinitsyna E, Korzhikova-Vlakh E, Tennikova T. Gradient Functionalization of Poly(lactic acid)-Based Materials with Polylysine for Spatially Controlled Cell Adhesion. *Polymers (Basel)*. 2024 Oct 1;16(20).
 159. Durán IR, Vanslambrouck S, Chevallier P, Hoesli CA, Laroche G. Atmospheric pressure cold plasma versus wet-chemical surface treatments for carboxyl functionalization of polylactic acid: A first step toward covalent immobilization of bioactive molecules. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2020 May 1;189.

160. Raia G, Marullo S, Lazzara G, Cavallaro G, Marino S, Cancemi P, et al. Upcycling of Poly(lactic acid) Waste: A Valuable Strategy to Obtain Ionic Liquids. *ACS Sustain Chem Eng*. 2023 Dec 18;11(50):17870–80.
161. Hu Y, Tian Y, Zou C, Moon TS. The current progress of tandem chemical and biological plastic upcycling. Vol. 77, *Biotechnology Advances*. Elsevier Inc.; 2024.
162. Tertyshnaya Y V., Podzorova M V., Khramkova A V., Ovchinnikov VA, Krivandin A V. Structural Rearrangements of Polylactide/Natural Rubber Composites during Hydro- and Biotic Degradation. *Polymers (Basel)*. 2023 Apr 1;15(8).
163. Essebaai H, Lgaz H, Alrashdi AA, Habsaoui A, Lebkiti A, Marzak S, et al. Green and eco-friendly montmorillonite clay for the removal of Cr(III) metal ion from aqueous environment: Montmorillonite clay for the removal of Cr(III) metal ion from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2022 Apr 1;19(4):2443–54.
164. Castro-Castro JD, Sanabria-González NR, Giraldo-Gómez GI. Experimental data of adsorption of Cr(III) from aqueous solution using a bentonite: Optimization by response surface methodology. *Data Brief*. 2020 Feb 1;28.
165. Tazhibayeva S, Alzhanov A, Musabekov K, Zhalishev K. Adsorption of Cr (III) Ions on the Surface of Diatomite. *Applied Mechanics and Materials*. 2015 Apr;749:41–5.
166. Chen YG, He Y, Ye WM, Lin C hua, Zhang XF, Ye B. Removal of chromium(III) from aqueous solutions by adsorption on bentonite from Gaomiaozi, China. *Environ Earth Sci*. 2012 Nov;67(5):1261–8.
167. Chantawong V, Harvey NW, Bashkin VN. COMPARISON OF HEAVY METAL ADSORPTIONS BY THAI KAOLIN AND BALLCLAY. 2003.
168. Kocaoba S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*. 2009 Aug;244(1–3):24–30.
169. Wnetrzak R, Leahy JJ, Chojnacka KW, Saeid A, Novotny E, Jensen LS, et al. Influence of pig manure biochar mineral content on Cr(III) sorption capacity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2014;89(4):569–78.
170. Cinar Acar B, Yuksekdog Z. Investigation of Chromium (III) Adsorption on Acid-Treated Bentonite Evaluation of Kinetic/Thermodynamic Data. *Water Air Soil Pollut*. 2023 Nov 1;234(11).
171. Using Sorghum Waste and Biomass Components to Remove Pollutants from Aquatic Environments (a Literature Review). *Materials International*. 2024 Dec 10;6(4):33.
172. Oh K Bin, Park S, Kim YJ, Lee GW, Jo JW, Kim JH, et al. Mechanisms of Cu(II) Adsorption onto Biochars Derived from Fallen and Non-Fallen Maple Leaves. *Sustainability (Switzerland)*. 2025 May 1;17(9).

173. Wang X, Wang X, Chen W, Yuan J, Zhang Q. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) in Aqueous Solution by Biochar Composites. *ACS Omega*. 2025 Apr 15;10(14):13816–28.
174. Zakaria KK, Farag HA, El-Gayar DA. Removal of Cu²⁺, Fe²⁺ and SO₄²⁻ ions from industrial wastewater by ion exchange resins contained in a rotating perforated cylindrical basket of different heights. *Sci Rep*. 2023 Dec 1;13(1).
175. Bakalár T, Kaňuchová M, Girová A, Pavolová H, Hromada R, Hajduová Z. Characterization of Fe(III) adsorption onto zeolite and bentonite. *Int J Environ Res Public Health*. 2020 Aug 2;17(16):1–13.
176. Satchawan S, Phuengphai P, Ratanamane A, Meethong N. Kinetic and Equilibrium Studies of Fe(III) Sorption from an Aqueous Solution Using Palmyra Palm Fruit Fibres as a Biosorbent. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2022 Oct 1;12(20).
177. Izinyon O, Nwosu O, Akhigbe L, Ilaboya I. PERFORMANCE EVALUATION OF Fe (III) ADSORPTION ONTO BREWERS' SPENT GRAIN. *Nigerian Journal of Technology*. 2016 Sep 25;35(4):970.
178. Zhang L, Liu H, Zhu J, Liu X, Li L, Huang Y, et al. Effective Removal of Fe (III) from Strongly Acidic Wastewater by Pyridine-Modified Chitosan: Synthesis, Efficiency, and Mechanism. *Molecules*. 2023 Apr 1;28(8).
179. Fernandes S, Romão IS, Abreu CMR, Quina MJ, Gando-Ferreira LM. Selective separation of Cr(III) and Fe(III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science and Technology*. 2012;66(9):1968–76.
180. Chakraborty AR, Zohora Toma FT, Alam K, Yousuf SB, Hossain KS. Influence of annealing temperature on Fe₂O₃ nanoparticles: Synthesis optimization and structural, optical, morphological, and magnetic properties characterization for advanced technological applications. *Heliyon*. 2024 Nov 15;10(21).
181. Walter D, Buxbaum G, Laqua W. THE MECHANISM OF THE THERMAL TRANSFORMATION FROM GOETHITE TO HEMATITE *. Vol. 63, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001.
182. Siddiqui SI, Chaudhry SA. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. Vol. 111, *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers; 2017. p. 592–626.
183. Chen W, Parette R, Zou J, Cannon FS, Dempsey BA. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res*. 2007;41(9):1851–8.
184. Su H, Ye Z, Hmidi N. High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2017 Jun 5;522:161–72.
185. Cheng W, Zhang W, Hu L, Ding W, Wu F, Li J. Etching synthesis of iron oxide nanoparticles for adsorption of arsenic from water. *RSC Adv*. 2016;6(19):15900–10.

186. Hua J. Adsorption of low-concentration arsenic from water by co-modified bentonite with manganese oxides and poly(dimethyldiallylammonium chloride). *J Environ Chem Eng.* 2018 Feb 1;6(1):156–68.

Spis Tabel

Tabela 1. Linie analityczne wykorzystane do analizy ICP-OES pierwiastków wraz z granicą wykrywalności.	35 -
Tabela 2. Równania wykorzystane do modelowania równowagi sorpcji.	44 -
Tabela 3. Równania wykorzystane do modelowania kinetyki reakcji sorpcji.	45 -
Tabela 4. Plan eksperymentu dla modyfikacji hydrolizą zasadową.	53 -
Tabela 5. Poziomy kodowane i poziomy rzeczywiste, zmiennych niezależnych wykorzystane w planie eksperymentu dla dwuetapowej hydrolizy powierzchni materiału PLA.	55 -
Tabela 6. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji wraz z parametrami statystycznymi modelu przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału.	58 -
Tabela 7. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu opisującego ubytek masy materiału w wyniku hydrolizy za pomocą NaOH.	58 -
Tabela 8. Porównanie wartości modelowych z rzeczywistymi wartościami eksperymentalnymi dla pierwszego etapu hydrolizy PLA.	60 -
Tabela 9. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji wraz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla drugiego etapu hydrolizy.	62 -
Tabela 10. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu opisującego ubytek masy materiału dla drugiego etapu hydrolizy PLA.	63 -
Tabela 11. Zestawienie wartości modelowych i eksperymentalnych dla drugiego etapu hydrolizy PLA.	63 -
Tabela 12. Parametry modelu Langmuira oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.	71 -
Tabela 13. Parametry modelu Freundlicha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.	72 -
Tabela 14. Parametry modelu Sipsa oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.	73 -
Tabela 15. Parametry modelu Totha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po dwuetapowej hydrolizie.	73 -
Tabela 16. Parametry kinetyczne oraz testy statystyczne dla sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III), As(V) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.	76 -

Tabela 17. Zawartość metali w roztworach ściekowych: surowych i po kontakcie z materiałem PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej.....	- 91 -
Tabela 18. Plan eksperymentu dla kwasowej hydrolizy powierzchni i osadzania tlenku żelaza (III).- 97 -	-
Tabela 19. Poziomy kodowane i rzeczywiste dla zastosowanego planu eksperymentu.	- 99 -
Tabela 20. Wartości czynników liniowych, kwadratowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami, w raz z parametrami statystycznymi uzyskane dla modelu osadzania tlenku żelaza (III) na powierzchni PLA hydrolizowanej kwasem solnym.	- 102 -
Tabela 21. Wybrane optymalne parametry dla procesu modyfikacji.	- 104 -
Tabela 22. Ocena predykcji modelu i wybranego punktu optymalnego.	- 104 -
Tabela 23. Parametry modelu Langmuira oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 110 -
Tabela 24. Parametry modelu Freundlicha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 110 -
Tabela 25. Parametry modelu Sipsa oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 111 -
Tabela 26. Parametry modelu Totha oraz testy statystyczne dla sorpcji metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 111 -
Tabela 27. Parametry kinetyczne oraz testy statystyczne dla sorpcji As(III) i As(V) po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 113 -
Tabela 28. Zawartość metali w roztworach ściekowych: surowych i po kontakcie z materiałem PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III) dla ścieków przemysłowych oraz próbki środowiskowej.....	- 118 -

Spis rysunków

Rysunek 1. Wykres specjacji Chromu (III).	11 -
Rysunek 2. Wykres specjacji Arsenu (III) i Arsenu (V).	13 -
Rysunek 3. Wykres specjacji Żelaza (III).	15 -
Rysunek 4. Wykres specjacji Miedzi (II).	17 -
Rysunek 5. Krzywa wzorcowa do oznaczania As.	35 -
Rysunek 6. Krzywa wzorcowa do oznaczania zawartości Cr.	36 -
Rysunek 7. Krzywa wzorcowa do oznaczania Cu.	36 -
Rysunek 8. Krzywa wzorcowa do oznaczania Fe.	37 -
Rysunek 9. Ocena efektu jednoetapowych procesów modyfikacji materiału polimerowego.	49 -
Rysunek 10. Płytki PLA przed i po modyfikacji, barwione TBO (A) bez modyfikacji; (B) modyfikacja jednoetapowa (2 h $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); (C) modyfikacja jednoetapowa (2 h NaOH); (D) modyfikacja dwuetapowa (5,5 h NaOH i 8 h $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	50 -
Rysunek 11. Wizualizacja przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla modelu hydrolizy zasadowej za pomocą NaOH wyrażona jako (A) zawartość grup karboksylowych na powierzchni materiału, (B) procentowy ubytek masy materiału dla drugiego etapu modyfikacji powierzchni PLA, (C) wizualizacja powierzchni funkcji pożądania.	56 -
Rysunek 12. Wizualizacja przyrostu grup karboksylowych na powierzchni materiału dla drugiego etapu modyfikacji wyrażona jako (A) zawartość grup karboksylowych na powierzchni materiału, (B) procentowy ubytek masy materiału dla drugiego etapu modyfikacji powierzchni PLA, (C) wizualizacja powierzchni funkcji pożądania.	61 -
Rysunek 13. Widma ATR-FTIR materiału PLA (linia czarna – materiał surowy, linia niebieska – materiał po modyfikacji).	65 -
Rysunek 14. Wpływ modyfikacji na wzrost powinowactwa powierzchni do metali ciężkich.	68 -
Rysunek 15. Izotermi sorpcji jonów metali na modyfikowanej powierzchni PLA.	69 -
Rysunek 16. Modelowanie równowagi sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III) i As(V) na materiale po dwuetapowej modyfikacji.	71 -
Rysunek 17. Punkty eksperymentalne kinetyki reakcji procesu sorpcji jonów metali na modyfikowanej powierzchni PLA.	76 -
Rysunek 18. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Cr(III) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.	79 -
Rysunek 19. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Cu(II) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.	80 -
Rysunek 20. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji Fe(III) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.	82 -
Rysunek 21. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(V) na PLA po dwuetapowej modyfikacji hydrolizą zasadową.	84 -
Rysunek 22. Wpływ pH na efektywność adsorpcji metali ciężkich na PLA po hydrolizie zasadowej (NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	85 -
Rysunek 23. Wyznaczenie punktu zerowego ładunku elektrycznego (pH_{pzc}).	86 -
Rysunek 24. Widma ED-XRF powierzchni próbek po sorpcji A- As; B- Cr; C- Cu; D- Fe.	89 -

Rysunek 25. Pojemność sorpcyjna materiału po 1, 5, 10, 15, 25 i 50 cyklach sorpcji i desorpcji jonów metali.....	- 89 -
Rysunek 26. Efektywność usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i próbki środowiskowej odcieku arsenowego na materiale PLA po dwuetapowej hydrolizie zasadowej.....	- 91 -
Rysunek 27. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Cr(III)	- 94 -
Rysunek 28. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Cu(II).....	- 95 -
Rysunek 29. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem jonów Fe(III).	- 96 -
Rysunek 30. Wykresy 3D przedstawiające powierzchnie odpowiedzi układu dla przyjętego planu eksperymentu.	- 101 -
Rysunek 31. Widma ED-XRF powierzchni materiału po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III). A – PLA bez modyfikacji; B – czas hydrolizy = 3 h hydrolizy, $C_{HCl} = 10\%$, $n_{cykli} = 7$, temp. suszenia = $52,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; C – czas hydrolizy = 1 h, $C_{HCl} = 10\%$, $n_{cykli} = 3$, temp. suszenia = $37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; D – czas hydrolizy = 2 h hydrolizy, $C_{HCl} = 7,9\%$, $n_{cykli} = 9$, temp. suszenia = $45\text{ }^{\circ}\text{C}$	- 105 -
Rysunek 32. Porównanie zdolności sorpcyjnych materiału PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 względem As(III) i As(V).	- 107 -
Rysunek 33. Izoterm sorpcji jonów metali na PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3 ..	- 108 -
Rysunek 34. Modelowanie równowagi sorpcji As(III) i As(V) na materiale po hydrolizie kwasowej i osadzeniu na powierzchni Fe_2O_3	- 109 -
Rysunek 35. Kinetyka sorpcji As(III) i As(V) na powierzchni materiału PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu Fe_2O_3	- 112 -
Rysunek 36. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(III) na PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniu Fe_2O_3	- 115 -
Rysunek 37. Modelowanie kinetycznych reakcji sorpcji As(V) na PLA po modyfikacji hydrolizą kwasową i osadzeniu Fe_2O_3 . Zastosowanie modyfikowanego PLA do oczyszczania ścieków przemysłowych	- 116 -
Rysunek 38. Efektywność sorpcji pierwiastków na materiale PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu tlenku żelaza (III) dla ścieków przemysłowych oraz próbki środowiskowej.	- 117 -
Rysunek 39. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej różnych sorbentów względem As(III) i As(V).....	- 119 -

Streszczenie

W ramach pierwszej strategii modyfikacji opracowano oraz zoptymalizowano dwuetapową ścieżkę modyfikacji materiału. Zastosowanie centralnego planu kompozytowego pozwoliło na opisanie procesu matematycznym modelem i wyznaczenie optymalnych parametrów reakcji. Charakterystyka materiału za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) potwierdziła skuteczność procesu modyfikacji wskazując na zwiększenie intensywności pasm odpowiadających drganiom grup karboksylowych, oraz wskazując na widmie nowe sygnały sugerujące wbudowanie grup aminowych w wyniku reakcji z roztworem amoniaku. W pracy określono wpływ pH roztworu na sorpcję metali, co ze względu na jonowy charakter powierzchni jest istotnym parametrem doboru optymalnych warunków sorpcji. Badania równowagi sorpcji wykazały, że najlepsze dopasowanie uzyskano dla modeli Sipsa oraz Totha wskazując na heterogeniczny charakter powierzchni sorbentu. Materiał efektywnie wiązał Cr(III), Fe(III) oraz Cu(II), natomiast względem As(V) występującego w formie anionowej nie wykazywał efektywnej adsorpcji. Ocena trwałości i możliwości regeneracji materiału wykazała wysoką stabilność sorpcyjną w długoterminowej eksploatacji. Po 50 cyklach sorpcji i desorpcji materiał zachował 87-91% początkowej pojemności sorpcyjnej.

W ramach drugiej strategii skoncentrowano się na osadzeniu na powierzchni materiału tlenku żelaza (III), który charakteryzuje się wysokim powinowactwem do arsenu. Zastosowanie czterofaktorialnego centralnego planu kompozytowego pozwoliło na uzyskanie optymalnych warunków, w których powierzchnia materiału jest pokryta w wysokim stopniu tlenkiem żelaza (III). Badanie równowagi procesu adsorpcji As(III) i As(V) wykazały najlepsze dopasowanie do modeli matematyczny Sipsa i Totha, wskazując na heterogeniczność powierzchni, natomiast badanie kinetyki procesu zostało najlepiej dopasowane do nieodwracalnego modelu pseudo-reakcyjnego II rzędu.

Opracowane metody modyfikacji oraz uzyskane materiały sorpcyjne charakteryzują się wieloma zaletami. Możliwość precyzyjnego kształtowania geometrii wydruku 3D, proste metody modyfikacji, łatwo dostępny materiał bazowy, efektywność sorpcji względem badanych metali ciężkich, możliwość regeneracji. Zastosowanie technologii druku 3D umożliwia w łatwy i tani sposób pozyskać materiały sorpcyjne dostosowane do potrzeb.

Abstract

As part of the first modification strategy, a two-step modification pathway of the material was developed and optimized. The use of a central composite design enabled the process to be described by a mathematical model and allowed for the determination of optimal reaction parameters. Characterization of the material using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the effectiveness of the modification process by showing an increased intensity of bands corresponding to carboxyl group vibrations, as well as the appearance of new signals in the spectrum suggesting the incorporation of amino groups as a result of the reaction with the ammonia solution. The influence of solution pH on metal sorption was determined, which, due to the ionic nature of the surface, represents a key parameter in selecting the optimal sorption conditions. Sorption equilibrium studies demonstrated that the best fit was achieved with the Sips and Toth models, indicating a heterogeneous surface character of the sorbent. The material effectively bound Cr(III), Fe(III), and Cu(II) ions, while showing no efficient adsorption toward anionic As(V) species. Evaluation of the material's durability and regeneration capacity demonstrated high sorption stability during long-term operation. After 50 sorption–desorption cycles, the material retained 87–91% of its initial sorption capacity.

Within the second modification strategy, the focus was placed on the deposition of iron(III) oxide onto the surface of the material, which is known for its high affinity toward arsenic. The application of a four-factor central composite design enabled the determination of optimal conditions under which the material surface was highly covered with iron(III) oxide. Adsorption equilibrium studies of As(III) and As(V) revealed the best fit to the Sips and Toth models, confirming surface heterogeneity, whereas the kinetic data were best described by an irreversible pseudo-second-order reaction model.

The developed modification methods and obtained sorbent materials possess multiple advantages, including the ability to precisely tailor the geometry of 3D-printed structures, simplicity of modification procedures, accessibility of the base polymer, high sorption efficiency toward selected heavy metals, and regeneration capability. The application of 3D printing technology provides a simple and cost-effective approach to producing sorbent materials tailored to specific needs.