



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII
CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej



PRACA DOKTORSKA

Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych

mgr inż. Klaudia Wysokowska

Promotor:

dr hab. inż. Bogdan Wyrwas, prof. PP

Poznań 2023

Serdeczne podziękowania
dla Pana dr. hab. inż. Bogdana Wyrwasa, prof. PP
za wsparcie naukowe, cierpliwość, życzliwość oraz możliwość realizacji
pracy doktorskiej pod jego kierunkiem

Na najszczerze podziękowania zasługują także:

- *mąż Marcin i córka Nina oraz moi Rodzice,*

którzy wierzyli we mnie i wspierali w chwilach, kiedy ja przestawałam,

- *cały Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej*

za atmosferę, wsparcie i okazaną życzliwość,

- *dr inż. Robert Frankowski*

za wsparcie i pomoc edytorską,

oraz

- *Dorota Cierniak i Jan Koziółek*

za pomoc w prowadzonych badaniach

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW	7
WSTĘP.....	9
CEL PRACY.....	11
I. CZEŚĆ LITERATUROWA.....	13
1. Surfaktanty	14
1.1. Budowa związków powierzchniowo czynnych.....	14
1.2. Podział surfaktantów.....	16
1.2.1. Anionowe związki powierzchniowo czynne	16
1.2.2. Niejonowe związki powierzchniowo czynne	18
1.2.3. Kationowe związki powierzchniowo czynne	19
1.2.4. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne	20
2. Zastosowanie i właściwości surfaktantów	22
2.1. Usuwanie zanieczyszczeń	22
2.2. Pianotwórczość.....	23
2.3. Obniżanie napięcia powierzchniowego.....	24
2.4. Emulgowanie	25
2.5. Zwilżalność.....	26
2.6. Dyspergowanie	27
2.7. Wytwarzanie miceli	28
3. Produkcja surfaktantów	29
4. Wpływ na środowisko	34
5. Wpływ na organizmy	37
6. Metody usuwania związków powierzchniowo czynnych.....	38
6.1. Biologiczne.....	39
6.2. Niebiologiczne	41
7. Fotodegradacja.....	44
7.1. Promieniowanie UV.....	45
7.3. Fotokataliza	49
7.4. Fotokatalizatory.....	51
II. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	54
1. Zakres pracy.....	55
2. Odczynniki i aparatura chemiczna.....	56
2.1. Związki oznaczane	56
2.2. Odczynniki chemiczne stosowane w procedurach analitycznych.....	57

2.3.	Aparatura badawcza.....	58
2.4.	Zastosowane metody oznaczania surfaktantów	59
2.4.1	Oznaczanie anionowych surfaktantów	59
2.4.2.	Oznaczanie niejonowych surfaktantów	60
2.4.3.	Oznaczanie kationowych surfaktantów	61
2.5.	Przygotowanie odczynników i katalizatorów	62
2.5.1.	Roztwór rozpuszczająco-kompleksujący	62
2.5.2.	Zmodyfikowany odczynnik Dragendorffa.....	63
2.5.3.	Katalizator ZnO	63
2.5.4.	Katalizatory CuO-ZnO	64
3.	Fotodegradacja surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora oraz lampy UV-Vis – zadanie I	65
4.	Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie II	66
5.	Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED – zadanie III.....	67
6.	Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji – zadanie IV	68
7.	Produkty rozkładu i ich toksyczność – zadanie V	68
III.	WYNIKI I ICH DYSKUSJA	71
1.	Fotodegradacja surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie I	72
1.1.	Charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek ZnO	72
1.2.	Degradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis	77
1.3.	Degradacja surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis.....	79
2.	Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag) jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie II	82
2.1.	Charakterystyka fizykochemiczna CuO-ZnO.....	82
2.2.	Degradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis.....	84
3.	Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED – zadanie III.....	87
4.	Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji – zadanie IV	89
4.1.	Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis.....	89
4.2.	Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis.....	94
4.3.	Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis.....	100

5.	Produkty rozkładu i ich toksyczność – zadanie V	106
5.1.	Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis	106
5.2.	Produkty rozkładu surfaktantów kationowych, anionowych oraz niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis	109
5.3.	Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis	114
5.4.	Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED	118
5.5.	Toksyczność produktów rozkładu surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis	119
IV.	PODSUMOWANIE	121
V.	BIBLIOGRAFIA	125
VI.	SPIS RYSUNKÓW	153
VII.	SPIS TABEL	157
VIII.	DOROBEK NAUKOWY	159
IX.	STRESZCZENIE	163
X.	ABSTRACT	165
XI.	ANEKS	167

WYKAZ SKRÓTÓW

ABET	- powierzchnia właściwa wyznaczona wg modelu izotermi Brunauera, Emmetta i Tellera
ATR	- wieloodbiciowa przystawka
BAC	- chlorek benzalkoniowy
BiAS-tio	- ang. <i>bismuth active substances</i> , metoda oznaczania niejonowych surfaktantów
BJH	- model Barreta-Joynera-Halendy służący do wyznaczenia całkowitej objętości oraz średniej średnicy porów
C₁₂E₁₀	- oksyetylenowany alkohol
CB	- ang. <i>conduction band</i> , pasmo przewodnictwa
CMC	- ang. <i>critical Micelle Concentration</i> ; krytyczne stężenie micelarne
CTAB	- bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
Cz.d.a.	- czysty do analiz
Cz. wag.	- części wagowe
DBAS	- ang. <i>disulphine blue active substances</i> , metoda oznaczania kationowych surfaktantów
DDAC	- chlorek didecyldimetyloamoniowy
ECHA	- ang. <i>European chemicals agency</i> , Europejska Agencja Chemikaliów
EDS	- ang. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , energodispersyjna spektroskopia rentgenowska
EO	- grupa oksyetylenowa
ESI	- ang. <i>electrospray ionization</i> , tzw. tryb elektrorozpylania w chromatografii cieczowej
FT-IR	- ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GI	- wskaźnik kiełkowania
GO	- granica oznaczalności
HPLC	- ang. <i>high-performance liquid chromatography</i> , wysokosprawna chromatografia cieczowa
HPLC/MS	- ang. <i>high-performance liquid chromatography–mass spectrometry</i> , chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas
HRTEM/FFT	- ang. <i>high resolution transmission electron microscopy</i> , wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa z szybką transformacją Fouriera
IUPAC	- ang. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
IR	- zakres podczerwieni
Kwas ABS	- kwas alkilobenzenosulfonowy

LED	- ang. <i>light-emitting diode</i> , dioda elektroluminescencyjna
MBAS	- ang. <i>methylene blue active substances</i> , metoda oznaczania anionowych surfaktantów
Manoxol OT	- dioktylosulfobursztynian sodu
PEG	- glikol polietylenowy
Rokopol 30p27	- oksyetylenowany i oksypropylenowany alkohol kopolimeru blokowego
ROS	- ang. <i>reactive oxygen species</i> , reaktywne formy tlenu
RSD	- ang. <i>relative standard deviation</i> , precyzja metody analitycznej
SDBS	- dodecylobenzenosiarczan sodu
SDS	- dodecylosiarczan sodu
SEM	- ang. <i>scanning electron microscopy</i> , skaningowa mikroskopia elektronowa
S_p	- średnia średnica porów
TEM	- ang. <i>transmission electron microscopy</i> , transmisyjna mikroskopia elektronowa
TIC	- ang. <i>total ions chromatogram</i> , całkowity prąd jonowy
Triton X-100	- oksyetylenowany alkilofenol
UE	- Unia Europejska
UV	- zakres nadfioletu
UVA	- promieniowanie ultrafioletowe typu A
UVB	- promieniowanie ultrafioletowe typu B
UVC	- promieniowanie ultrafioletowe typu C
UV-Vis	- ang. <i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i> , zakres światła widzialnego, bliskiego ultrafioletu i bliskiej podczerwieni
VB	- ang. <i>valence band</i> , pasmo walencyjne
Vis	- zakres światła widzialnego
V_p	- całkowita objętość porów
XPS	- ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim
XRD	- ang. <i>X-Ray diffraction</i> , dyfrakcja promieni rentgenowskich,
ZPC	- związki powierzchniowo czynne
λ	- długość fali
λ_{max}	- długość fali dla maksimum absorpcji

WSTĘP

Związki powierzchniowo czynne, czyli surfaktanty są obecne praktycznie w każdej dziedzinie współczesnego życia, stanowiąc jego nieodłączny element. Właściwości i zróżnicowana budowa tej grupy związków przekładają się na ich szerokie zastosowanie począwszy od przemysłu kosmetycznego, farmaceutycznego, spożywczego, włókienniczego, petrochemicznego, aż po rolnictwo. Pandemia COVID-19 także wpłynęła na zwiększony popyt na związki powierzchniowo czynne stosowane w środkach dezynfekcyjnych i czyszczących.

Jednocześnie tak szerokie stosowanie surfaktantów ma również skutki negatywne i przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska. Rosnąca skala produkcji związków powierzchniowo czynnych generuje szereg niekorzystnych zjawisk w postaci zanieczyszczeń wód powierzchniowych i gleby. Negatywny wpływ związków powierzchniowo czynnych na środowisko wynika zarówno z ich toksyczności, jak i właściwości fizycznych. Po przedostaniu do zbiorników wodnych poprzez ścieki lub spływy rolne zmniejszają napięcie powierzchniowe wody, prowadząc do pienienia, a tym samym zmniejszania zdolności organizmów wodnych do oddychania na powierzchni. Związki powierzchniowo czynne przedostając się do wód powierzchniowych mogą również zwiększać ilość szkodliwych gatunków glonów, prowadząc do wzrostu toksyczności i potencjalnie szkodliwego wpływu na organizmy wodne i zdrowie ludzi.

Stale rosnąca produkcja związków powierzchniowo czynnych wymaga nie tylko kontroli tego typu zanieczyszczeń w różnych elementach środowiska, poszukiwania efektywniejszych metod ich usuwania oraz ulepszania dotychczas stosowanych. Pomimo, że znanych jest wiele metod usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego, to jednak na wybór metody wpływa szereg czynników, zarówno rodzaj i stężenie surfaktantu, charakter środowiska oraz całościowe koszty ekonomiczne zastosowanej technologii.

CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie fotodegradacji jako niebiologicznej metody usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego. W części teoretycznej skupiono się na przedstawieniu literaturowym związków powierzchniowo czynnych, ich budowy, podziału, właściwości i zastosowania. Zaprezentowano również wpływ surfaktantów na środowisko i organizmy w nim żyjące oraz opisano metody usuwania związków powierzchniowo czynnych, zarówno biologiczne, jak i niebiologiczne ze szczególnym naciskiem na procesy fotokatalityczne i stosowane fotokatalizatory.

Ze względu na szeroki zakres tematyczny pracy podzielono realizację zadań badawczych w części doświadczalnej na pięć etapów, począwszy od syntetyzowania katalizatorów i ich charakterystyki, przez wykorzystanie ich w fotodegradacji i wyznaczeniu parametrów kinetycznych, kończąc na identyfikacji produktów rozkładu i ich toksyczności.

Osiągnięcie założonego celu głównego pracy umożliwiły cele szczegółowe, które sformułowano następująco:

1. Usunięcie związków powierzchniowoczynnych ze środowiska wodnego poprzez opracowanie i użycie nowego katalizatora do reakcji fotokatalitycznych.
2. Opracowanie modelu uzasadniającego zastosowanie wybranych parametrów kinetycznych procesów fotokatalitycznej degradacji.
3. Wykorzystanie diod LED do usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska.
4. Identyfikacja związków powstających w procesie degradacji związków powierzchniowo czynnych, z uwzględnieniem ich toksyczności.

I. CZEŚĆ LITERATUROWA

1. Surfaktanty

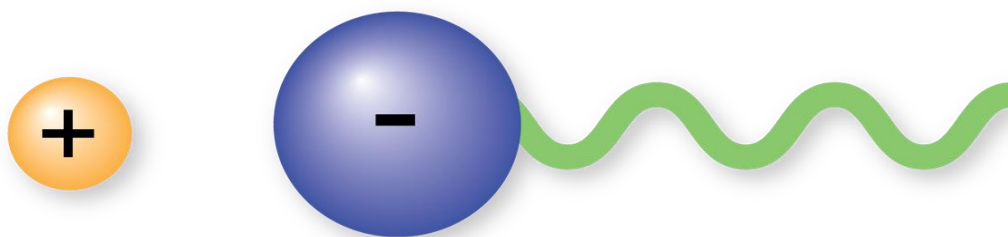
Surfaktanty to inaczej środki powierzchniowo czynne. To związki, które są powszechnie stosowane w produktach higieny osobistej, środkach czyszczących i myjących, obejmujące detergenty, mydła i emulgatory oraz wykorzystywane w procesach przemysłowych w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego między dwiema różnymi substancjami [1,2].

Surfaktanty w swojej strukturze molekularnej zawierają zarówno składniki hydrofilowe, jak i hydrofobowe, co pozwala im wchodzić w interakcję z dwiema niemieszającymi się fazami, czyli np. z wodą, jak również z substancjami na bazie oleju, umiejscawiając się na granicy faz. Dobór surfaktantów do określonych zastosowań uwzględnia takie czynniki, jak ich struktura chemiczna, rozpuszczalność oraz właściwości powierzchniowe i międzyfazowe [3-5].

1.1. Budowa związków powierzchniowo czynnych

Związki powierzchniowo czynne to cząsteczki amfifilowe, które zawierają zarówno grupy hydrofilowe, jak i hydrofobowe w tej samej cząsteczce. Strukturę chemiczną surfaktantów można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru R-X, gdzie R oznacza część hydrofobową cząsteczki natomiast X oznacza część hydrofilową [1,3,4].

Część hydrofobowa może składać się z różnych łańcuchów węglowodorowych o różnych długościach, stopniach nasycenia i rozgałęzieniach. Część hydrofilowa może również różnić się strukturą w zależności od konkretnej cząsteczki surfaktantu. Struktura ta odgrywa ważną rolę we właściwościach fizycznych i chemicznych surfaktantu w tym rozpuszczalności, napięciu powierzchniowym i międzyfazowym, krytycznym stężeniu miceli oraz zdolności do tworzenia miceli i emulsji. Hydrofilowa część środka powierzchniowo czynnego jest zwykle naładowaną lub polarną grupą, która oddziałuje z cząsteczkami wody, podczas gdy część hydrofobowa to zazwyczaj niepolarny łańcuch węglowodorowy, który unika reakcji z wodą. Pozwala to tworzyć surfaktantom micelle, które są kulistymi skupiskami cząsteczek środka powierzchniowo czynnego, które otaczają i rozpuszczają substancje hydrofobowe, takie jak oleje i tłuszcze w roztworach wodnych [5,6].



Rysunek 1. Schemat struktury związków powierzchniowo czynnych

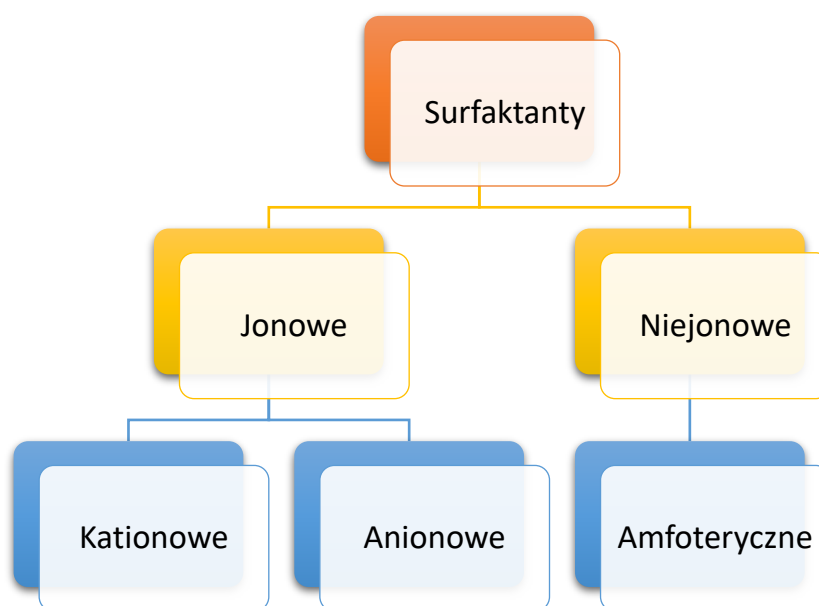
- *Część hydrofilowa* – zawiera polarne lub naładowane grupy, które są zdolne do reakcji z cząsteczkami wody. Dokładna struktura części hydrofilowej zazwyczaj zawiera grupy funkcyjne, takie jak grupy karboksylowe, siarczanowe, aminowe, oksyetylenowe lub sulfonowe. Hydrofilowa część środka powierzchniowo czynnego zwykle jest umieszczona na zewnętrznej warstwie miceli lub na granicy faz między dwiema niemieszającymi się fazami w celu interakcji z cząsteczkami wody i stabilizacji układu. Rozmieszczenie hydrofilowej cząsteczki środka powierzchniowo czynnego odgrywa ważną rolę w jego właściwościach powierzchniowych i międzyfazowych w także rozpuszczalności i innych właściwościach [3-5,7].
- *Część hydrofobowa* – składa się zazwyczaj z niepolarnego łańcucha węglowodorowego, który jest nierozpuszczalny w wodzie. Dokładna struktura części hydrofobowej może się różnić w zależności od konkretnej cząsteczki środka powierzchniowo czynnego, ale często zawiera długie łańcuchy atomów węgla i wodoru. Długość i stopień nasycenia łańcucha węglowodorowego może się różnić, co wpływa na rozpuszczalność środka powierzchniowo czynnego i inne właściwości. Inne rodzaje grup hydrofobowych występujących w surfaktantach mogą obejmować pierścienie aromatyczne, takie jak: alkilobenzenosulfoniany i łańcuchy fluorowane. Hydrofobowa część środka powierzchniowo czynnego jest zwykle zlokalizowana w wewnętrznym rdzeniu miceli lub w kontakcie z fazą hydrofobową w celu rozpuszczenia substancji, takich jak olej i tłuszcz. Specyficzna budowa chemiczna i rozmieszczenie części hydrofobowej surfaktantu odgrywa ważną rolę w jego zdolności do tworzenia miceli i interakcji z substancjami hydrofobowymi. Hydrofobowa część cząsteczki jest często równoważona częścią hydrofilową, aby uzyskać pożądaną powierzchnię i właściwości międzyfazowe środka powierzchniowo czynnego [3,4,6-8].

1.2. Podział surfaktantów

Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie surfaktantów oraz ich specyficzną i zróżnicowaną budowę możemy podzielić je według różnych kryteriów, tj.:

- źródło surowców (odnawialne, nieodnawialne),
- wpływ na środowisko (biodegradowalne, trudno degradowalne, niedegradowalne),
- właściwości użytkowe (dyspergowanie, pienienie, zwilżanie, emulgacja),
- liczba elementów strukturalnych cząsteczki (różne ilości części polarnych i łańcuchów hydrofobowych),
- budowa chemiczna cząsteczki (klasyczne, geminalne, polimetryczne, kopolimery).

Najważniejszym jednak i najczęściej stosowanym kryterium to właściwości części polarnej cząsteczki [3-8].



Rysunek 2. Podział surfaktantów na podstawie właściwości polarnych cząsteczki

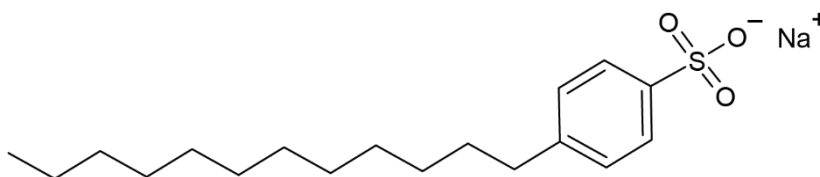
1.2.1. Anionowe związki powierzchniowo czynne

Anionowe związki powierzchniowo czynne są zbudowane z hydrofobowego łańcucha oraz z anionowej grupy funkcyjnej. Łłańcuchem zazwyczaj jest grupa alkilowa, która zapewnia surfaktantowi zdolność rozpuszczania się w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak oleje czy smary [7-10].

Hydrofilowa część to zazwyczaj grupa siarczanowa, sulfonianowa, karboksylowa, która umożliwia rozpuszczanie surfaktanta w wodzie. Należy również wspomnieć o ich wrażliwości na zmianę pH. Są one stosunkowo łatwe do wytworzenia i produkcji, jak również niedrogie w porównaniu z innymi rodzajami surfaktantów. Jedną z kluczowych zalet anionowych związków powierzchniowo czynnych jest zdolność do tworzenia emulsji. Ta właściwość powoduje, że związki te są przydatne w szerokim zakresie zastosowań, w tym w polimeryzacji emulsyjnej, odzysku oleju i przetwarzaniu żywności. Można je również wykorzystywać do modyfikowania właściwości powierzchni stałych, na przykład poprzez zmniejszania kąta zwilżania powierzchni wodą, co może poprawić przyczepność powłok i klejów. Inne ich zastosowania to produkty higieny osobistej (mydła, płyny, szampony, pasty do zębów), detergenty do prania i mycia, jak również w przemyśle są pomocne w produkcji lakierów, żywic, tworzyw sztucznych i pestycydów [11-16].

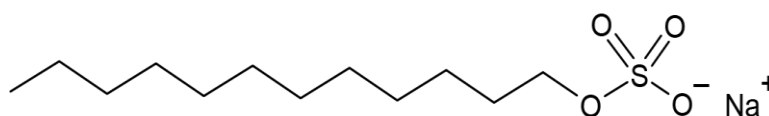
Do popularnych anionowych związków powierzchniowo czynnymi należą:

- SDBS – dodecylobenzenosiarczan sodu,



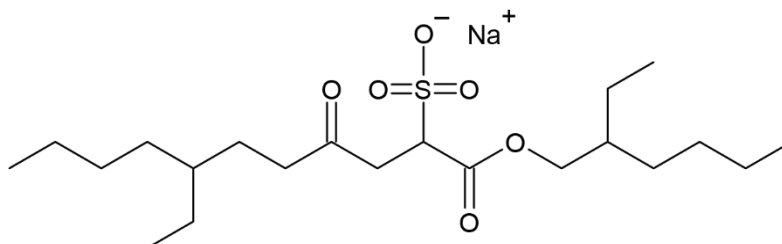
Rysunek 3. Wzór strukturalny SDBS

- SDS – dodecylosiarczan sodu,



Rysunek 4. Wzór strukturalny SDS

- Manoxol OT – dioktylosulfobursztynian sodu [17-20].



Rysunek 5. Wzór strukturalny Manoxolu OT

1.2.2. Niejonowe związki powierzchniowo czynne

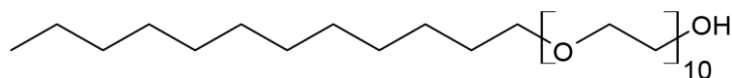
Niejonowe związki powierzchniowo czynne są zbudowane z hydrofobowego łańcucha oraz z grupy funkcyjnej, która nie zawiera żadnego jonu. Zamiast tego składają się zazwyczaj z ugrupowań, które są połączone z hydrofobowym łańcuchem wiązaniami kowalencyjnymi.

Hydrofilową grupą funkcyjną są zazwyczaj grupy polioksyetylenowe. Hydrofobowy łańcuch to zazwyczaj grupa węglowodorowa. Surfaktanty niejonowe z racji nieposiadania ładunków jonowych są mniej wrażliwe na pH i stężenie elektrolitu, niż pozostałe środki powierzchniowo czynne. Są one również bardziej kompatybilne z szerszym zakresem innych składników, w tym z jonowymi środkami czynnymi oraz polimerami. Niejonowe środki powierzchniowo czynne są powszechnie stosowane w detergentach do prania, płynach do mycia naczyń i innych produktach czyszczących. Znalazły również zastosowanie w szamponach, odżywkach i innych produktach do higieny osobistej [7-13].

Dzięki surfaktantom niejonowym w postaci herbicydów, pestycydów i nawozów, rolnictwo zyskało zdolność do penetracji tkanek roślinnych i zwiększenia ich skuteczności. Niejonowe środki powierzchniowo czynne są stosowane w przemyśle naftowym i gazowym do wspomaganie wydobycia ropy i gazu ze zbiorników, ale również stosowane w przemyśle farmaceutycznym, jako emulgatory, solubilizatory i stabilizatory leków i systemów dostarczania leków. Są często stosowane w preparatach, w których wymagany jest wysoki stopień zdolności zwilżania, emulgowania lub rozpuszczania [14,15,18-21,22-24].

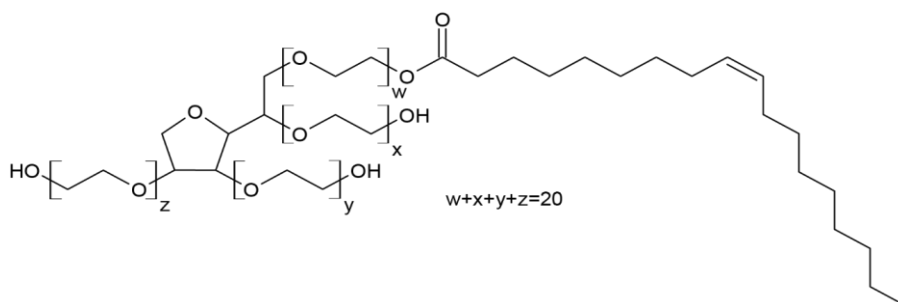
Do popularnych niejonowych związków powierzchniowo czynnymi należą:

- $C_{12}E_{10}$ – oksyetylenowany alkohol,



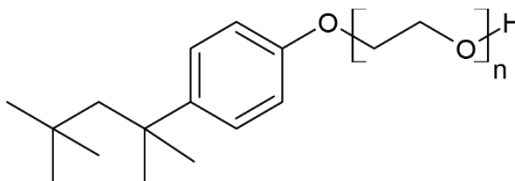
Rysunek 6. Wzór strukturalny $C_{12}E_{10}$

- Polisorbat 80,



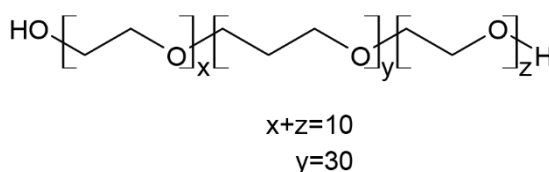
Rysunek 7. Wzór strukturalny Polisorbatu 80

- Triton X-100 – oksyetylenowany alkilofenol,



Rysunek 8. Wzór strukturalny Tritonu X-100

- Rokopol 30p10 - oksyetylenowany i oksypropylenowany alkohol kopolimeru blokowego [25-27].



Rysunek 9. Wzór strukturalny Rokopolu 30p10

1.2.3. Kationowe związki powierzchniowo czynne

Kationowe związki powierzchniowo czynne są zbudowane z hydrofobowego łańcucha oraz z kationowej grupy funkcyjnej. Łańcuchem zazwyczaj jest grupa alkilowa lub aryłowa, dzięki którym są stosunkowo słabiej rozpuszczalne w wodzie [7-9].

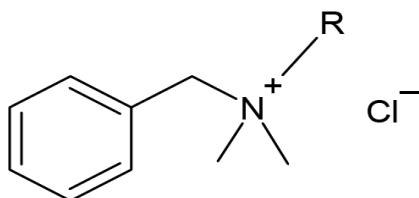
Hydrofilowa część to najczęściej czwartorzędowe jony amonowe lub grupy pirydynowe. Niską rozpuszczalność kationowych związków powierzchniowo czynnych można łatwo zmienić stosując je w połączeniu z niejonowymi lub anionowymi surfaktantami. Dodatnio naładowana część hydrofilowa pozwala na silne oddziaływanie z ujemnie naładowanymi powierzchniami, takimi jak na przykład bakterie czy wirusy, co czyni je przydatnymi w produkcji środków dezynfekujących, czyszczących powierzchnie, uzdatniających wodę oraz zmiękczaczy tkanin, które poprawiają miękkość, bądź ich teksturę [10-13].

Kationowe surfaktanty są znane ze swoich silnych właściwości przeciwdrobnoustrojowych, gdyż mogą zakłócać błony komórkowe bakterii lub grzybów, prowadząc do ich inaktywacji czy śmierci. Są również stosowane w produkcji do pielęgnacji skóry, takich jak środki nawilżające i oczyszczające, ponieważ mogą pomóc poprawić dotyk i teksturę skóry, w produkcji odżywek do włosów i środków ułatwiających rozczesywanie, ze względu na redukcję elektrostatyczną. Wykorzystywane są także w produktach rolniczych (herbicydy, pestycydy) w celu poprawy zdolności przylegania do powierzchni roślin i polepszenia ich skuteczności. W procesach

przemysłowych natomiast znalazły zastosowanie przy produkcji emulsji, farb i powłok, ze względu na poprawę ich stabilności i wydajności [9,10,14,21,22].

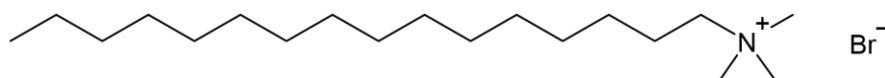
Najpopularniejszymi anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi są:

- BAC – chlorek benzalkoniowy,



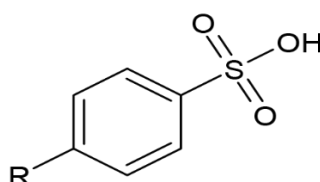
Rysunek 10. Wzór strukturalny BAC

- CTAB – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy,



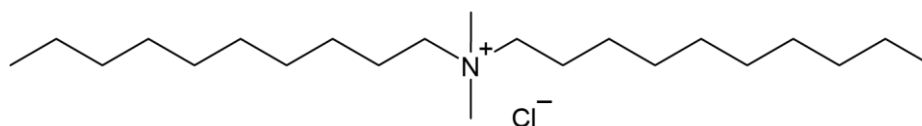
Rysunek 11. Wzór strukturalny CTAB

- Kwas ABS – kwas alkilobenzenosulfonowy,



Rysunek 12. Wzór strukturalny ABS

- DDAC – chlorek didecyldimetyloamoniowy [9,14,21].



Rysunek 13. Wzór strukturalny DDAC

1.2.4. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne

Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne są zbudowane z hydrofobowego łańcucha oraz z zarówno dodatnio, jak i ujemnie naładowanej grupy funkcjonalnej. Ta dwoista natura pozwala im działać zarówno jako anionowe, jak i kationowe surfaktanty w zależności od pH i innych

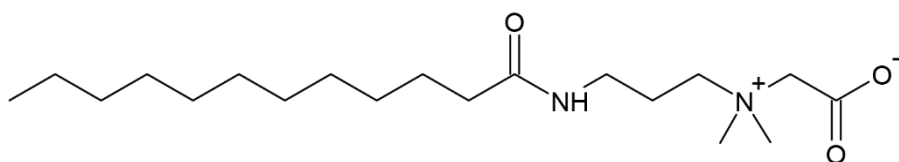
warunków środowiska. Łańcuch może być podobny do tego, który znajduje się w anionowych i kationowych związkach powierzchniowo czynnych np. długołańcuchowe grupy alkilowe lub aryłowe [7-10].

Hydrofilowa część może zawierać różne grupy funkcyjne np. kwasy karboksylowe, sulfonowe, fosforowe lub aminokwasy. Jedną z kluczowych cech amfoterycznych surfaktantów jest ich zdolność do buforowania zmian pH w roztworze. Wynika to z ich podwójnej natury, która pozwala im jonizować zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym. Przy niskim pH przeważa dodatnio naładowana grupa funkcyjna, co powoduje, że środek powierzchniowo czynny ma charakter kationowy. Przy wysokim pH ujemnie naładowana grupa funkcyjna staje się bardziej dominująca, co powoduje, że środek powierzchniowo czynny ma charakter anionowy. Dzięki takiej budowie amfoteryczne surfaktanty są wszechstronne i mogą być stosowane w szerokim zakresie [11-14].

Związki te są kompatybilne zarówno z anionowymi, kationowymi i niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Są rozpuszczalne zarówno w polarnych, jak i niepolarnych rozpuszczalnikach, dzięki czemu można je wykorzystywać do stabilizacji i dyspersji emulsji. Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne mogą pomóc ustabilizować pianę w preparatach, dzięki czemu są przydatne w produktach takich jak kremy do golenia.

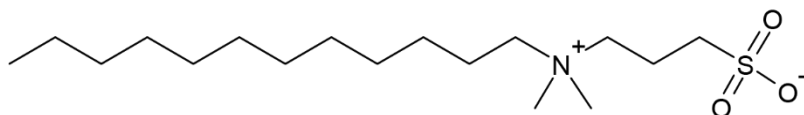
Najpopularniejszymi amfoterycznymi związkami powierzchniowo czynnymi są:

- betaina kokamidopropylowa,



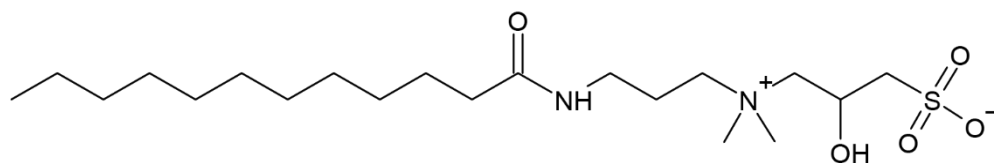
Rysunek 14. Wzór strukturalny betainy kokamidopropylowej

- laurylosulfobetaina,



Rysunek 15. Wzór strukturalny laurylosulfobetainy

- kokamidoproylohydroksysulfobetaina [18,20-22].



Rysunek 16. Wzór strukturalny kokamidoproylohydroksysulfobetainy

2. Zastosowanie i właściwości surfaktantów

Surfaktanty dzięki swoim zróżnicowanym i wyjątkowym właściwościom mogą być wykorzystywane w bardzo wielu obszarach. Każde z nich jest związane z ich klasyfikacją według właściwości użytkowych.

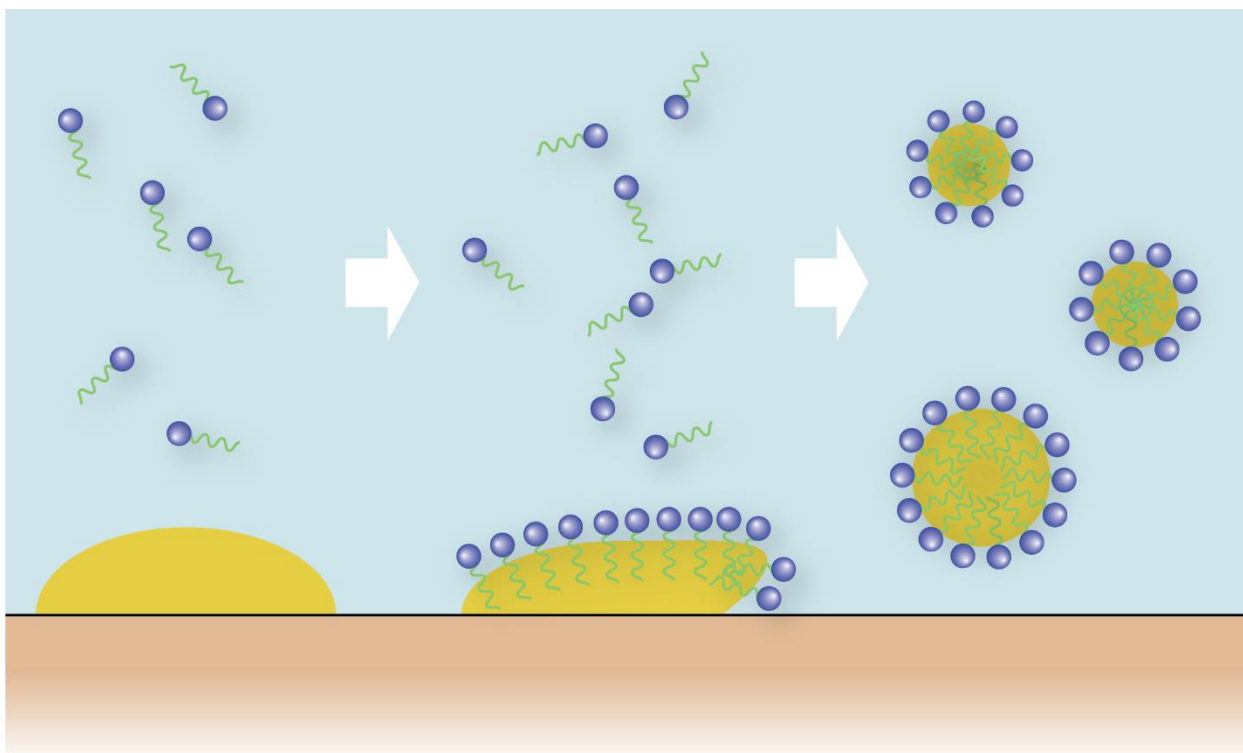
Najważniejsze właściwości surfaktantów to:

- usuwanie zanieczyszczeń,
- pianotwórczość,
- emulgowanie,
- zwilżalność,
- dyspergowanie,
- wytwarzanie miceli,
- obniżanie napięcia powierzchniowego [7,28,29].

2.1. Usuwanie zanieczyszczeń

Środki powierzchniowo czynne mogą usuwać zanieczyszczenia i brud za pomocą kilku mechanizmów w zależności od charakteru zanieczyszczeń i właściwości surfaktantów. Jednym z głównych sposobów usuwania brudu jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody lub roztworu czyszczącego, co umożliwia cząsteczkom środka powierzchniowo czynnego penetrację i rozproszenie brudu i zanieczyszczeń.

Hydrofobowa część cząsteczki środka powierzchniowo czynnego oddziałuje z brudem i tłuszczem, podczas gdy hydrofilowa część rozpuszcza się w wodzie skutecznie rozpuszczając brud i umożliwiając jego wypłukiwanie. Oprócz zmniejszania napięcia powierzchniowego, środki powierzchniowo czynne mogą również działać jako emulgatory, które umożliwiają rozproszenie substancji nierozpuszczalnych w roztworach wodnych. Ta właściwość może być przydatna do zastosowań czyszczących, ponieważ umożliwia rozpuszczanie środków powierzchniowo czynnych i usuwanie oleistych lub tłustych substancji z powierzchni [30-33].



Rysunek 17. Schemat usuwania brudu z tkaniny

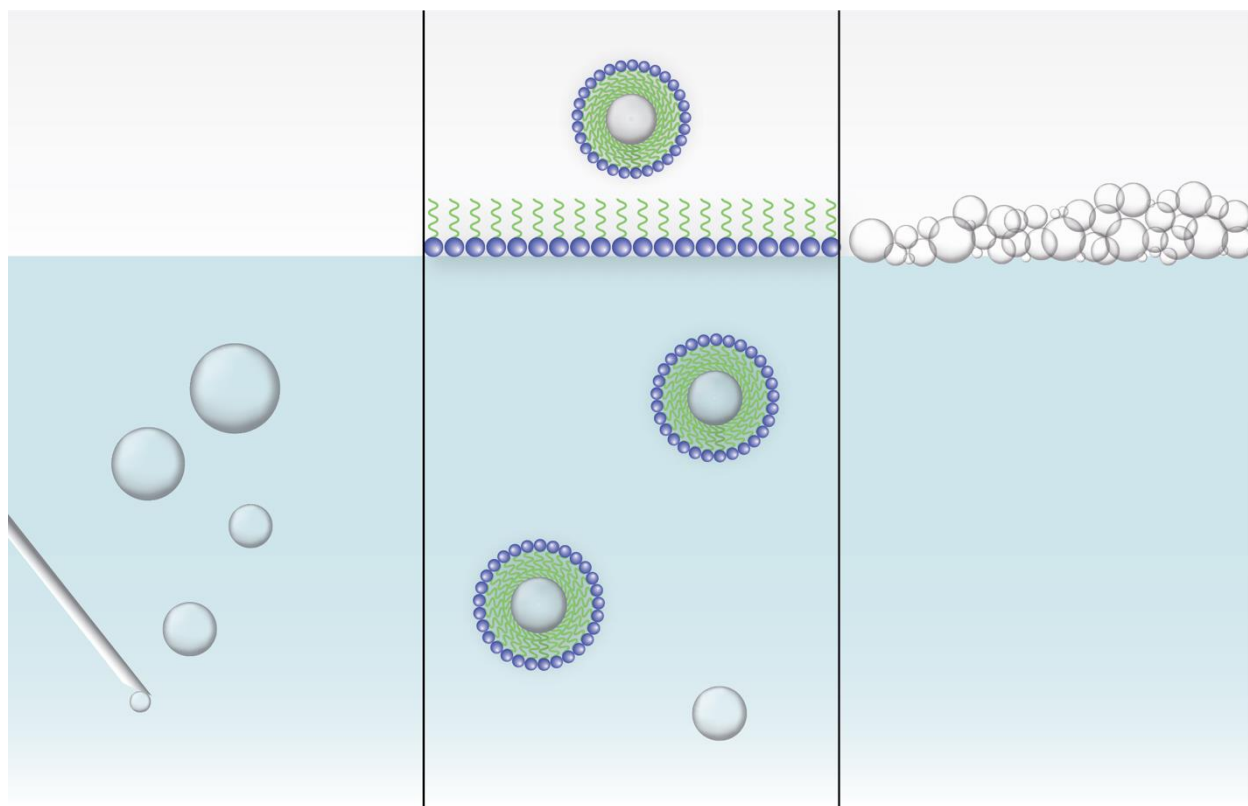
Środki powierzchniowo czynne mogą również zwiększać zdolność czyszczącą wody poprzez rozbijanie i rozpraszanie cząstek brudu w procesie zwanym tworzeniem miceli. W tym procesie cząsteczki środka powierzchniowo czynnego agregują w roztworze, tworząc małe sferyczne struktury zwane micelami, z hydrofobowymi częściami cząsteczek skierowanymi do wewnątrz i częściami hydrofilowymi skierowanymi na zewnątrz. Micele mogą otaczać i rozpraszać cząsteczki brudu, umożliwiając ich usunięcie z czyszczonej powierzchni [30-33].

2.2. Pianotwórczość

Środki powierzchniowo czynne mogą się pienić, ponieważ zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy, co umożliwia tworzenie stabilnych granic międzyfazowych gaz-ciecz, które mogą zatrzymywać pęcherzyki gazu. Właściwości pienne środki powierzchniowo czynnych zależą od stężenia środka powierzchniowo czynnego w roztworze, charakteru cząsteczek środka powierzchniowo czynnego oraz właściwości fazy gazowej i ciekłej.

Środki powierzchniowo czynne mogą tworzyć pianę w różnych zastosowaniach, takich jak środki czyszczące, produkty higieny osobistej i produkty spożywcze. W produktach czyszczących spienianie może pomóc w usuwaniu brudu i brudu z powierzchni, podczas gdy w produktach do higieny osobistej spienianie może zapewnić wrażenie oczyszczenia i poprawić rozprowadzanie

produktu. W produktach spożywczych spienianie można wykorzystać do tworzenia tekstur lub napowietrzania mieszanek, takich jak bita śmietana lub beza [33,34].



Rysunek 18. Schemat powstawania piany

2.3. Obniżanie napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe jest miarą spójności sił występujących między cząsteczkami na powierzchni cieczy. Obniżanie napięcia powierzchniowego oznacza zmniejszenie siły tych sił kohezji, co skutkuje zmniejszeniem odporności cieczy na odkształcenia i zwiększeniem jej skłonności do rozlewania się i zwilżania powierzchni.

Dodanie surfaktantów takich jak mydło, detergenty lub inne cząsteczki amfifilowe skutkuje obniżeniem napięcia powierzchniowego. Związki te zawierają zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe grupy, które zakłócają właśnie wspomniane siły kohezji między cząsteczkami cieczy na powierzchni. Kiedy cząsteczki środka powierzchniowo czynnego są dodawane do cieczy, mogą adsorbować się na granicy faz między cieczą a powietrzem lub powierzchniami stałymi, przy czym część hydrofilowa jest skierowana do wewnątrz cieczy, a część hydrofobowa skierowana na zewnątrz do fazy gazowej. Ta adsorpcja zmniejsza napięcie powierzchniowe cieczy poprzez zmniejszenie sił kohezji między cząsteczkami cieczy na powierzchni. Hydrofilowa część

cząsteczki środka powierzchniowo czynnego rozrywa wiązania wodorowe między cząsteczkami wody.

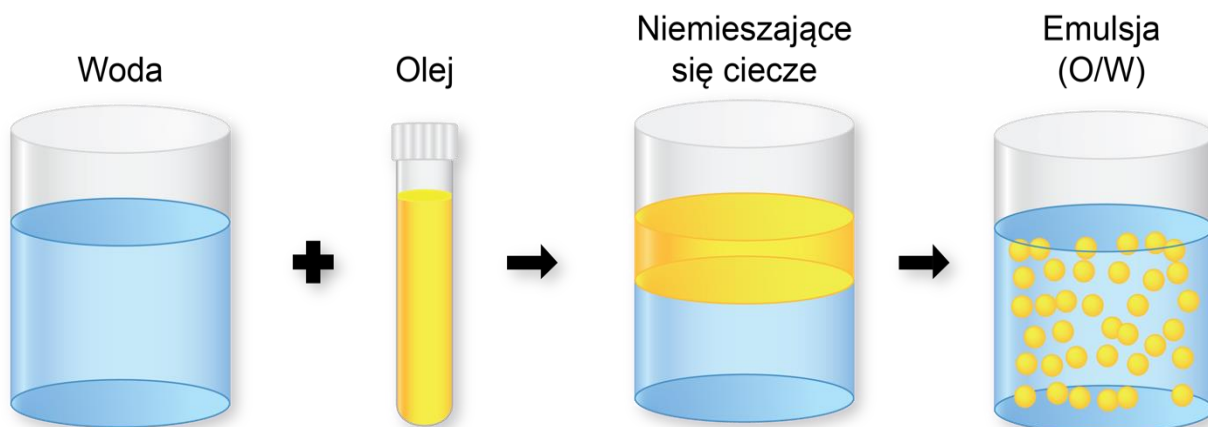
Obniżenie napięcia powierzchniowego może mieć różne praktyczne zastosowania, między innymi: poprawa zwilżania i rozprowadzania cieczy na powierzchniach stałych, poprawa emulgowania i rozpuszczania substancji, zmniejszenie tworzenia się piany i pęcherzyków oraz ułatwienie ruchu płynów przez porowate media [33,35-38].

2.4. Emulgowanie

Surfaktanty mogą służyć jako emulgatory, ponieważ posiadają zarówno części hydrofilowe, jak i hydrofobowe, co pozwala im wchodzić w interakcje z substancjami nierozpuszczalnymi w wodzie i rozpuszczać je. Gdy środek powierzchniowo czynny dodaje się do mieszaniny dwóch niemieszających się cieczy, takich jak olej i woda, hydrofobowa część cząsteczki środka powierzchniowo czynnego oddziałuje z olejem, podczas gdy część hydrofilowa oddziałuje z wodą. Powoduje to tworzenie się małych kropelek oleju, które są stabilizowane przez cząsteczki środka powierzchniowo czynnego na granicy faz olej-woda. Micele można dalej stabilizować, dodając więcej cząsteczek środka powierzchniowo czynnego, które mogą tworzyć warstwę wokół miceli, aby chronić ją przed koalescencją z innymi kropelkami.

Wielkość i stabilność miceli zależą od stężenia i rodzaju środka powierzchniowo czynnego, rodzaju fazy olejowej i wodnej oraz innych czynników, takich jak temperatura i pH.

Zdolność środków powierzchniowo czynnych do emulgowania może być przydatna w szerokim zakresie zastosowań, między innymi w przetwórstwie żywności, gdzie emulgatory są stosowane do stabilizowania emulsji, takich jak sosy sałatkowe i majonezy. W kosmetykach i produktach higieny osobistej emulgatory służą do stabilizacji mieszaniny wody i olejków w celu uzyskania gładkiej i spójnej tekstury. W farmaceutykach środki powierzchniowo czynne są stosowane w celu poprawy rozpuszczalności i biodostępności leków [33,37,39-41,43,44].

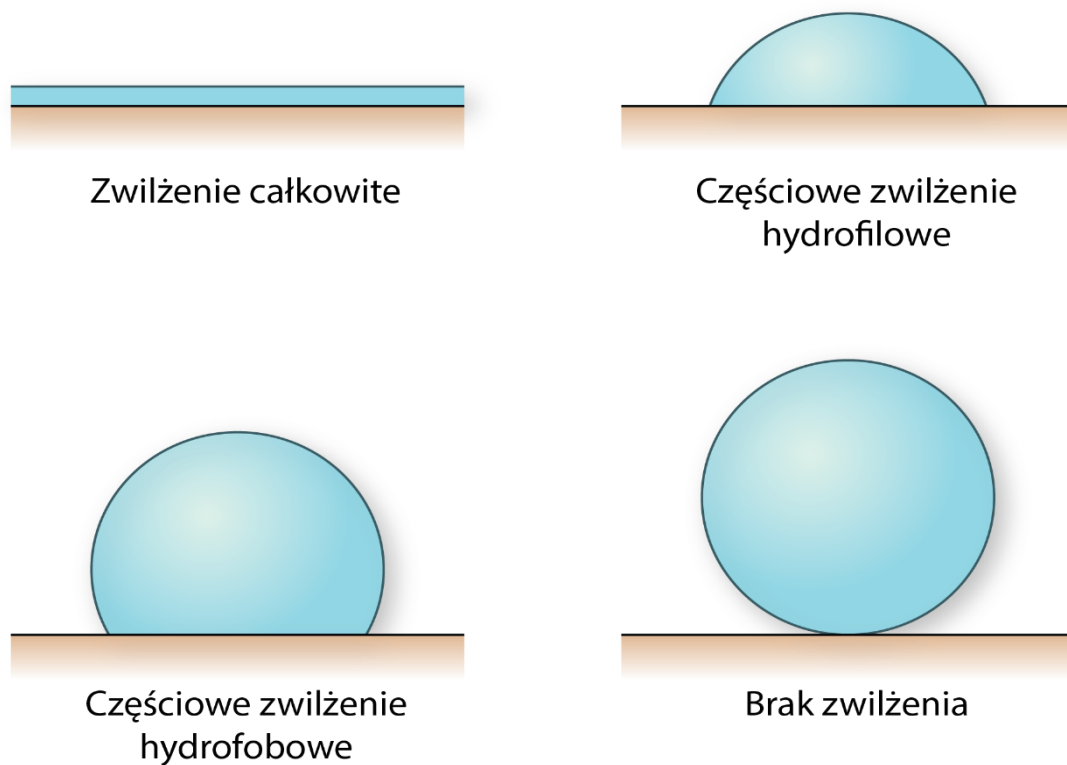


Rysunek 19. Schemat powstawania emulsji

2.5. Zwilżalność

Środki powierzchniowo czynne mogą poprawiać zwilżalność, zmniejszając kąt kontaktu między cieczą, a powierzchnią stałą. Kąt zwilżania to kąt, pod jakim kropelka cieczy styka się z powierzchnią stałą i jest miarą stopnia zwilżenia lub rozproszczenia cieczy na powierzchni. Kąt zwilżania większy niż 90 stopni wskazuje, że ciecz nie zwilża skutecznie powierzchni, podczas gdy kąt zwilżania mniejszy niż 90 stopni wskazuje, że ciecz zwilża powierzchnię. Gdy środek powierzchniowo czynny jest dodawany do cieczy, może adsorbować się na powierzchni ciała stałego, a hydrofobowe końce cząsteczek środka powierzchniowo czynnego mogą oddziaływać z powierzchnią, podczas gdy hydrofilowa grupa funkcyjna jest skierowana w stronę fazy ciekłej. Może to zmniejszyć energię potrzebną do rozproszczenia kropli cieczy na powierzchni, co z kolei zmniejsza kąt zwilżania i poprawia zwilżalność.

Środki powierzchniowo czynne mogą również poprawiać zwilżalność poprzez zmniejszanie napięcia powierzchniowego cieczy. Może to umożliwić płynowi łatwiejsze zwilżenie i penetrację porów lub nierówności powierzchni stałej, co może być ważne w zastosowaniach związanych z czyszczeniem, powlekaniami i klejeniem [33,37,45,46].



Rysunek 20. Schematyczne przedstawienie zwilżalności

2.6. Dyspergowanie

Środki powierzchniowo czynne mogą rozpraszać cząsteczki i kropelki zmniejszając napięcie między fazowe między dwiema niemieszającymi się fazami (olej, woda). Gdy środek powierzchniowo czynny dodaje się do układu zawierającego cząstki lub kropelki, hydrofobowe łańcuchy środka powierzchniowo czynnego adsorbują się na powierzchni cząstek lub kropelek, podczas gdy hydrofilowe grupy funkcyjne kierują się w stronę otaczającej fazy ciekłej. Tworzy to warstwę cząsteczek środka powierzchniowo czynnego wokół cząstki lub kropli, co zmniejsza napięcie międzyfazowe między dwiema fazami i stabilizuje dyspersję.

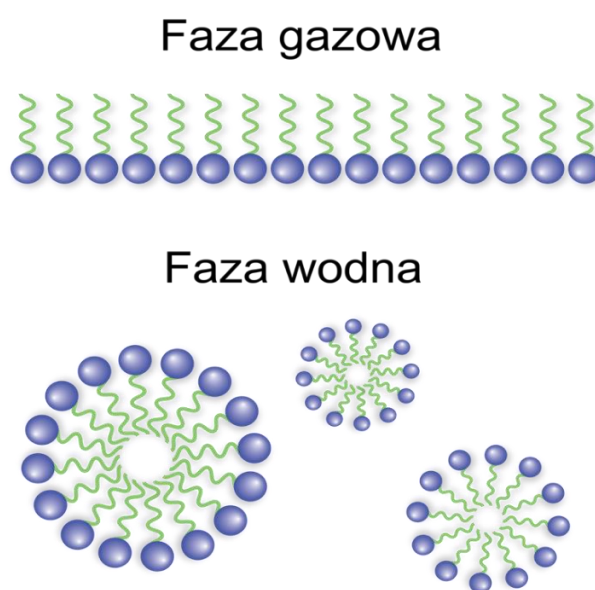
Stopień rozproszenia zależy od wielu czynników, w tym rodzaju i stężenia środka powierzchniowo czynnego, rodzaju cząstek lub kropelek oraz właściwości otaczającej fazy ciekłej, takich jak temperatura i pH. Oprócz stabilizowania dyspersji, środki powierzchniowo czynne mogą również zapobiegać tworzeniu się agregatów lub koalescencji kropelek, tworząc barierę, która zapobiega ich stykaniu się ze sobą. Ta właściwość jest ważna w wielu zastosowaniach, takich jak formułowanie emulsji, zawiesin i pianek [33,37,40,42-44].

2.7. Wytwarzanie miceli

Micelle to struktury utworzone przez cząsteczki środka powierzchniowo czynnego w płynnym roztworze. Kiedy cząsteczki surfaktantu są obecne w roztworze, mogą tworzyć agregaty zwane micelami. W miceli hydrofobowe łańcuchy cząsteczek środka powierzchniowo czynnego skupiają się razem we wnętrzu struktury, podczas gdy hydrofilowe grupy funkcyjne kierują się w stronę otaczającej fazy ciekłej. Pozwala to na osłonięcie hydrofobowych łańcuchów przed otaczającym rozpuszczalnikiem, co zmniejsza ich ekspozycję na rozpuszczalnik i obniża energię swobodną układu.

Micelle mają zwykle kształt kulisty lub cylindryczny, a ich rozmiar i kształt mogą się różnić w zależności od czynników, takich jak stężenie i rodzaj środka powierzchniowo czynnego, a także właściwości otaczającej fazy ciekłej. Surfaktanty tworzą micelle poprzez spontaniczne tworzenie agregatów w płynnym roztworze. Siłą napędową powstawania miceli jest tendencja cząsteczek środka powierzchniowo czynnego do minimalizowania ekspozycji na rozpuszczalnik poprzez tworzenie zorganizowanych struktur. Krytyczne stężenie miceli (CMC) to stężenie cząsteczek środka powierzchniowo czynnego w roztworze, przy którym zaczynają tworzyć się micelle. Powyżej CMC w roztworze obecne są micelle, których wielkość i kształt zależą od stężenia i rodzaju środka powierzchniowo czynnego oraz właściwości otaczającej fazy ciekłej.

Micelle mogą być także ważne w różnych procesach biologicznych, takich jak transport lipidów i kwasów tłuszczowych w krwioobiegu. Ponadto micelle mają wiele zastosowań przemysłowych i technologicznych, zwłaszcza w formułowaniu detergentów, emulsji i systemów dostarczania leków [41,45,46].



Rysunek 21. Schemat ułożenia miceli w wodzie

3. Produkcja surfaktantów

Światowy rynek środków powierzchniowo czynnych jest podzielony na segmenty według rodzaju, możliwości zastosowania i regionu. Produkcja surfaktantów dzieli się na cztery główne kategorie: anionowe, kationowe, niejonowe i amfoteryczne. Każda z nich ma inne właściwości i jest używana do różnych celów. Produkcja środków powierzchniowo czynnych rozkłada się na te kategorie, przy czym każda kategoria ma inny udział w całkowitej produkcji.

Anionowe środki powierzchniowo czynne są najczęściej produkowanymi surfaktantami, stanowiąc około 47% całkowitej produkcji. Niejonowe środki powierzchniowo czynne są drugą, co do wielkości kategorią, stanowiąc około 36% całkowitej produkcji. Kationowe środki powierzchniowo czynne stanowią około 10% całkowitej produkcji surfaktantów. Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne stanowią pozostałe 7% całkowitej produkcji surfaktantów. Należy zauważyć, że dystrybucja produkcji środków powierzchniowo czynnych może różnić się w zależności od regionu i producenta, w zależności od specyficznych wymagań rynku i możliwości produkcyjnych każdej firmy [47-50].

Surfaktanty są produkowane w różnych regionach świata, a ich rozsyłanie różni się w zależności od czynników takich, jak popyt rynkowy, możliwości technologiczne i koszt produkcji. Ogólnie rzecz biorąc, anionowe i niejonowe są najczęściej produkowanymi rodzajami środków powierzchniowo czynnych na świecie. W Europie największą część produkcji stanowią anionowe środki powierzchniowo czynne, a następnie niejonowe i kationowe środki powierzchniowo czynne. Produkcja środków powierzchniowo czynnych w Europie koncentruje się w kilku krajach, w tym w Niemczech, Wielkiej Brytanii, Francji, Włoszech, Hiszpanii i Holandii. W Stanach Zjednoczonych największą część produkcji stanowią niejonowe środki powierzchniowo czynne, a następnie anionowe i amfoteryczne środki powierzchniowo czynne. Stany Zjednoczone są głównym producentem surfaktantów. W Azji, to Chiny są największym producentem środków powierzchniowo czynnych, a anionowe środki powierzchniowo czynne stanowią największy udział w produkcji. Inni główni producenci środków powierzchniowo czynnych w Azji to Japonia, Indie i Korea Południowa [51-54].

Światowy rynek środków powierzchniowo czynnych jest wysoce konkurencyjny, a producenci konkurują ceną, jakością i innowacjami. Konkurencja ze strony producentów z innych regionów może wpływać na skalę produkcji producentów w danym regionie, ponieważ muszą oni pozostać konkurencyjni, aby utrzymać udział w rynku. Ważnym czynnikiem decydującym o skali produkcji surfaktantów są również możliwości technologiczne. Produkcja środków powierzchniowo czynnych obejmuje złożone reakcje chemiczne i wymaga

specjalistycznego sprzętu i wiedzy. Postępy w technologii, takie jak nowe procesy produkcyjne lub bardziej wydajne metody produkcji, mogą zwiększyć moce produkcyjne i obniżyć koszty produkcji środków powierzchniowo czynnych [55].

Dostępność surowców jest kolejnym kluczowym czynnikiem determinującym skalę produkcji surfaktantów. Środki powierzchniowo czynne są zwykle wytwarzane z produktów petrochemicznych, tj.: etylen lub propylen lub z surowców odnawialnych, tj.: oleje roślinne lub cukry. Dostępność i koszt tych surowców może się różnić w zależności od takich czynników, jak położenie geograficzne, podaż i popyt oraz polityka rządu. Koszt produkcji jest również głównym czynnikiem determinującym skalę produkcji. Może on różnić się w zależności od kosztów surowców, pracy, energii i kosztów przestrzegania przepisów. Producenci muszą zrównoważyć koszty produkcji z ceną, jaką mogą żądać za swoje produkty, aby utrzymać rentowność i pozostać konkurencyjnymi na rynku.

Kolejnym czynnikiem są przepisy środowiskowe, które mogą mieć istotny wpływ na skalę produkcji środków powierzchniowo czynnych. Wiele z nich uważa się za potencjalnie szkodliwe dla środowiska, w związku z czym często istnieją surowe przepisy regulujące ich produkcję i stosowanie. Producenci muszą przestrzegać tych przepisów, co może zwiększać ich koszty i ograniczać moce produkcyjne. Następnym czynnikiem to dostępność i koszt innych materiałów i zasobów potrzebnych do produkcji środków powierzchniowo czynnych, takich jak katalizatory lub rozpuszczalniki. Zakłócenia w łańcuchu dostaw mogą wpłynąć na dostępność i koszt tych materiałów, co może przekładać się na zdolność produkcyjną [56,57]. Warto wspomnieć o innowacjach w technologii środków powierzchniowo czynnych, które mogą wpłynąć na skalę produkcji. W ostatnich latach obserwuje się zwiększony nacisk na opracowanie:

- Surfaktantów „zrównoważonych” – otrzymywanych z surowców odnawialnych. Ta grupa surfaktantów wytwarzana jest z naturalnych substratów takich jak oleje roślinne, cukry i biomasa, zmniejszając zależność produkcyjną od surowców petrochemicznych jednocześnie oferując porównywalne właściwości i będąc bardziej przyjaznymi dla środowiska
- Surfaktantów o poprawionym profilu biodegradowalności oraz zmniejszonej trwałości w środowisku. Są one opracowane tak, aby miały mniejszy wpływ na ekosystemy poprzez niższą ekotoksyczność.
- Surfaktantów „inteligentnych” - projektowane w celu reagowania na bodźce środowiskowe, takie jak pH, temperatura, światło lub pole elektryczne. Pozwala to na specyficzne zastosowania takie jak kontrolowane uwalnianie substancji

czynnych, materiały samoregenerujące się i formułacje reagujące na czynniki zewnętrzne.

Zmieniającym się potrzeby i wyzwania związane z zrównoważonym rozwojem prawdopodobnie będą nadal silnie oddziaływać na producentów, a tym samym intensyfikować prace nad opracowaniem nowych technologii w zakresie związków powierzchniowo czynnych co również będzie się przekładać na skalę produkcji [56,57].

Badania wykazują, że światowy rynek surfaktantów był wyceniony na 44,99 miliarda USD w 2021 roku i oczekuje się, że do 2030 roku może osiągnąć 81,7 miliarda USD. Rozwój rynku środków powierzchniowo czynnych można przypisać kilku czynnikom, w tym rosnącemu zapotrzebowaniu na środki powierzchniowo czynne w różnych branżach zastosowań końcowych, takich jak: środki higieny osobistej, środki czystości w gospodarstwie domowym i rolnictwie, a także rosnącej świadomości zrównoważonego rozwoju środowiska i rozwoju przyjaznych środków powierzchniowo czynnych [48,49,58].

Ponadto pandemia COVID-19 wpłynęła również na rynek środków powierzchniowo czynnych, a zwiększony popyt na środki dezynfekujące i czyszczące doprowadził do gwałtownego wzrostu popytu na środki powierzchniowo czynne stosowane w tych produktach [20]. Oczekuje się, że światowy rynek środków powierzchniowo czynnych będzie rósł w nadchodzących latach. Według raportu opublikowanego przez Europejską Agencję Chemikaliów (ECHA) w 2019 roku całkowita produkcja surfaktantów w Unii Europejskiej (UE) w 2017 roku wyniosła około 4,6 mln ton. W niniejszym sprawozdaniu zauważono również, że anionowe środki powierzchniowo czynne, w szczególności alkilobenzenosulfoniany są najczęściej stosowanymi rodzajami środków powierzchniowo czynnych w UE. Według raportu z badań rynkowych przeprowadzonego przez *Markets and Markets*, rynek środków powierzchniowo czynnych w Europie został wyceniony na 7,8 mld USD w 2020 roku i oczekuje się, że osiągnie 9,8 mld USD do 2025 r. Rynek środków powierzchniowo czynnych w Europie będzie rósł w najbliższych latach, choć w nieco wolniejszym tempie niż rynek światowy. Popyt na środki powierzchniowo czynne w Europie będzie rósł w umiarkowanym tempie w nadchodzących latach ze względu na rosnące zapotrzebowanie na środki powierzchniowo czynne pochodzenia naturalnego i przyjazne dla środowiska. W ramach wysiłków na rzecz promowania stosowania bioproduktów Unia Europejska wyznaczyła sobie cel, zgodnie z którym do 2030 roku bioprodukty będą stanowić 30% wszystkich chemikaliów stosowanych w Europie. Produkcja biologicznych środków powierzchniowo czynnych nabiera tempa w Europie, a kilka firm inwestuje w rozwój nowych technologii produkcji zrównoważonych środków powierzchniowo czynnych. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie rozwojem biologicznych środków powierzchniowo czynnych, które

pochodzą z zasobów odnawialnych, takich jak rośliny lub mikroorganizmy. Uważa się, że środki powierzchniowo czynne pochodzenia biologicznego są bardziej przyjazne dla środowiska i bardziej zrównoważone niż tradycyjne środki powierzchniowo czynne, które zazwyczaj pochodzą z produktów petrochemicznych. Oczekuje się, że rynek biologicznych środków powierzchniowo czynnych będzie rósł w nadchodzących latach, ponieważ konsumenci i producenci coraz bardziej koncentrują się na zrównoważonym rozwoju i przyjazności dla środowiska.

Oprócz produkcji środków powierzchniowo czynnych Europa jest również znaczącym rynkiem zbytu środków powierzchniowo czynnych. Według raportu *Technavio* oczekuje się, że europejski rynek surfaktantów osiągnie 7,27 miliarda dolarów do 2023 roku, ponieważ jest napędzany rosnącym popytem na środki higieny osobistej i produkty do pielęgnacji domowej w regionie [47-49,59].

Największe firmy produkujące surfaktanty na świecie:

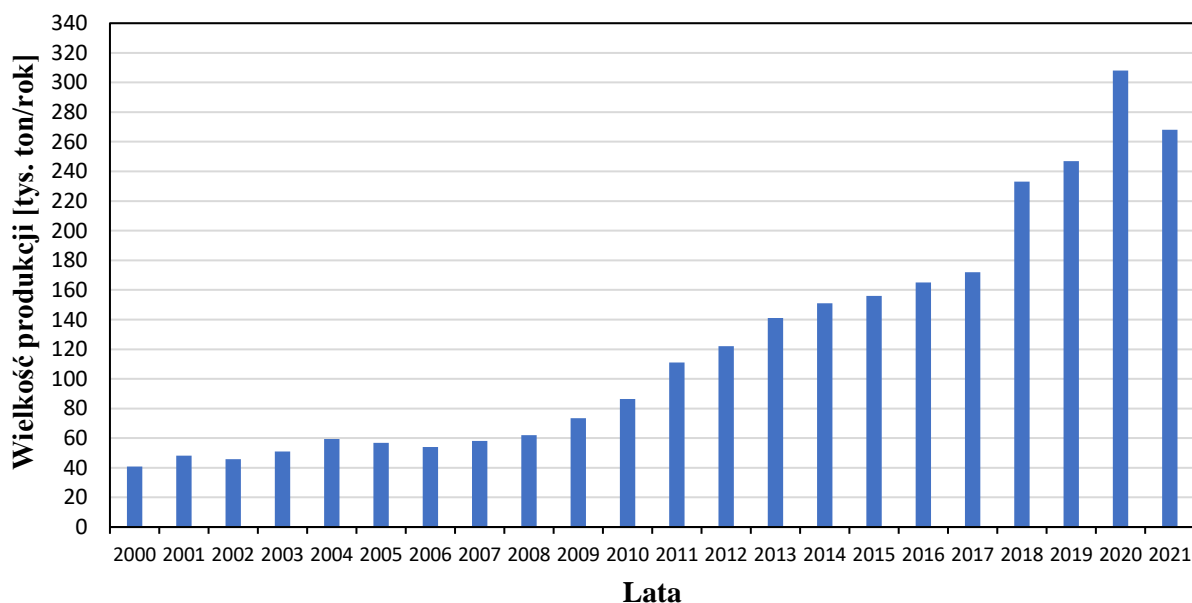
- *BASF SE* – Niemcy,
- *Dow Chemical Company* – USA,
- *Huntsman Corporation* – USA,
- *Croda International Plc* – Wielka Brytania,
- *Clariant Ag* – Szwajcaria,
- *Evonik Industries AG* – Niemcy,
- *Stepan* – USA,
- *Akzo Nobel N.V.* – Holandia,
- *Kao Corporation* – Japonia,
- *Solvay SA* – Belgia,
- *Arkema SA* – Francja,
- *Sasol Limited* – Północna Afryka.

To tylko kilka przykładów największych producentów surfaktantów na świecie i w Europie. Istnieje wiele innych firm produkujących środki powierzchniowo czynne, zarówno dużych, jak i małych, przy czym rynek jest bardzo konkurencyjny [47,48,59].

Polska jest głównym graczem w branży chemicznej w Europie, z silnym naciskiem na produkcję oleochemikaliów i środków powierzchniowo czynnych. Wielu światowych producentów surfaktantów ulokowało w Polsce swoje zakłady produkcyjne, wykorzystując strategiczne położenie kraju, dobrze rozwiniętą infrastrukturę i wykwalifikowaną siłę roboczą. Oczekuje się, że rynek środków powierzchniowo czynnych w Polsce skorzysta na rosnącym

zapotrzebowaniu na środki powierzchniowo czynne w różnych branżach, takich jak: środki higieny osobistej, środki czystości i zastosowania przemysłowe. Rosnący popyt na ekologiczne i biodegradowalne surfaktanty ma również napędzać rozwój rynku w Polsce. Kraj posiada znaczne zasoby rolne, w tym uprawy takie jak rzepak i buraki cukrowe, które można wykorzystać do produkcji biologicznych środków powierzchniowo czynnych. Polski rząd promuje wykorzystanie surowców odnawialnych w przemyśle chemicznym i wprowadził kilka inicjatyw wspierających rozwój bioproduktów. Na przykład w 2020 roku polskie Ministerstwo Rozwoju ogłosiło nowy program mający na celu promocję wykorzystania bioproduktów w przemyśle chemicznym. Program obejmuje dofinansowanie działalności badawczo-rozwojowej, a także zachęty dla firm do inwestowania w produkcję bioproduktów, w tym surfaktantów. Według raportu *PMR Research*, w latach 2021-2026 rynek środków higieny osobistej i środków czystości w Polsce będzie rósł średniorocznie na poziomie odpowiednio około 5% [59,60].

Produkcja związków powierzchniowo czynnych wraz z mydłem w Polsce w latach 2000-2021



Rysunek 22. Produkcja ZPC wraz z mydłem w Polsce w latach 2000-2021

Największe firmy produkujące surfaktanty w Polsce:

- PCC Exol SA,
- Ciech Sarzyna SA,
- Grupa Azoty SA,
- ZAK SA,

- OQEMA Polska Sp. Zoo.

To tylko kilka przykładów największych firm produkujących surfaktanty w Polsce. Rynek środków powierzchniowo czynnych w Polsce jest stosunkowo niewielki w porównaniu z innymi krajami europejskimi, ale jak widać powyżej istnieje kilka firm, które produkują środki powierzchniowo czynne do różnych zastosowań, a skala produkcji corocznie zwiększa się o kilka procent [59,60].

4. Wpływ na środowisko

Środki powierzchniowo czynne mogą być szkodliwe dla środowiska, jeśli zostaną uwolnione w dużych ilościach lub nieodpowiednich warunkach. Potencjalna szkodliwość zależy oczywiście od ich specyficznych właściwości chemicznych, stężenia i czasu narażenia oraz wrażliwości danego ekosystemu, aczkolwiek ich wpływ na środowisko dokonywać się może na wiele sposobów, bowiem mogą być uwalniane do środowiska poprzez ścieki, spływy i przypadkowe wycieki [61-64]. Poniżej przedstawiono kilka dróg jakimi środki powierzchniowo czynne mogą wpływać na środowisko:

- uwalniane do powietrza mogą przyczyniać się do zanieczyszczenia na wiele sposobów, mogą reagować z innymi chemikaliami w powietrzu, tworząc smog, który może być szkodliwy dla zdrowia ludzkiego. Surfaktanty mogą być również szkodliwe dla zdrowia układu oddechowego, gdy są bezpośrednio wdychane. Mogą być stosowane jako środki przeciwpyłowe przez co mogą powodować zamglenie w powietrzu, które może ograniczać widoczność i stwarzać niebezpieczne środowisko [64,65].
- mogą ograniczać wzrost roślin poprzez zmianę pH gleby lub zakłócanie pobierania składników odżywczych. Ponadto niektóre surfaktanty mogą uszkadzać tkanki roślinne, zmniejszając kondycję roślin i ogólną produktywność [66,67].
- mogą mieć negatywny wpływ na drobnoustroje w glebie i wodzie. Niektóre surfaktanty mogą zabijać pożyteczne bakterie, co prowadzi do braku równowagi w konsorcjum drobnoustrojów i może mieć negatywny wpływ na obieg składników odżywczych i ogólny stan ekosystemu [67,68].
- mogą reagować z innymi substancjami chemicznymi w środowisku, prowadząc do tworzenia się nowych związków, które są szkodliwe dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Na przykład surfaktanty mogą reagować z chlorem w wodzie, tworząc

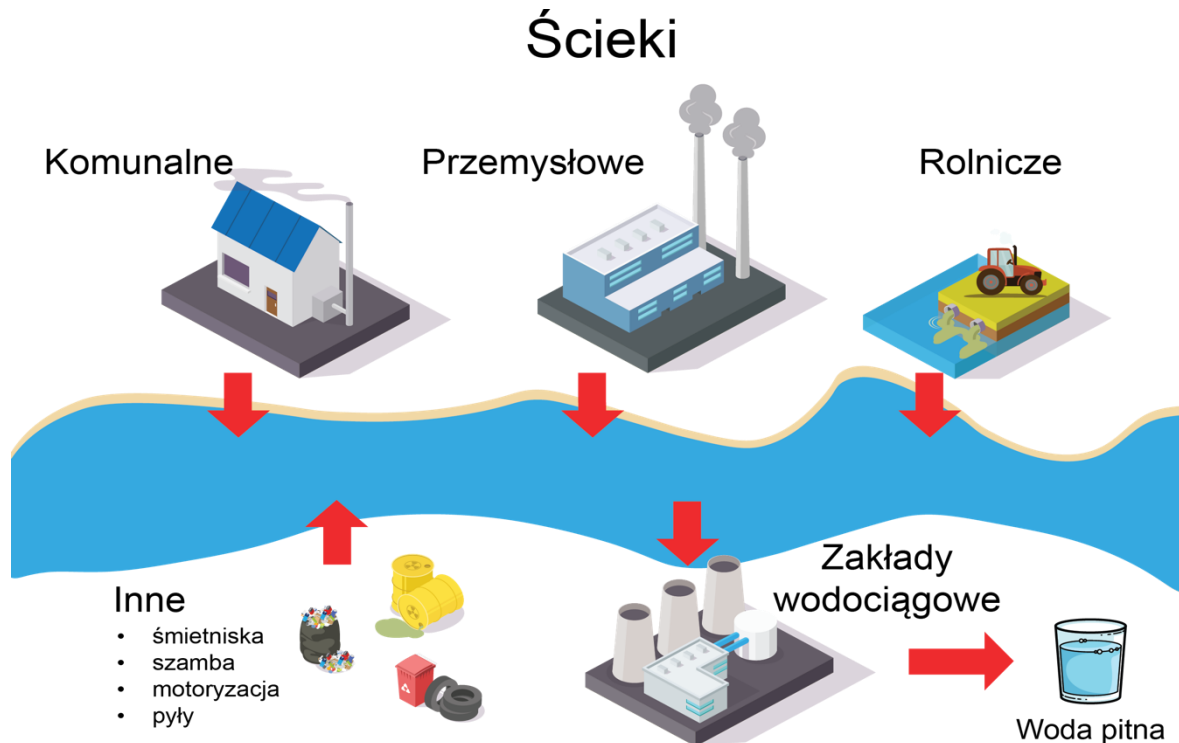
chlorowane środki powierzchniowo czynne, które są bardziej toksyczne i trwałe niż ich niechlorowane odpowiedniki [68-71].

- mogą tworzyć niebezpieczne odpady, gdy są usuwane w niewłaściwy sposób. Środki powierzchniowo czynne, które nie ulegają biodegradacji, mogą utrzymywać się w środowisku przez długi czas szczególnie w warunkach beztlenowych, będąc trudnymi do usunięcia z wody lub gleby. Tym samym tworzą długoterminowe zagrożenie dla środowiska, mające negatywny wpływ na zdrowie ludzi i ekosystem [69,70].
- mogą przyczyniać się do eutrofizacji, czyli procesu, w którym zbiorniki wodne stają się przeładowane substancjami odżywczymi. Surfactanty stosowane w produktach czyszczących dostając się do zbiorników wodnych poprzez niekontrolowane wycieki lub ścieki, mogą zwiększać zawartość składników odżywczych w wodzie. Sprzyja to przerostowi glonów, które zużywają dostępny tlen i tworzą martwe strefy, w których organizmy wodne nie mogą przetrwać [72-75].
- mogą mieć różny stopień biodegradacji w zależności od ich właściwości chemicznych. Wówczas niektóre z nich mogą utrzymywać się w środowisku przez długi czas i gromadzić się w łańcuchu pokarmowym, podczas gdy inne mogą szybko się rozkładać i być metabolizowane przez mikroorganizmy. Środki powierzchniowo czynne, które nie ulegają biodegradacji, gromadząc się w środowisku doprowadzają do długotrwałych szkód w środowisku [73,75-77].
- mogą negatywnie wpływać na stan gleby, zmniejszając jej zdolność zatrzymywania wody. Wówczas gleba może się zagęścić utrudniając wzrost roślinom. Ponadto środki powierzchniowo czynne mogą być toksyczne dla organizmów glebowych, takich jak dżdżownice, które odgrywają ważną rolę w obiegu składników odżywczych i odpowiednich parametrów gleby. Gleba zanieczyszczona surfaktantami determinuje zdrowie roślin rosnących w niej, co potencjalnie prowadzi do zmniejszenia plonów, a nawet do nieurodzaju [70,71,73,77-79].
- mogą ułatwiać przenoszenie innych zanieczyszczeń poprzez wzrost ich rozpuszczalności, takich jak metale ciężkie i pestycydy, w glebie i wodzie, co z kolei zwiększa narażenie organizmów na te zanieczyszczenia, prowadząc do negatywnych skutków dla ich kondycji [68,71,80-82].
- mogą przedostawać się do zbiorników wodnych poprzez ścieki, spływy rolne lub przypadkowe wycieki, a kiedy surfaktanty dostają się do takich miejsc, mogą

zmniejszać napięcie powierzchniowe wody, prowadząc do pienienia i zmniejszania zdolności organizmów wodnych do oddychania na powierzchni. Poprzez tworzenie się piany na powierzchni zbiorników wodnych, zmniejsza się przenikanie światła i prowadzi do ograniczenia fotosyntezy roślin wodnych [83-87].

- związki powierzchniowo czynne poprzez systemy kanalizacji dostając się do oczyszczalni ścieków, powyżej pewnego poziomu stężeń będą miały bardzo istotny wpływ na kondycję osadu czynnego w układach biologicznego oczyszczania, a tym samym wpływ na całokształt funkcjonowania całej oczyszczalni [7,19,28],
- niektóre środki powierzchniowo czynne, takie jak alkilopoliglukozydy mogą wytwarzać gazy cieplarniane, gdy rozkładają się w środowisku. Może to przyczynić się do zmiany klimatu i mieć negatywny wpływ na środowisko i zdrowie ludzi [88-90].

Należy jednak pamiętać, że nie wszystkie środki powierzchniowo czynne są szkodliwe dla środowiska. Niektóre surfaktanty są dobrze biodegradowalne i mają niską toksyczność, przez co mogą być bezpiecznie stosowane. Jednak zastosowanie ich powinno opierać się na odpowiedzialnych praktykach i zgodnie z przepisami, aby zminimalizować ich potencjalny negatywny wpływ na środowisko [91,92].



Rysunek 23. Schemat obiegu ścieków

5. Wpływ na organizmy

Wpływ środków powierzchniowo czynnych na organizmy może się różnić w zależności od rodzaju surfaktanta i jego stężenia, gatunku i wrażliwości danego organizmu oraz czasu ekspozycji [62,64].

Poniżej przedstawiono możliwe negatywne oddziaływanie surfaktantów na organizmy:

- mogą zakłócać pobieranie tlenu przez organizmy wodne, prowadząc do uduszenia. Dzieje się tak, ponieważ surfaktanty mogą zmniejszać napięcie powierzchniowe wody, utrudniając organizmom pobieranie z niej tlenu [62,64-66].
- środki powierzchniowo czynne są cząsteczkami amfifilowymi, co oznacza, że mają zarówno właściwości hydrofilowe (lubią wodę), jak i hydrofobowe (odpychają wodę). Wchodząc w kontakt z błonami komórkowymi mogą wnikać w warstwę lipidową i zakłócać integralność błony. Prowadzić to może do szeregu szkodliwych skutków, w zależności od stężenia i rodzaju środka powierzchniowo czynnego, a także gatunku organizmu. Przyczyniają się do lizy komórek lub rozpadu błon komórkowych, co może prowadzić do śmierci komórki. Szczególnie jest to szkodliwe dla organizmów wodnych, takich jak ryby i płazy, których skrzela i skóra mają bezpośredni kontakt z wodą [66-69].
- mogą hamować aktywność enzymów i innych białek w komórkach, prowadząc do szeregu zmian fizjologicznych i biochemicznych. W niektórych przypadkach może to prowadzić do nieprawidłowości rozwojowych, zaburzeń rozrodczych i innych działań niepożądanych [68,69].
- mogą mieć szkodliwy wpływ na organizmy glebowe, takie jak dżdżownice, które odgrywają ważną rolę w aspekcie gleby. Zakłócają ochronną warstwę śluzu dżdżownic, prowadząc do odwodnienia i śmierci [71,73].
- mogą powodować podrażnienia i stany zapalne w organizmach, szczególnie w oczach, skórze i drogach oddechowych. Przyczyniają się tym samym do odczuwanego dyskomfortu i bólu, a w niektórych przypadkach mogą prowadzić do poważniejszych problemów zdrowotnych [64,65,74,77].
- mogą zaburzać układ hormonalny organizmów, który jest odpowiedzialny za regulację hormonów i innych procesów fizjologicznych. Tym samym doprowadzając do szeregu negatywnych skutków dla zdrowia i dobrostanu jednostki, w tym problemów reprodukcyjnych, i rozwojowych oraz dysfunkcji układu odpornościowego [64,65,85,86].
- niektóre środki powierzchniowo czynne mogą z czasem gromadzić się w tkankach organizmów, prowadząc do długotrwałych problemów zdrowotnych, a nawet śmierci.

Surfaktanty, które nie ulegają biodegradacji, gromadząc się w łańcuchu pokarmowym, prowadzą do wysokich stężeń w organizmach na wyższych poziomach troficznych [77,79,85,90].

- mogą również szkodzić organizmom lądowym, takim jak owady, ptaki i ssaki. Organizmy te mogą być narażone na działanie środków powierzchniowo czynnych poprzez zanieczyszczoną glebę, wodę lub roślinność. Środki powierzchniowo czynne mogą powodować podrażnienie skóry i oczu organizmów lądowych oraz mogą zakłócać ich układ oddechowy [76,78,81].
- niektóre środki powierzchniowo czynne mogą działać jako składniki odżywcze dla szkodliwych zakwitów alg, które mogą być toksyczne dla organizmów wodnych i ludzi. Dostając się do zbiorników wodnych zwiększają wzrost szkodliwych gatunków glonów, prowadząc do wzrostu ich toksyczności i potencjalnie szkodliwego wpływu na organizmy wodne i zdrowie ludzi [69,71,74].

Jednak środki powierzchniowo czynne mogą mieć także korzystny wpływ na organizmy, zwłaszcza gdy są stosowane w niskich stężeniach. Niektóre z nich są stosowane jako emulgatory, pomocne w rozpuszczaniu i dostarczaniu składników odżywczych do roślin. Środki te znajdują również zastosowanie w zwiększeniu wchłaniania leków przez organizm [70,72,81,87].

Reasumując, wpływ środków powierzchniowo czynnych na organizmy jest złożony i zależy od wielu czynników. Ważne jest, aby używać ich odpowiedzialnie i zgodnie z przepisami, aby zminimalizować ich potencjalny negatywny wpływ na środowisko i organizmy.

6. Metody usuwania związków powierzchniowo czynnych

Środki powierzchniowo czynne są stosowane w wielu produktach gospodarstwa domowego i przemysłowych, takich jak detergenty, szampony i przemysłowe środki czyszczące. Chociaż są one przydatne właśnie w tych obszarach, mogą jednocześnie wywierać negatywny wpływ na środowisko wodne, jeśli nie są odpowiednio zarządzane lub usuwane. Ich obecność może mieć szeroko zakrojone negatywne skutki dla ekosystemu oraz zdrowia ludzi i zwierząt, które są od niego zależne. Dlatego ważne jest eliminowanie środków powierzchniowo czynnych ze zbiorników wodnych poprzez właściwe gospodarowanie i usuwanie ścieków oraz stosowanie technologii oczyszczania, skutecznie eliminujących ich ze źródeł wodnych. Istnieje wiele metod usuwania surfaktantów ze środowiska wodnego, a wybór metody uzależniony jest od czynników, takich jak rodzaj i stężenie związków powierzchniowych, charakter środowiska oraz koszt [93,94].

6.1. Biologiczne

Metody biologiczne usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska opierają się na zdolności mikroorganizmów do rozkładania surfaktantów na prostsze, mniej szkodliwe związki. Wybór metody będzie zależał od czynników takich jak: rodzaj i stężenie środków powierzchniowo czynnych, ilość ścieków oraz cel oczyszczania [53,94,95].

Istnieje kilka metod biologicznego usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego:

- *Biodegradacja* - to naturalny proces, w którym mikroorganizmy rozkładają środki powierzchniowo czynne na prostsze, mniej szkodliwe związki. Mikroorganizmy, takie jak bakterie, grzyby i glony, mogą rozkładać środki powierzchniowo czynne, wykorzystując je jako źródło węgla i energii. Biodegradacja może zachodzić naturalnie w środowisku wodnym, ale można ją również przyspieszyć, dodając do wody określone mikroorganizmy lub składniki odżywcze. Jedną z dużych zalet biodegradacji jest to, że może być opłacalną i przyjazną dla środowiska metodą usuwania surfaktantów z wody [80,86,88,93,96,97].
- *Fitoremediacja* - to proces wykorzystujący rośliny do usuwania środków powierzchniowo czynnych i innych zanieczyszczeń z wody. Niektóre rośliny mogą wchłaniać, przemieszczać i metabolizować środki powierzchniowo czynne, usuwając je z wody. Fitoremediację można stosować na naturalnych lub sztucznych terenach podmokłych, a także w innych środowiskach wodnych. Jedną z zalet fitoremediacji jest to, że jest to zrównoważona i opłacalna metoda, która nie powoduje powstawania wtórnych strumieni odpadów [99-102].
- *Bioreaktory* - to systemy wykorzystujące mikroorganizmy do oczyszczania ścieków i usuwania środków powierzchniowo czynnych oraz innych zanieczyszczeń. Bioreaktory mogą być tlenowe lub beztlenowe i mogą wykorzystywać różne mikroorganizmy, w tym bakterie, grzyby i algi. Bioreaktory można projektować tak, aby optymalizować warunki degradacji środków powierzchniowo czynnych i mogą być wykorzystywane w różnych zastosowaniach, w tym w oczyszczaniu ścieków przemysłowych i komunalnych. Jedną z zalet bioreaktorów jest to, że mogą skutecznie i ekonomicznie oczyszczać duże ilości ścieków [59,92-94,98].
- *Degradacja enzymatyczna* - to proces wykorzystujący enzymy do rozkładania środków powierzchniowo czynnych na prostsze, mniej szkodliwe związki. Enzymy, takie jak lipazy i proteazy, mogą być stosowane do degradacji określonych rodzajów

środków powierzchniowo czynnych. Degradacja enzymatyczna może być stosowana w połączeniu z innymi metodami w celu zwiększenia usuwania środka powierzchniowo czynnego. Jedną z zalet degradacji enzymatycznej jest to, że może być wysoce specyficzna i wydajna oraz może być stosowana do celowania w określone związki powierzchniowo czynne [103-105].

- *Bioaugmentacja* - polega na dodawaniu określonych mikroorganizmów do środowiska w celu zwiększenia biodegradacji środków powierzchniowo czynnych. Dodane mikroorganizmy można wybrać pod kątem ich zdolności do degradacji określonego środka powierzchniowo czynnego lub właściwego działania w określonych warunkach środowiskowych. Bioaugmentację można stosować w systemach naturalnych lub inżynierskich, tj.: bioreaktory lub systemy osadu czynnego. Jedną z zalet tego procesu jest to, że może ona zwiększyć szybkość i stopień degradacji surfaktantów, prowadząc do szybszego i pełniejszego usuwania ich ze środowiska [106-109].
- *Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe* - wykorzystują mikroorganizmy do wytwarzania energii elektrycznej, jednocześnie oczyszczając ścieki. Ogniwa działają poprzez wykorzystanie naturalnej zdolności mikroorganizmów do przenoszenia elektronów ze związków organicznych na elektrodę, wytwarzając prąd elektryczny. W procesie wytwarzania energii elektrycznej mikroorganizmy zużywają zawarte w ściekach związki organiczne, w tym surfaktanty przekształcają je w nieszkodliwe produkty uboczne. Jedną z zalet ogniw jest to, że mogą zapewnić zrównoważone źródło energii elektrycznej, jednocześnie oczyszczając ścieki, co czyni je potencjalnie opłacalną i przyjazną dla środowiska metodą usuwania środków powierzchniowo czynnych ze środowiska [110-114].
- *Mikroglony* - mogą być używane do usuwania środków powierzchniowo czynnych i innych zanieczyszczeń z wody poprzez wchłanianie ich przez ściany komórkowe. Mikroalgi można następnie zbierać i przetwarzać w celu ekstrakcji środków powierzchniowo czynnych, które można wykorzystać jako surowiec do innych produktów. Hodowlę mikroglonów można stosować w systemach naturalnych lub inżynierskich, tj.: otwarte stawy lub fotobioreaktory. Jedną z zalet uprawy mikroglonów jest to, że może ona stanowić źródło odnawialnej biomasy, jednocześnie usuwając zanieczyszczenia ze środowiska [115-119].

- *Kompostowanie* - to proces, w którym mikroorganizmy rozkładają materiał organiczny, w tym środki powierzchniowo czynne na bogate w składniki odżywcze podłoże. Kompostowanie może być wykorzystywane do oczyszczania ścieków lub przetwarzania strumieni odpadów organicznych. Proces ten można prowadzić w systemach naturalnych lub inżynierskich, tj.: przyrody lub kompostowniki pokładowe. Jedną z zalet kompostowania jest to, że może zmniejszyć objętość i wagę odpadów organicznych, jednocześnie wytwarzając użyteczny produkt [93,94,120-123].

Biologiczne metody usuwania są przyjazne dla środowiska, ale niestety skuteczne tylko dla niskich poziomów stężeń związków powierzchniowo czynnych. Niekiedy konieczne jest połączenie różnych metod, aby skutecznie usuwać surfaktanty ze środowiska wodnego.

6.2. Niebiologiczne

Niebiologiczne metody usuwania środków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego opierają się na zasadach fizycznych lub chemicznych, które umożliwiają oddzielenie tych środków od wody. Wybór metody będzie zależał od czynników takich jak: rodzaj i stężenie środków powierzchniowo czynnych oraz ilość ścieków [94].

Istnieje kilka niebiologicznych metod usuwania surfaktantów ze środowiska wodnego:

- *Wytrącanie chemiczne* - polega na dodaniu do wody odczynnika chemicznego w celu utworzenia nierozpuszczalnego związku ze środkiem powierzchniowo czynnym. Powstały osad można następnie oddzielić od wody przez sedymentację lub filtrację. Chemikalia powszechnie stosowane do wytrącania obejmują sole metali, tj.: siarczan glinu i chlorek żelaza. Jedną z zalet wytrącania chemicznego jest to, że może być stosunkowo tania i prostą metodą usuwania środków powierzchniowo czynnych. Może jednak wytwarzać duże ilości osadu, który należy odpowiednio usunąć [124].
- *Adsorpcja* - to proces polegający na usuwaniu środków powierzchniowo czynnych z wody przy zastosowaniu odpowiednich adsorbentów. Adsorpcję można przeprowadzić za pomocą węgla aktywnego, zeolitów lub innych materiałów o dużej powierzchni. Środki powierzchniowo czynne są przyciągane do powierzchni materiału adsorbującego i tam zatrzymywane, co umożliwia zebranie oczyszczonej wody. Jedną z zalet adsorpcji jest to, że może być skuteczna w usuwaniu środków

powierzchniowo czynnych nawet przy niskich stężeniach, jednak adsorbent może ulec nasyceniu i wymagać częstej wymiany lub regeneracji [63,65,83,89,125-133].

- *Filtracja membranowa* - polega na przepuszczaniu wody przez membranę, która oddziela środki powierzchniowo czynne od wody na podstawie ich wielkości lub ładunku. Przykłady metod filtracji membranowej obejmują odwróconą osmozę, nanofiltrację i ultrafiltrację. Jedną z zalet filtracji membranowej jest to, że może usuwać środki powierzchniowo czynne i inne zanieczyszczenia z dużą precyzją i wydajnością. Jednak jest to metoda stosunkowo droga i energochłonna, gdyż membrany wymagają częstego czyszczenia lub wymiany [133-139].
- *Utlenianie* - polega na dodaniu do wody środka utleniającego, który reaguje z surfaktantem, rozkładając go na prostsze, mniej szkodliwe związki. Typowe utleniacze obejmują ozon, nadtlenek wodoru i chlor. Jedną z zalet utleniania jest to, że może być szybką i skuteczną metodą usuwania środków powierzchniowo czynnych. Jednak może to być kosztowne i zdarza się jednak wytwarzanie szkodliwych produkty uboczne [138,140-144].
- *Obróbka elektrochemiczna* - polega na zastosowaniu prądu elektrycznego do wody w celu rozbicia środków powierzchniowo czynnych na prostsze, mniej szkodliwe związki. Osiąga się to za pomocą technologii, tj.: elektrokoagulacja lub elektROUTLENIANIE. Jedną z zalet obróbki elektrochemicznej jest to, że usuwa skutecznie środki powierzchniowo czynne i inne zanieczyszczenia z dużą wydajnością. Metoda ta może być stosunkowo droga, gdyż wymaga dużych ilości drogiej energii elektrycznej oraz wykwalifikowanych operatorów do obsługi i konserwacji sprzętu [80, 145-149].
- *Koagulacja i flokulacja* - są to metody powszechnie stosowane w stacjach uzdatniania wody w celu usunięcia zawieszonych cząstek i materii organicznej z wody. Proces polega na dodaniu do wody chemicznego koagulantu lub flokulantu w celu utworzenia większych cząstek, które można łatwo usunąć przez sedymentację lub filtrację. Koagulacja i flokulacja mogą być skuteczne w usuwaniu środków powierzchniowo czynnych i innych zanieczyszczeń ze ścieków, ale mogą nie być w stanie usunąć wszystkich rodzajów surfaktantów, zwłaszcza tych o wysokiej rozpuszczalności lub niskiej masie cząsteczkowej. Ponadto koagulacja i flokulacja mogą wytwarzać duże ilości osadu, który należy odpowiednio zutylizować [150-152].

- *Wymiana jonowa* - to proces polegający na wymianie jonów w wodzie na żywicy lub innym materiale wymiennym. Może on skutecznie usuwać z wody środki powierzchniowo czynne i inne zanieczyszczenia, zwłaszcza te o dużej sile jonowej lub wysokim powinowactwie do materiału wymieniającego. Wymiana jonowa może stanowić wysoce skuteczną metodę usuwania środków powierzchniowo czynnych ze ścieków, jednocześnie jest stosunkowo kosztowna i wymaga częstej regeneracji lub wymiany materiału jonowymiennego. Ponadto wymiana jonowa nie zawsze jest w stanie usunąć wszystkie rodzaje środków powierzchniowo czynnych, zwłaszcza tych o niskiej sile jonowej lub niskim powinowactwie do materiału wymieniającego [153-155].
- *Ekstrakcja rozpuszczalnikiem* - obejmuje dodanie rozpuszczalnika do wody w celu rozpuszczenia środków powierzchniowo czynnych, a następnie oddzielenie ich od wody poprzez ekstrakcję rozpuszczalnika. Proces ten może być skuteczny w usuwaniu środków powierzchniowo czynnych z wody, zwłaszcza tych o wysokiej rozpuszczalności lub niskiej masie cząsteczkowej. Metoda ta może być stosunkowo kosztowna, a stosowanie rozpuszczalników może stwarzać zagrożenie dla środowiska, jeśli obchodzi się z nimi niewłaściwie. Ponadto ekstrakcja rozpuszczalnikiem nie zawsze jest w stanie usunąć wszystkich rodzajów środków powierzchniowo czynnych, zwłaszcza tych, które są silnie adsorbowane na cząstkach lub innych materiałach w wodzie [156-160].
- *Biologiczny węgiel aktywny* - polega na użyciu złoża węgla aktywnego, który został zaszczerpiony mikroorganizmami w celu usunięcia środków powierzchniowo czynnych i innych zanieczyszczeń z wody. Mikroorganizmy rozkładają surfaktanty na prostsze związki, które mogą być absorbowane przez węgiel aktywny. Biologiczny węgiel aktywny może być wysoce skuteczną metodą usuwania środków powierzchniowo czynnych i innych zanieczyszczeń ze ścieków, zwłaszcza tych, które ulegają biodegradacji. Jednak proces ten nie zawsze jest w stanie usunąć wszystkich surfaktantów, zwłaszcza tych, które nie ulegają biodegradacji lub które występują w wysokich stężeniach. Ponadto metoda ta wymaga starannej kontroli populacji drobnoustrojów w celu utrzymania skuteczności i może wymagać okresowej wymiany węgla aktywnego [161-163].

Każda z tych metod ma swoje zalety i wady, a wybór metody będzie zależał od wielu czynników. W celu skutecznego usunięcia środków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego może okazać się konieczne połączenie kilku metod.

7. Fotodegradacja

Fotodegradacja to proces, w którym substancja lub materiał ulega rozkładowi lub zniszczeniu pod wpływem światła. Może to nastąpić poprzez różne mechanizmy, w tym bezpośrednią absorpcję energii świetlnej, utlenianie i reakcje fotochemiczne. W niektórych przypadkach fotodegradacja może prowadzić do zmian właściwości chemicznych lub fizycznych materiału, tj.: odbarwienie, pogorszenie właściwości mechanicznych czy powstawianie szkodliwych produktów ubocznych [164,165].

Stopień i szybkość fotodegradacji może zależeć od wielu czynników, w tym od intensywności i długości fali światła, składu chemicznego materiału/substancji oraz warunków środowiskowych takich jak: temperatura czy wilgotność. Jednym z najczęstszych przykładów fotodegradacji jest blaknięcie kolorów tkanin i materiałów drukowanych wystawionych na działanie promieni słonecznych. Wynika to z rozpadu wiązań chemicznych, które nadają materiałowi kolor, co może prowadzić do utraty jaskrawości i ostatecznie do całkowitego odbarwienia. Proces ten może zostać przyspieszony przez światło o dużej intensywności, wysokie temperatury i wysoką wilgotność, a także narażenie na niektóre chemikalia lub zanieczyszczenia. Innym przykładem fotodegradacji jest rozkład tworzyw sztucznych i innych polimerów wystawionych na działanie promieni UV, co może prowadzić do odbarwień, pęknięć i degradacji właściwości mechanicznych. Stanowi to poważny problem w zastosowaniach zewnętrznych, gdzie tworzywa sztuczne są wystawione na działanie promieni słonecznych i warunków atmosferycznych przez długi czas [165,166]. W niektórych przypadkach fotodegradację można celowo wykorzystać do modyfikacji właściwości materiałów do określonych zastosowań. Na przykład niektóre polimery mogą być usieciowane przez wystawienie na działanie światła UV, co może zwiększyć ich wytrzymałość i trwałość. W innych przypadkach fotodegradacja może być szkodliwa, gdyż prowadzi do powstawania toksycznych produktów ubocznych lub uwalniania szkodliwych substancji chemicznych do środowiska. Dokładne mechanizmy fotodegradacji mogą się różnić w zależności od rodzaju materiału, długości fali światła i warunków środowiskowych.

Fotodegradacja rozpoczyna się od absorpcji energii świetlnej przez materiał wystawiony na działanie światła. Pochłonięta energia może wzbudzać elektrony w materiale, prowadząc do zmian w strukturze i właściwościach cząsteczkowych, kiedy energia świetlna jest absorbowana przez materiał, wówczas dochodzi do powstawania wolnych rodników, które są wysoce reaktywnymi cząsteczkami z niesparowanymi elektronami. Te wolne rodniki mogą inicjować reakcje chemiczne, mogące prowadzić w konsekwencji do degradacji materiału. Fotodegradacja obejmuje proces utleniania, w którym materiał reaguje z tlenem w powietrzu. Powstające w ten sposób

reaktywne formy tlenu, czyli nadtlenek wodoru i rodniki ponadtlenkowe, mogą powodować uszkodzenia materiału. Następnie zachodzą reakcje fotochemiczne, czyli reakcje chemiczne inicjowane przez absorpcję światła. Reakcje te mogą prowadzić do powstania nowych związków lub rozpadu istniejących. Na koniec absorpcja energii świetlnej może prowadzić do zmian w strukturze molekularnej materiału, takich jak: zrywanie wiązań chemicznych lub tworzenie nowych. Zmiany te zmieniają właściwości materiału i ostatecznie doprowadzają do jego degradacji [167,168,169].

7.1. Promieniowanie UV

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) jest rodzajem promieniowania elektromagnetycznego, które ma krótszą długość fali i wyższą energię niż światło widzialne. Promieniowanie UV jest naturalnie obecne w świetle słonecznym, ale może być również wytwarzane sztucznie przez niektóre rodzaje lamp i inne źródła. Dzieli się ono na trzy kategorie w zależności od długości fali: UVA, UVB i UVC [170,171].

Promieniowanie UVA (315÷380 nm) ma najdłuższą długość fali i jest najmniej szkodliwe, z całego spektrum ultrafioletu tego promieniowania dociera do Ziemi najwięcej, bo aż 95%, podczas gdy promieniowanie UVC (100÷280 nm) ma najkrótszą długość fali i jest najbardziej szkodliwe. Jednak większość promieniowania UVC jest pochłaniana przez warstwę ozonową Ziemi i nie dociera do powierzchni. Promieniowanie UV ma zarówno korzystny, jak i szkodliwy wpływ na organizmy żywe. Z jednej strony promieniowanie UV jest niezbędne do produkcji witaminy D u ludzi i zwierząt oraz jest stosowane w medycynie do leczenia niektórych chorób i zaburzeń skóry. Z drugiej strony nadmierna ekspozycja na promieniowanie UV może być szkodliwa dla organizmów żywych. Promieniowanie UV może powodować uszkodzenia DNA i innych składników komórkowych, prowadząc do mutacji, śmierci komórek i zwiększonego ryzyka zachorowania na raka. U ludzi nadmierna ekspozycja na promieniowanie UV może również powodować uszkodzenia skóry, przedwczesne starzenie się i zwiększone ryzyko raka skóry.

Wpływ promieniowania UV na materiały może być również znaczący, bowiem może powodować odbarwienia, pogorszenie właściwości mechanicznych i inne rodzaje uszkodzeń materiałów, takich jak: tworzywa sztuczne, tekstylia i farby. Może to stanowić poważny problem w zastosowaniach zewnętrznych, gdzie materiały są wystawione na działanie promieni słonecznych i warunków atmosferycznych przez długi czas.

Zrozumienie skutków promieniowania UV może pomóc w opracowaniu strategii minimalizowania jego szkodliwych skutków oraz wykorzystania jego korzystnych skutków w bezpieczny i kontrolowany sposób [170-174].



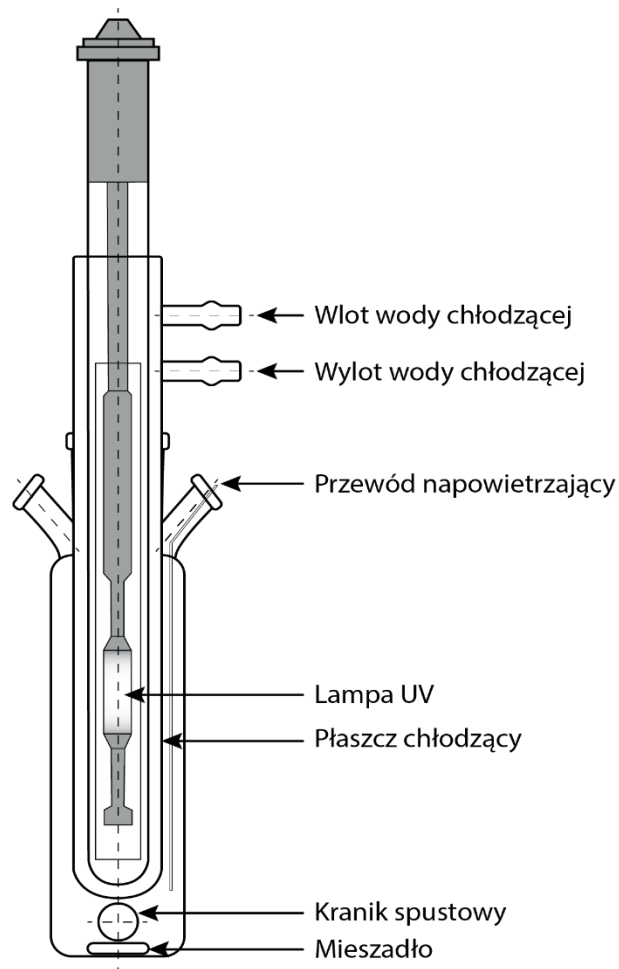
Rysunek 24. Zakres promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie ultrafioletowe jest powszechnie stosowane w eksperymentach fotodegradacji do badania wpływu światła na materiały. Promieniowanie to jest szczególnie skuteczne w wywoływaniu fotodegradacji, ponieważ ma wyższą energię niż światło widzialne, a zatem może powodować bardziej znaczące zmiany w strukturze molekularnej i właściwościach materiałów. W eksperymentach z fotodegradacją można zastosować kilka typów lamp, w zależności od konkretnych wymagań eksperymentu [175-178].

Popularne typy lamp stosowanych w fotodegradacji:

- *Ksenonowe lampy łukowe* - emitują szerokie spektrum światła, w tym promieniowanie UV, widzialne i podczerwone,
- *Lampy fluorescencyjne* - są powszechnie stosowane w testach ekspozycji na zewnątrz, ponieważ emitują widmo światła, które bardzo przypomina naturalne światło słoneczne,
- *Lampy rtęciowe* - emitują promieniowanie UV i są powszechnie stosowane w eksperymentach fotodegradacji, które wymagają określonej długości fali promieniowania UV,
- *Lampy metalohalogenkowe* - emitują szerokie spektrum światła, w tym promieniowanie UV i widzialne.

Wybór lampy będzie zależał od konkretnych wymagań eksperymentu, w tym rodzaju badanego materiału, wymaganej długości fali i natężenia światła oraz czasu trwania eksperymentu [179,180].



Rysunek 25. Schemat budowy lampy UV-Vis

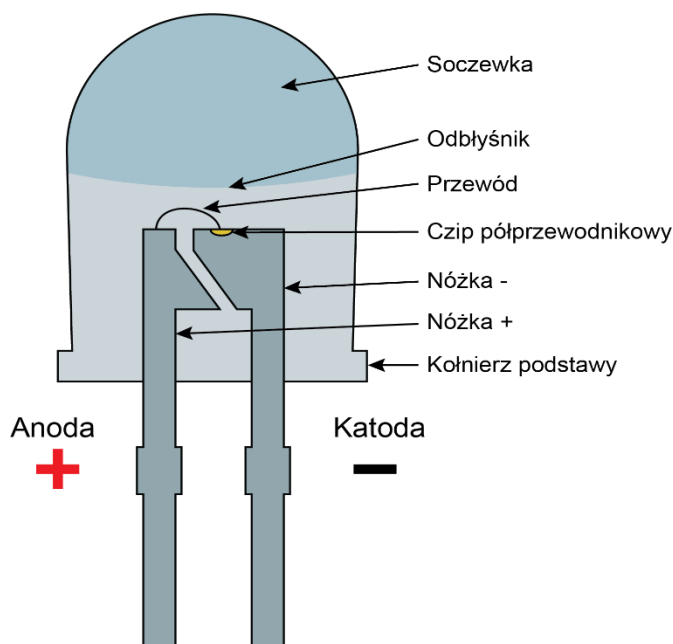
7.2. Diody LED jako źródło promieniowania optycznego

Diody LED, które są urządzeniami elektronicznymi przekształcającymi energię elektryczną w energię świetlną. Stają się one coraz bardziej popularne jako źródło oświetlenia ze względu na ich efektywność energetyczną, długą żywotność i niską emisję ciepła [181,182].

Promieniowanie optyczne emitowane przez diody LED może być wytwarzane w zakresie długości fal, od ultrafioletu (UV) do podczerwieni (IR) w obszarach widma elektromagnetycznego. Konkretna długość fali promieniowania będzie zależała od rodzaju zastosowanej diody LED i zamierzonego zastosowania. Na przykład diody LED emitujące światło niebieskie lub fioletowe są powszechnie stosowane w oświetleniu, a diody LED emitujące promieniowanie UV są stosowane w zastosowaniach sterylizacyjnych i dezynfekcyjnych [182,183].

Wykorzystanie diod LED jest uznawane przez wiele środowisk naukowych za kamień milowy w procesach fotodegradacji i fotokatalitycznej degradacji związków szkodliwych dla środowiska [182]. W porównaniu do tradycyjnych źródeł promieniowania, stosowanych

w procesach fotokatalizy, diody LED wyróżniają się efektywnością energetyczną. Mianowicie przekształcają znaczną część energii elektrycznej w promieniowanie UV, minimalizując straty energii. Ta efektywność nie tylko redukuje koszty eksploatacji, przez co również wpisuje się w trend zrównoważonego rozwoju i opracowania procesów przyjaznych dla środowiska. Kolejną zaletą diod LED jest fakt, że mogą być precyzyjnie zaprojektowane do emisji konkretnej długości fali UV, takiej jak UVA (315-400 nm) lub UVB (280-315 nm). LED-y mogą być dostosowane do emisji światła UV w wąskim pasmie, zwiększając selektywność dla konkretnych związków docelowych. To wąskie pasmo zapewnia efektywne aktywowanie katalizatorów wrażliwych na UV i optymalizuje degradację szkodliwych związków, jednocześnie minimalizując wpływ na substancje nienależące do grupy docelowej. Kolejną, niepodważalną zaletą diod LED jest długa żywotność w porównaniu do konwencjonalnych lamp UV. Mogą działać przez tysiące godzin, zapewniając wysoką wydajność przez długi okres. Ta cecha sprawia, że LED-y są bardziej niezawodne i ekonomiczne w przypadku przemysłowych zastosowań UV w procesach fotokatalizy czy fotodegradacji. LED-y emitują znikome ilości ciepła w porównaniu do tradycyjnych lamp UV, zmniejszając ryzyko uszkodzenia termicznego lub niepożądanych reakcji ubocznych. Warto zauważyć, że diody LED są również wolne od substancji niebezpiecznych, takich jak rtęć, co czyni je bezpieczniejszymi w użyciu i bardziej przyjaznymi dla środowiska.



Rysunek 26. Schemat budowy diody LED

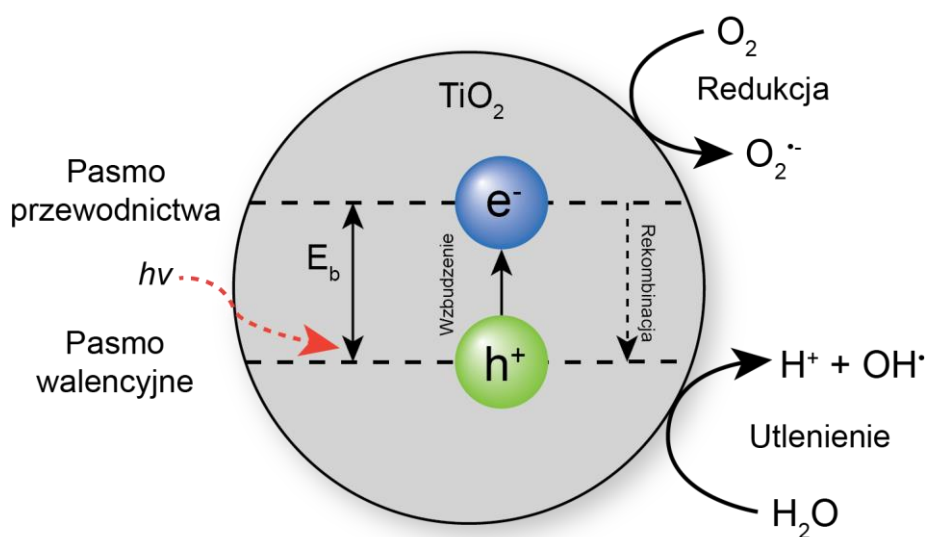
7.3. Fotokataliza

Fotokataliza to obiecująca technologia, którą można wykorzystać do oczyszczania zanieczyszczonego powietrza i wody, produkcji paliwa wodorowego z wody a nawet rozkładania zanieczyszczeń organicznych. Uznawana jest za zieloną i zrównoważoną technologię, która może zrewolucjonizować różne branże, takie jak energetyka, środowisko i opieka zdrowotna [177,178].

Proces fotokatalityczny to reakcja chemiczna, która jest wyzwalana przez absorpcję światła przez fotokatalizator, który jest materiałem sprzyjającym reakcji chemicznej bez zużywania się w procesie. Innymi słowy, jest to proces, w którym energia świetlna jest wykorzystywana do aktywacji katalizatora w celu przyspieszenia reakcji chemicznej [184,185].

Proces fotokatalityczny można podzielić na kilka etapów:

- *Absorpcja światła* - proces fotokatalityczny rozpoczyna się od absorpcji światła przez fotokatalizator. Fotony w świetle są pochłaniane przez fotokatalizator, który wzbudza elektrony w materiale i przenosi je na wyższy poziom energetyczny.
- *Generowanie par elektron-dziura* - wzbudzone elektrony przechodzą do pasma przewodnictwa, a dziury do pasma walencyjnego.
- *Separacja ładunku* - pary elektron-dziura wygenerowane w poprzednim kroku mogą uczestniczyć w reakcjach redoks. Jednak pary te mają tendencję do szybkiej rekombinacji, co zmniejsza wydajność procesu fotokatalitycznego, aby temu zapobiec, fotokatalizator jest tak zaprojektowany, że elektrony i dziury mają różne poziomy energii, co skutkuje ich separacją.
- *Reakcje redoks* - oddzielone elektrony i dziury mogą uczestniczyć w reakcjach redoks z innymi formami obecnymi w środowisku reakcji, takimi jak cząsteczki wody, cząsteczki tlenu lub zanieczyszczenia organiczne. Co oznacza, że w przypadku rozszczepiania wody dziury mogą utleniać wodę w celu wytworzenia gazowego tlenu, podczas gdy elektrony mogą redukować protony w celu wytworzenia gazowego wodoru.
- *Tworzenie rodników* - reakcje redoks generują wysoce reaktywne rodniki, takie jak rodniki hydroksylowe, rodniki ponadtlenkowe i nadtlenuk wodoru, które mogą reagować z innymi zanieczyszczeniami i degradować je.
- *Koniec reakcji* - reakcja fotokatalityczna trwa do momentu zużycia wszystkich reagentów lub do zmiany lub zatrzymania warunków reakcji. Produkty końcowe są zwykle nietoksyczne i nieszkodliwe, a fotokatalizator można ponownie wykorzystać do kolejnych reakcji [186-189].



Rysunek 27. Schematycznie przedstawiony mechanizm fotokatalizy

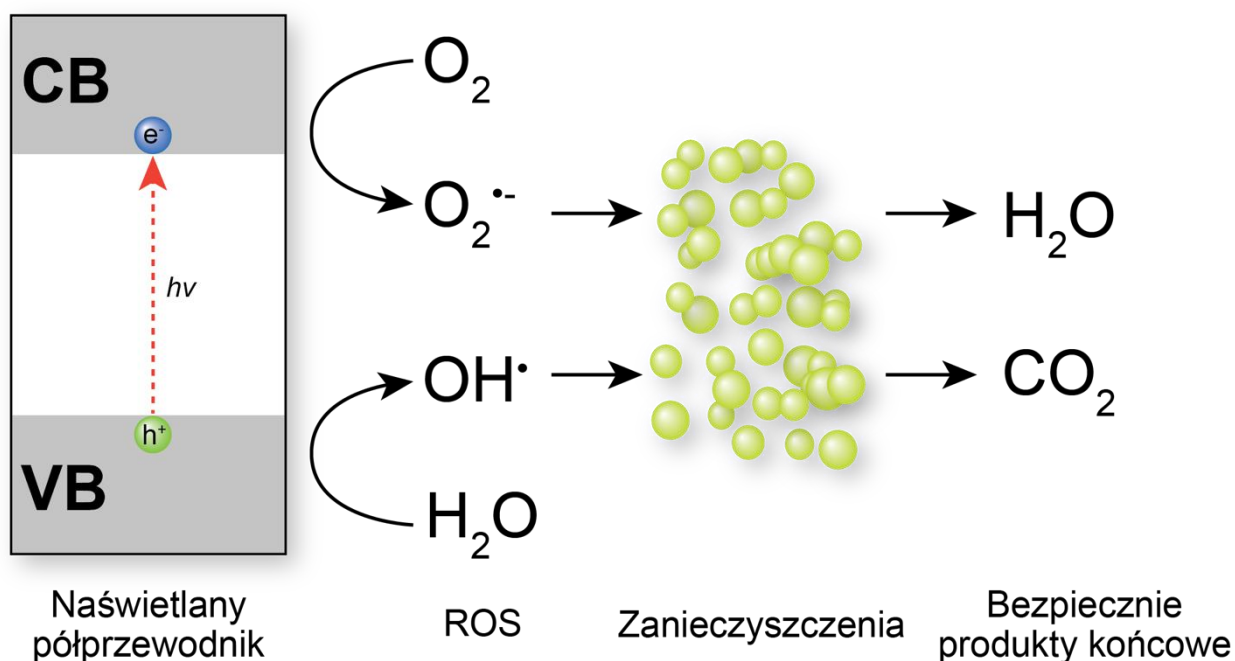
Proces fotokatalityczny jest złożonym łańcuchem zdarzeń obejmującym absorpcję światła, separację ładunków, reakcje redoks, tworzenie rodników i rekombinację. Wydajność procesu zależy od różnych czynników, takich jak: rodzaj fotokatalizatora, długość fali i natężenie światła, stężenie i rodzaj zanieczyszczeń oraz warunki reakcji [190-193].

Główne zastosowania fotokatalizy to:

- Fotokataliza może być stosowana do usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza. Na przykład może rozkładać zanieczyszczenia organiczne, tj.: barwniki, pestycydy i farmaceutyki, na nieszkodliwe produkty. Może również utleniać tlenki azotu i lotne związki organiczne w powietrzu.
- Dzięki fotokatalizie można rozszczepiać wodę na wodór i tlen, wykorzystując światło słoneczne, jako źródło energii, może to zapewnić czyste i zrównoważone źródło paliwa wodorowego.
- Powłoki fotokatalityczne można nakładać na powierzchnie, takie jak szkło i beton, aby uczynić je samooczyszczającymi. Mogą one rozkładać materię organiczną (brud i bakterie) pod wpływem światła słonecznego, co prowadzi do czystszej i zdrowszego środowiska.
- Powłoki fotokatalityczne mogą być również stosowane do przedłużania okresu przydatności do spożycia żywności poprzez ograniczenie wzrostu bakterii i grzybów na powierzchni żywności.
- Fotokataliza może być stosowana do dezynfekcji sprzętu i powierzchni medycznych, a także do zabijania patogenów w powietrzu i wodzie.

- Fotokataliza może być wykorzystywana do magazynowania energii słonecznej w wiązaniach chemicznych, w postaci paliwa wodorowego lub innych bogatych w energię związków [194-200].

Podsumowując, fotokataliza to proces, w którym energia świetlna jest wykorzystywana do aktywacji katalizatora, generowania par elektron-dziura i ułatwienia reakcji redoks, które prowadzą do degradacji zanieczyszczeń lub wytwarzania użytecznych produktów.

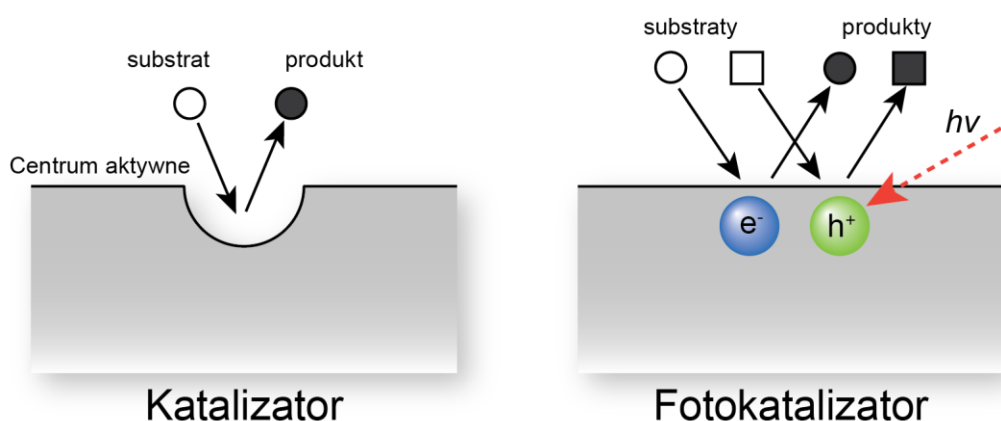


Rysunek 28. Schemat procesu fotokatalitycznego

7.4. Fotokatalizatory

Fotokatalizatory to związki chemiczne, które mogą pochłaniać energię świetlną i wykorzystywać ją do przyspieszania reakcji chemicznych. Fotokatalizator pochłaniając foton światła, wzbudza elektron z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB), pozostawiając dodatnio naładowaną dziurę w VB. Elektron i dziura mogą swobodnie poruszać się odpowiednio w CB i VB i mogą uczestniczyć w reakcjach redoks z zaadsorbowanymi związkami na powierzchni fotokatalizatora lub w roztworze [201-210].

Reakcje redoks, które zachodzą podczas fotokatalizy, obejmują przeniesienie elektronów i dziur między fotokatalizatorem a reagentami. Na przykład podczas rozkładu zanieczyszczeń organicznych dziury w VB mogą reagować z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody, tworząc rodniki hydroksylowe ($\bullet\text{OH}$), które mogą utleniać i rozkładać związki organiczne. Tymczasem elektrony w CB mogą redukować rozpuszczony tlen, tworząc rodniki nadtlenkowe ($\bullet\text{O}_2^-$), które mogą również przyczyniać się do degradacji zanieczyszczeń organicznych [211-218].



Rysunek 29. Schemat działania fotokatalizatora

Wydajność fotokatalizy zależy od kilku czynników, w tym właściwości fotokatalizatora (np. pasmo wzbronione, pole powierzchni, krystaliczność). Fotokatalizatory z wąskim pasmem wzbronionym są bardziej skuteczne w absorpcji światła widzialnego, podczas gdy fotokatalizatory o dużej powierzchni mogą zapewnić więcej miejsc reaktywnych dla adsorpcji i reakcji zanieczyszczeń. W celu zoptymalizowania działania fotokatalizatorów, często modyfikuje się ich właściwości za pomocą różnych metod, takich jak domieszkowanie innymi pierwiastkami, zmiana ich morfologii lub rozmiaru, bądź modyfikowanie ich powierzchni grupami funkcyjnymi. Jednym z wyzwań związanych ze stosowaniem fotokatalizatorów jest to, że można je łatwo dezaktywować poprzez gromadzenie się produktów reakcji lub innych zanieczyszczeń na ich powierzchni. W działaniach zaradczych naukowcy podejmują próby zwiększenia stabilności i aktywności fotokatalizatorów, poprzez zastosowanie kokatalizatorów, modyfikację powierzchni fotokatalizatora lub wykorzystanie projektów fotoreaktorów, które mogą zminimalizować gromadzenie się produktów reakcji [219-225].

Fotokatalizatory można podzielić na dwa typy: homogeniczne i heterogeniczne. Homogeniczne fotokatalizatory rozpuszczają się w roztworze reakcyjnym, natomiast heterogeniczne to zazwyczaj materiały stałe, stosowane w reakcjach, w których fotokatalizator można oddzielić od roztworu [226-228].

Katalizatory stosowane w fotokatalizie:

- *Dwutlenek tytanu* (TiO_2) - jest najczęściej stosowanym fotokatalizatorem ze względu na wysoką aktywność, niski koszt i stabilność chemiczną. Może być używany do różnych zastosowań, takich jak: oczyszczanie wody, kontrola zanieczyszczenia powietrza i samooczyszczanie powierzchni. Jednak pojawia się coraz więcej doniesień o jego genotoksyczności prowadząca do skutków rakotwórczych.

- *Tlenek cynku (ZnO)* - to kolejny popularny fotokatalizator, który jest powszechnie stosowany do oczyszczania powietrza i wody. Ma wysoką aktywność w widzialnym obszarze widma elektromagnetycznego i jest również znany ze swoich właściwości przeciwdrobnoustrojowych.
- *Siarczyk kadmu (CdS)* - jest fotokatalizatorem półprzewodnikowym, który ma wąskie pasmo wzbronione i może być używany do fotokatalitycznej produkcji wodoru, redukcji dwutlenku węgla i oczyszczania wody.
- *Trójtlenek wolframu (WO₃)* - jest fotokatalizatorem aktywowanym światłem widzialnym i może być różnorodnie używany, zarówno do rozszczepiania wody, wykrywania gazów i fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń.
- *Siarczyk cynku (ZnS)* - jest fotokatalizatorem półprzewodnikowym, który ma wysoką aktywność w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego i może być stosowany do fotokatalitycznej produkcji wodoru, rozszczepiania wody i degradacji zanieczyszczeń organicznych.
- Inne fotokatalizatory, które również są badane i stosowane, obejmują między innymi tlenek żelaza (Fe₂O₃), tytanian strontu (SrTiO₃) i Bi₂WO₆.

Wybór fotokatalizatora zależy od konkretnego zastosowania, a naukowcy nieustannie badają nowe materiały i poprawiają wydajność już istniejących. Potrzebne są jednak dalsze badania, aby zoptymalizować wydajność fotokatalizatorów oraz stworzyć opłacalne i skalowalne procesy ich zastosowania [229-239].

II. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Zakres pracy

Pracę badawczą zaplanowaną do realizacji w niniejszej rozprawie doktorskiej podzielono na pięć zadań:

Zadanie I. Fotodegradacja surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Celem zadania pierwszego było degradowanie różniących się budową niejonowych, kationowych i anionowych związków powierzchniowo czynnych o różnych stężeniach za pomocą promieniowania UV przy użyciu ZnO jako katalizatora. Następnym etapem było określenie efektywności fotokatalitycznej degradacji w zależności od rodzaju surfaktanta.

Zadanie II. Fotodegradacja niejonowych surfaktantów z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora oraz lampy UV-Vis

Najpopularniejszymi katalizatorami stosowanymi w fotokatalizie są TiO_2 oraz ZnO. Skupiono się na opracowaniu nowego katalizatora, który może być bardziej wydajny, tańszy i mniej toksyczny w porównaniu do tych najpopularniejszych.

Celem drugiego zadania było opracowanie katalizatora CuO-ZnO o trzech różnych udziałach komponentów. Po dokonaniu wyboru najlepszego stosunku składników, przystąpiono do degradacji wybranego niejonowego związku powierzchniowo czynnego, a następnie określono jego stopień degradacji.

Zadanie III. Fotodegradacja niejonowych surfaktantów z wykorzystaniem diod LED

Fotodegradacja z udziałem światła UV-Vis jest niezwykle wysokoenergetyczna, a co za tym idzie wysoko kosztowna. Celem trzeciego zadania było zmniejszenie kosztów i bardziej ekonomiczne usuwanie surfaktantów poprzez zastosowanie mniej energochłonnego źródła światła, jakim są diody LED.

Opracowano i skonstruowano nowe stanowiska badawcze do procesu fotodegradacji z wykorzystaniem diod LED o dwóch mocach: 1W i 5W. Następnie zoptymalizowano cały proces, pobrano próbki w celu oznaczenia zawartości niejonowego związku powierzchniowo czynnego.

Zadanie IV. Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji surfaktantów

Celem czwartego zadania było wyznaczenie/znalezienie odpowiednich i obliczenie modeli kinetycznych analizowanych przypadków fotodegradacji. Uwzględniono różne modele, porównano parametry kinetyczne oraz analizowano parametry postępu szybkości procesu fotodegradacji z zastosowanymi katalizatorami.

Zadanie V. Produkty rozkładu i ich toksyczność

Celem zadania piątego było dokonanie weryfikacji rzeczywistego wpływu procesu fotodegradacji na poziom toksyczności wybranych surfaktantów. W założeniu, fotodegradacja powinna redukować toksyczne działanie badanych związków, jednak w niektórych przypadkach proces rozkładu może prowadzić do powstania bardziej toksycznych pochodnych.

Pierwszym krokiem weryfikacji była identyfikacja produktów degradacji, w której jako technikę analityczną do oznaczania związków powstałych po procesie wykorzystano HPLC/MS.

Próbki po fotodegradacji poddano testom na fitotoksyczność.

2. Odczynniki i aparatura chemiczna

2.1. Związki oznaczane

Do przeprowadzenia zaplanowanych w ramach pracy badań wybrano 3 grupy surfaktantów: kationowe, niejonowe, anionowe (Tabela 1).

Tabela 1. Surfaktanty wykorzystane w badaniach

Nazwa	Skrót	Wzór
Surfaktanty kationowe		
Chlorek dioktylodimetyloamoniowy	DDAC	$C_{18}H_{40}N^+Cl^-$
Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy	CTAB	$C_{19}H_{42}N^+Br^-$
Chlorek benzalkoniowy	BAC	$C_{19}H_{34}N^+Cl^-$

Tabela 1. Ciąg dalszy

Surfaktanty anionowe		
Dodecylosiarczan sodu	SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$
Dodecylobenzenosulfonian sodu	SDBS	$C_{18}H_{29}SO_3Na$
Dioktylosulfobursztynian sodu	Manoxol OT	$C_{20}H_{39}SO_7Na$
Surfaktanty niejonowe		
Kopolimer blokowy tlenku propylenu (30 grup oksypropylenowych) i etylenu (27 grup oksyetylenowych)	Rokopol 30p27	$C_{130}H_{262}O_{51}$
Oksyetylenowany alkohol zawierający mieszaninę 12 węgli i 10 grup oksyetylenowych	$C_{12}E_{10}$	$C_{22}H_{66}O_{11}$
Oksyetylenowany alkilofenol posiadający około 9,5 grup oksyetylenowych	Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{9,5}$

2.2. Odczynniki chemiczne stosowane w procedurach analitycznych

- ❖ **Błękit metylenowy:** producent: Chempur.
- ❖ **Błękit disulfinowy:** producent: Chempur.
- ❖ **Etanol Hypergrade for LC-MS, 99,9%:** producent: Merck LiChrosolv.
- ❖ **Metanol Hypergrade for LC-MS $\geq 99,9\%$:** producent: Merck LiChrosolv.
- ❖ **Octan amonu HPLC, $\geq 99,0\%$:** producent: Fluka Analytical.
- ❖ **Chloroform cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Woda oczyszczona w procesie odwróconej osmozy a następnie poddana podwójnej destylacji w aparacie kwarcowym.**
- ❖ **Woda demineralizowana,**
- ❖ **Alkohol metylowy cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Lodowaty kwas octowy 99,5% cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Kwas azotowy(V) 63% cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Kwas chlorowodorowy cz.d.a.:** producent: Chempur.

- ❖ **Kwas siarkowy(VI) cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Tiomocznik cz.d.a.:** producent: Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH.
- ❖ **Chlorek baru cz.d.a.:** producent: Chempur.
- ❖ **Bezwodny fosfinian sodu (podfosforyn sodu) cz.d.a.:** producent: WarChem.
- ❖ **Jodek potasu cz.d.a.:** producent: ChemPoint Sp. Z.o.o.
- ❖ **Zasadowy azotan bizmutu(III) cz.d.a.:** producent: WarChem.
- ❖ **Octan sodu:** producent: Chempur.
- ❖ **Dwuwodny octan cynku:** producent: Sigma-Aldrich.
- ❖ **Octan miedzi:** producent: Sigma-Aldrich.
- ❖ **Odczynnik rozpuszczająco-kompleksujący (15% roztwór tiomocznika w 1 M HNO₃).**
- ❖ **Zmodyfikowany odczynnik Dragendorffa.**
- ❖ **Niejonowe związki powierzchniowo czynne:** C₁₂E₁₀; producent: Sigma-Aldrich, Triton X-100; producent: Sigma-Aldrich, Rokopol 30p27; producent: PCC Exol.
- ❖ **Anionowe związki powierzchniowo czynne:** SDS; producent: Sigma; SDBS; producent: Sigma-Aldrich, Manoxol OT; producent: Sigma-Aldrich.
- ❖ **Kationowe związki powierzchniowo czynne:** DDAC; producent: Sigma-Aldrich, CTAB; producent: Sigma-Aldrich, BAC; producent: Sigma-Aldrich.
- ❖ **Katalizatory:** ZnO; CuO; CuO-ZnO (1:1 cz. Wag.); CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.); CuO-ZnO (1:4 cz. Wag.).

2.3. Aparatura badawcza

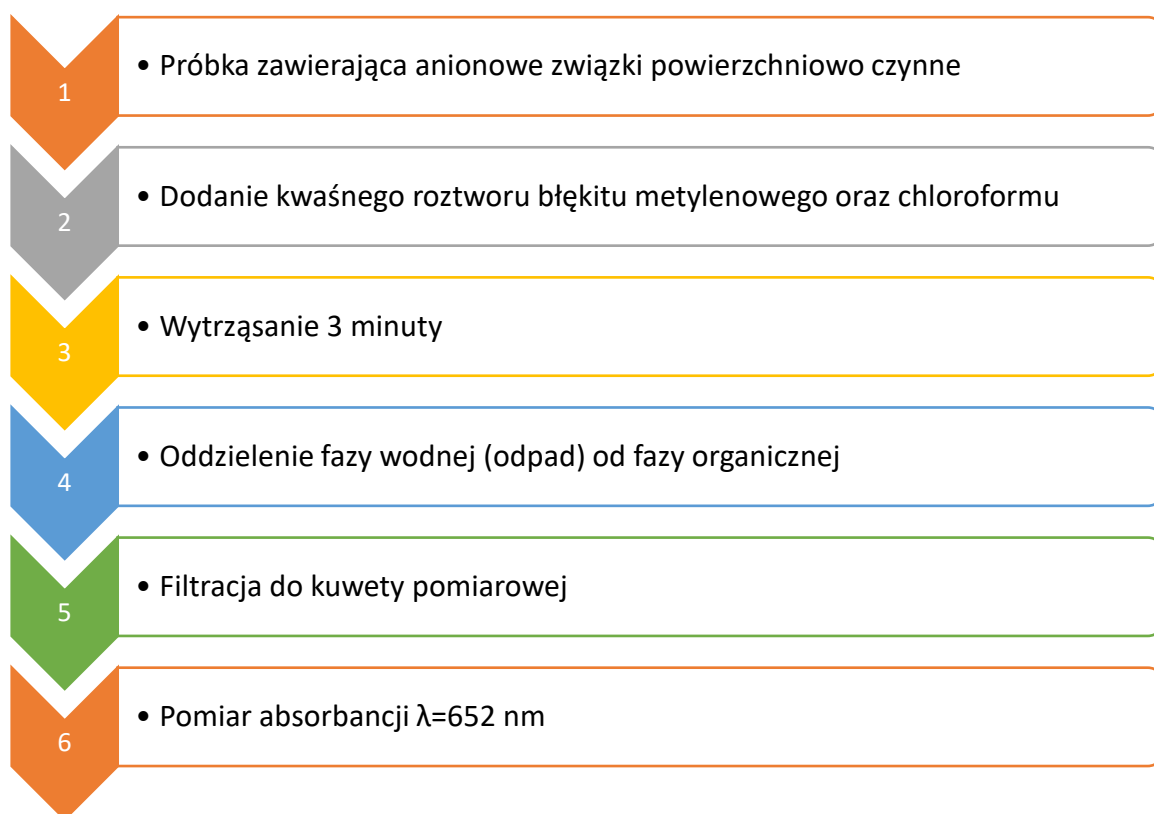
- ❖ **Wirówka laboratoryjna MPW – 352:** producent: MPW Al. Instruments; maksymalna prędkość obrotowa: 15000/1 *min*; pojemność maksymalna: 12 x 8 mL.
- ❖ **Mieszadło magnetyczne:** producent: IKA topolino; moc: 0,8 W; zakres prędkości obrotów: 500 ÷ 1800 /1 *min*.
- ❖ **Waga precyzyjna Radwag WTB 200:** producent: Radwag; obciążenie maksymalne: 200 g; dokładność odczytu: 0,001 g.
- ❖ **Waga analityczna Radwag AS 220.R2.:** producent: Radwag; obciążenie maksymalne: 220 g; obciążenie minimalne: 0,01 g; dokładność odczytu: 0,0001 g.
- ❖ **Demineralizator wody IWA 3 roso:** producent: Watek; wydajność: 3 ÷ 5 l h; opór elektryczny demineralizowanej wody: 15 ÷ 18,2 mΩ.

- ❖ **Spektrofotometr UV/VIS V-350:** producent: Jasco; zakres pomiarowy: od 200 do 1100 nm.
- ❖ **Pipety automatyczne:** producent: Eppendorf Reference; stosowane zakresy objętości: 10 ÷ 100 μ l, 100 ÷ 1000 μ l, 1 ÷ 5 ml, 1 ÷ 10 ml.
- ❖ **Lampa UV-Vis Emita VP-60:** producent: Famed-1 Łódź; długość fali: 320 nm; moc światła: 120 W.
- ❖ **Dioda LED 275 nm:** producent: Kingbright; moc światła: 1 W; natężenie pracy: 0,15 A; zakres napięcia pracy: 5 ÷ 8 V; kąt świecenia: 100°.
- ❖ **Dioda LED 400 nm:** producent: Epileds; moc światła: 5 W; natężenie pracy: 0,7 A; zakres napięcia pracy: 6,8 ÷ 7,2 V; kąt świecenia: 120°.
- ❖ **Zasilacz: DF1730SB5A:** producent: Puctec; maksymalne generowane napięcie prądu: 30 V; maksymalne generowane natężenie prądu: 5 A.
- ❖ **Zasilacz: KA3005P:** producent: Korad; maksymalne generowane napięcie prądu: 30 V; maksymalne generowane natężenie prądu: 5 A.
- ❖ **Piec P320 MB1:** producent: Nabertherm GmbH; temperatura maksymalna: 1200°C.
- ❖ **Chromatograf Cieczowy UltiMate 3000:** producent: Dionex.
- ❖ **Spektrometr mas API 4000 QTRAP:** producent: Applied Biosystems/MSD Sciex.

2.4. Zastosowane metody oznaczania surfaktantów

2.4.1 Oznaczanie anionowych surfaktantów

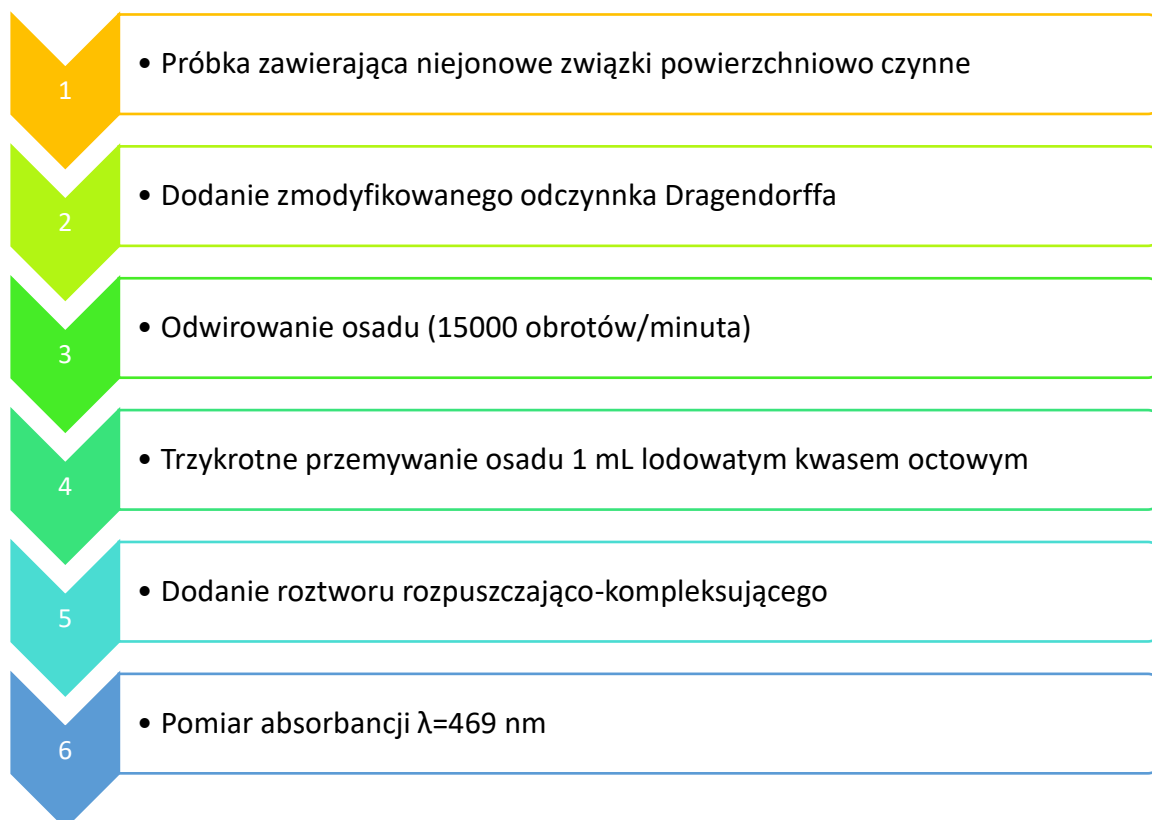
Oznaczanie anionowych związków powierzchniowo czynnych oparte jest na utworzeniu barwnej pary jonowej anionowego surfaktantu z błękitem metylenowym, którą następnie ekstrahuje się chloroformem. Metoda ta nazywana jest MBAS (*methylene blue active substances*). Procedura analityczna polega na umieszczeniu w rozdzielaczu o pojemności 100 mL odpowiednią ilość próbki zawierającej anionowe związki powierzchniowo czynne, następnie 45 mL wody destylowanej, 5 mL kwaśnego roztworu błękitu metylenowego i 10 mL chloroformu. Otrzymany układ wytrząsa się przez 3 minuty. Po tym czasie następuje rozdział faz, warstwę organiczną filtruje się na sączku bibułowym do kuwety szklanej. Następnie oznacza się absorbancję przy długości fali 652 nm względem chloroformu [7]. Precyzja oznaczeń metody RSD=4,5%, a granica oznaczalności GO=2,2 μ g w próbce.



Rysunek 30. Schemat oznaczania anionowych surfaktantów

2.4.2. Oznaczanie niejonowych surfaktantów

Oznaczanie niejonowych związków powierzchniowo czynnych oparte jest na wytrąceniu osadu oksyetylat-tetrajodobizmutan(III) baru. Metoda ta nazywana jest BiAS-tio (*bismuth active substances*) i polega na spektrofotometrycznym pomiarze kompleksu tiomocznika z bizmutem jako ekwiwalentnej ilości oznaczanego oksyetylatu. Procedura analityczna polega na wprowadzeniu wodnej próbki zawierającej odpowiednią ilość niejonowych związków powierzchniowo czynnych do próbki wirówkowej. Następnie do próbki dodaje się 1 mL zmodyfikowanego odczynnika Dragendorffa i umieszcza się ją w wirówce szybkoobrotowej na 5 minut. Po odwirowaniu osadu usuwa się nadmiar odczynnika strącającego, a powstały osad przemywa się trzykrotnie 1 mL lodowatym kwasem octowym, który ma na celu usunąć pozostałości odczynnika strącającego. Oczyszczony osad należy rozpuścić w 2 mL roztworu rozpuszczająco-kompleksującego (15% roztwór tiomocznika rozpuszczony w 1M HNO₃). Następnie rozpuszczony osad przenoszono do kuwety szklanej i mierzono absorbancję dla długości fali 469 nm względem wody demineralizowanej [7]. Precyzja oznaczeń metody RSD=2,45%, a granica oznaczalności GO=2 µg w próbce.

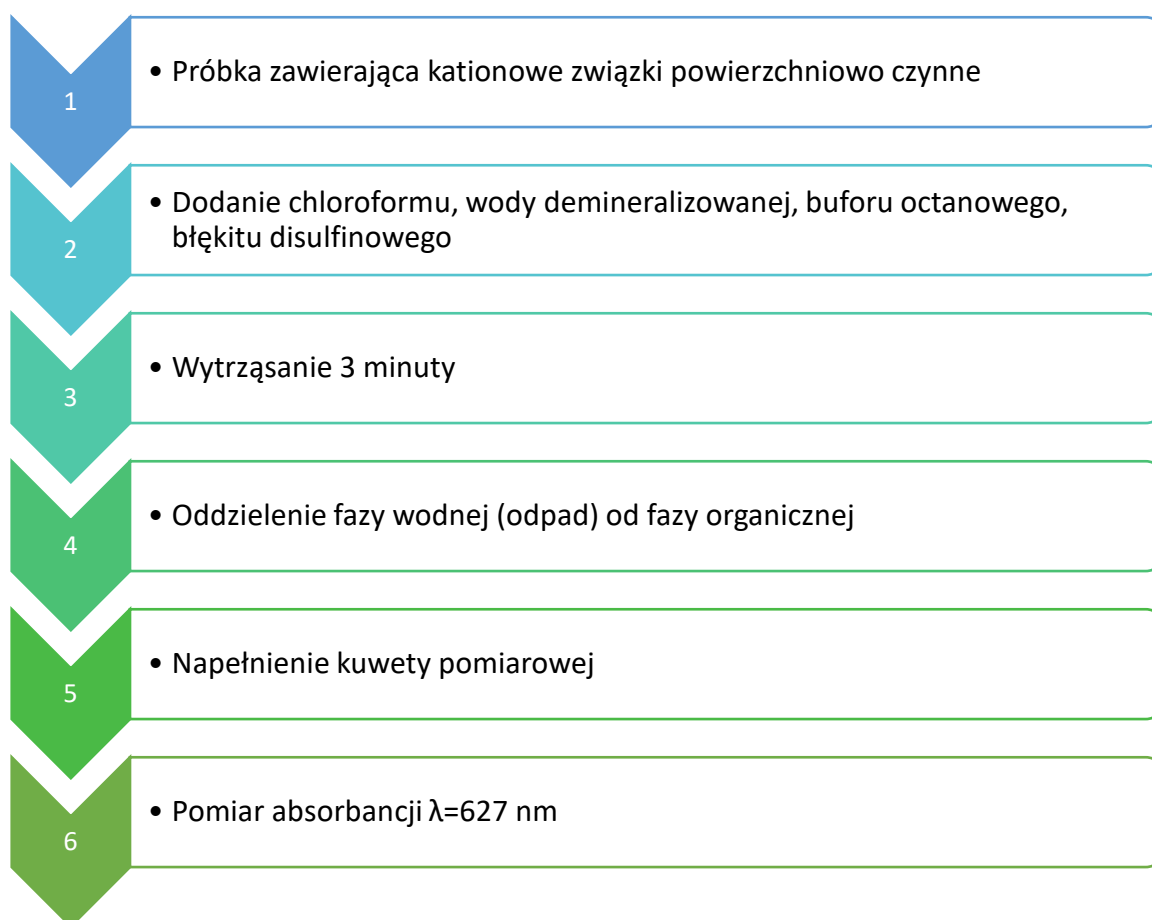


Rysunek 31. Schemat oznaczania niejonowych surfaktantów

2.4.3. Oznaczanie kationowych surfaktantów

Oznaczanie kationowych związków powierzchniowo czynnych oparte jest na utworzeniu barwnej pary jonowej kationowego surfaktantu z błękitem disulfinowym, którą następnie ekstrahuje się chloroformem. Metoda ta nazywana jest DBAS (*disulphine blue active substances*).

Procedura analityczna polega na umieszczeniu w rozdzielaczu o pojemności 100 mL odpowiednią ilość próbki zawierającej kationowe związki powierzchniowo czynne, następnie 2,5 mL buforu, 1 mL roztworu błękitu disulfinowego, 5 mL chloroformu. Następnie mieszaninę wytrząsa się przez 3 minuty, po tym czasie następuje rozdział faz. Warstwę organiczną przenoszono do kuwety szklanej i mierzono absorbancję dla długości fali 627 nm względem chloroformu [7]. Precyzja oznaczeń metody RSD=5,78%, a granica oznaczalności GO=3 μ g w próbce.



Rysunek 32. Schemat oznaczania kationowych surfaktanów

2.5. Przygotowanie odczynników i katalizatorów

2.5.1. Roztwór rozpuszczająco-kompleksujący

Aby przygotować roztwór 15% tiomocznika w 1M HNO₃ o objętości 500 mL, potrzebne są następujące odczynniki:

- 75 g tiomocznika,
- 34,5 mL 63% HNO₃,
- woda demineralizowana do objętości 500 mL.

W kolbie miarowej o pojemności 500 mL należy umieścić 250 mL H₂O. Następnie należy dodać 75 g tiomocznika i wymieszać używając mieszadła magnetycznego.

W zlewce o pojemności 100 mL należy nalać 50 mL H₂O i dodać 34,5 mL 63% HNO₃. Następnie tak rozcieńczony kwas azotowy należy przenieść do kolby zawierającej roztwór tiomocznika.

Następnie dolewamy wodę do kolby, tak aby objętość roztworu wynosiła 500 mL. Mieszymy całość, aż do całkowitego rozpuszczenia tiomocznika i uzyskania klarownego roztworu. Na koniec cały roztwór należy przesączyć przez filtr bibułowy.

2.5.2. Zmodyfikowany odczynnik Dragendorffa

Aby przygotować roztwór o objętości 1000 mL, będą potrzebne następujące składniki:

- 1,2 g zasadowego azotanu bizmutu(III),
- 150 mL lodowatego kwasu octowego 99,5%,
- 100 g chlorku baru,
- 50 g jodku potasu,
- 5 g bezwodnego fosforanu(I) sodu,
- woda demineralizowana do objętości 1000 mL.

W kolbie miarowej o pojemności 1000 mL umieszczamy 1,2 g zasadowego azotanu bizmutu(III). Następnie przygotowujemy zlewkę o pojemności 500 mL i umieszczamy w niej 300 mL wody demineralizowanej oraz 150 mL lodowatego kwasu octowego 99,5%. Zawartość zlewki przenosimy do kolby miarowej.

Kolejno dodajemy 100 g chlorku baru, 50 g jodku potasu oraz 5 g bezwodnego fosfonianu(I) sodu (podfosforyn sodu) NaH_2PO_2 do naczynia. Następnie kolbę uzupełniamy wodą demineralizowaną do oznaczonej kreski, osiągając objętość 1000 mL. Umieszczamy kolbę na mieszadle i mieszamy aż do uzyskania klarownego roztworu. Na zakończenie przesączamy odczynnik przez filtr bibułowy.

2.5.3. Katalizator ZnO

Przygotowanie ZnO zostało przeprowadzone zgodnie z wcześniej opublikowaną metodą przez Tian et al. [240], z niewielką modyfikacją.

Do tego celu, w tyglu umieszczono 25 g stałego 63ihydrate octanu cynku. Tygiel został umieszczony w piecu i poddany procesowi wygrzewania do temperatury 600°C, z szybkością ogrzewania wynoszącą 5°C/min, w atmosferze powietrza. W tym maksymalnym temperaturowym punkcie utrzymywano próbkę przez 120 minut. Następnie próbkę naturalnie schładzano do temperatury otoczenia i uzyskiwano 9 g białego osadu, który został użyty do dalszych badań.

Po przygotowaniu katalizatora ZnO przeprowadzono jego charakterystykę fizykochemiczną. Analizę XRD wykonano za pomocą dyfraktometru D8 Advance (*Bruker*, Niemcy) wyposażonego w tubę z promieniowaniem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Dyfraktogramy

zarejestrowano w zakresie kątowym 10-80° z krokiem skanowania ($\Delta 2\theta=0,05^\circ$). Średnią wielkość krystalitów obliczono za pomocą równania Scherrera (Równanie 1) za pomocą pełnej szerokości przy połowie maksymalnych (FWHM) wartości (101) linii szczytowej.

$$D = K\lambda/\beta(\cos \Theta)$$

Równanie 1. Równanie Scherrera

gdzie: D to średni rozmiar krystalitów, K to stała Scherrera, β to pełna szerokość w połowie maksimum (FWHM) linii dyfrakcji, Θ to kąt dyfrakcji, a λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego. Widma FT-IR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni z transformacją Fouriera VERTEX 70 (*BrukerOptik GmbH*, Niemcy). Spektrometr został wyposażony w wieloodbiciowe akcesorium ATR o zmiennym kącie poziomym (*Platinum ATR – BrukerOptik GmbH*, Niemcy). Przetwarzanie danych przeprowadzono za pomocą pakietu oprogramowania Opus 7.5 (*BrukerOptik GmbH*, Niemcy). Fotoelektrony rentgenowskiej spektroskopii (XPS) zostały zarejestrowane na Specs Spektrometr UHV (*SPECS*, Niemcy) z neutralizatorem ładunku. Pik C1s przy 284,8 eV wykorzystano jako odniesienie do skorygowania energii wiązania. Mikrostrukturę otrzymanego fotokatalizatora wizualizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego EVO40 (*Zeiss*). Przed badaniem próbki były napyłane złotem przez 45 s przy użyciu napyłacza Balzers PV205 P (*Zeiss*, Niemcy). Dodatkowo, aby uzyskać lepszy wgląd w cech nanostrukturalnych, otrzymany materiał analizowano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Jeol 1200 EX II (*TEM, Jeol, Peabody, MA, USA*). Parametry struktury porowatej syntetyzowanych nanocząstek ZnO określono za pomocą pomiarów izotermi adsorpcji/desorpcji N₂ w temperaturze -196°C przy użyciu analizatora fizysorpcji ASAP 2020 (*Micromeritics Instrument Co., Norcross, Kalifornia, USA*). Model Brunauer-Emmett-Teller (BET) posłużył do obliczenia powierzchni właściwej otrzymanego fotokatalizatora. Wielkość porów i całkowita objętość pory zostały obliczone metodą Barrett-Joyner-Halenda (BJH) z wykorzystaniem równania Halseya. Przed pomiarem próbkę odgazowywano w temperaturze 120°C przez 24 godziny.

2.5.4. Katalizatory CuO-ZnO

Przygotowanie katalizatorów CuO, ZnO oraz ich mieszanin CuO-ZnO o stosunkach masowych 1:1, 1:2 i 1:4 zostało przeprowadzone zgodnie z metodą opublikowaną przez Tian et al. [240] z niewielką modyfikacją.

Do tego celu, w tyglu umieszczono 25 g stałego prekursora, który składał się z octanu cynku dwuwodnego i octanu miedzi w odpowiednich stosunkach masowych. Tygiel został umieszczony w piecu i poddany procesowi prażenia, aż do osiągnięcia temperatury 600°C, przy szybkości ogrzewania urządzenia wynoszącej 5°C/min. Proces ten odbywał się w atmosferze powietrza, a tygiel pozostawiano w maksymalnej temperaturze przez 120 minut. Następnie próbkę naturalnie schładzano do temperatury otoczenia.

Końcowym etapem było rozdrobnienie uzyskanego materiału za pomocą młyna kulowego w celu uzyskania jednolitego materiału. W wyniku przeprowadzonej procedury zebrano około 9 g osadu, którego barwa zależała od składu spreparowanego fotokatalizatora, przechodząc od szarej do czarnej.

3. Fotodegradacja surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora oraz lampy UV-Vis – zadanie I

Po przygotowaniu katalizatora wykonano fotodegradację niejonowych związków powierzchniowo czynnych, którą przeprowadzono w reaktorze laboratoryjnym UV-RS2 (*Heraeus, Hanau*, Niemcy) wyposażonym w lampę rtęciową o średnim ciśnieniu o mocy 150 W jako źródło światła UV-Vis, otoczoną chłodzącą wodą osłoną kwarcową, w temperaturze pokojowej. W eksperymencie fotokatalizator ZnO (200 mg) dodano do 200 mL wybranego roztworu surfaktantu o początkowym stężeniu 10 mg/L. Stężenie katalizatora zostało eksperymentalnie dobrane jako najbardziej efektywne. Najpierw roztwór surfaktantu i fotokatalizatora mieszano za pomocą magnetycznego mieszadła R05 IKAMAG (*IKA Werke GmbH, Staufenim Breisgau*, Niemcy) bez dostępu światła przez 30 minut, aby osiągnąć równowagę adsorpcji/desorpcji przed naświetlaniem UV-Vis. Po osiągnięciu równowagi mierzono stężenie zaadsorbowanych środków powierzchniowo czynnych oraz włączono promieniowanie w celu rozpoczęcia reakcji fotokatalitycznej. W kolejnym kroku pobierano próbki (8 mL) z reaktora w określonych odstępach czasu (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 minut) i odwirowywano o prędkości 12 000 obr./min (MPW-352, MPW AL. Instruments, Warszawa, Polska), aby usunąć nanocząstki fotokatalizatora.

Kolejnym etapem był proces fotodegradacji surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych, który przeprowadzono w reaktorze laboratoryjnym UV-RS2 (*Heraeus*, Niemcy) wyposażonym w średniociśnieniową lampę rtęciową o mocy 150 W jako źródło światła UV-Vis, otoczonym chłodzącą wodą płaszczem kwarcowym, w temperaturze pokojowej. W eksperymencie fotokatalizator ZnO (700 mg) dodano do 700 mL wodnego roztworu wybranego

środka powierzchniowo czynnego w początkowych stężeniach 10 mg/L; 100 mg/L lub 1000 mg/L. Najpierw roztwór środka powierzchniowo czynnego i fotokatalizator mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego R05 IKAMAG (*IKA Werke GmbH*, Niemcy) bez dostępu światła przez 30 minut, aby osiągnąć równowagę adsorpcji/desorpcji przed napromieniowaniem UV-Vis. Po osiągnięciu stanu równowagi mierzono stężenie zaadsorbowanych środków powierzchniowo czynnych. Następnie włączono promieniowanie, aby zainicjować reakcję fotokatalityczną. W kolejnym etapie mieszaniny (8 mL) pobierano z reaktora w określonych odstępach czasu (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min) i odwirowywano (12 000 obr./min, MPW-352, MPW AL. Instruments, Polska) w celu usunięcia fotokatalizatora. W procesie tym założono doskonałe wymieszanie. Tym samym pobieranie próbek nie zmienia stężenia fotokatalizatora w układzie reakcyjnym. Następnie próbki poddawano oznaczeniu odpowiednią metodą (BiAS-tio, MBAS, DBAS) zgodnie z rodzajem związku powierzchniowo czynnego.

4. Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie II

Po przygotowaniu katalizatora CuO-ZnO o trzech różnych udziałach masowych poszczególnych komponentów i wyłoniono układ o najwyższej aktywności fotokatalitycznej.

Proces fotodegradacji przeprowadzono w reaktorze wyposażonym w średniociśnieniową lampę rtęciową o mocy 120 W (*Emita VP-60, Famed, Łódź, Polska*) jako źródło światła UV-Vis w temperaturze pokojowej. Ze względu na nagrzewanie się układu konieczne było zamontowanie dodatkowego wentylatora do jego schłodzenia.

W eksperymencie fotokatalizator (300 mg) dodano do 300 mL wodnego roztworu wybranego środka powierzchniowo czynnego w początkowych stężeniach 10 mg/L i 100 mg/L. Najpierw roztwór środka powierzchniowo czynnego i fotokatalizator mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego R05 IKAMAG (*IKA Werke GmbH*, Niemcy) bez dostępu światła przez 30 minut, aby osiągnąć równowagę adsorpcji/desorpcji przed napromieniowaniem UV-Vis. Po osiągnięciu stanu równowagi mierzono stężenie zaadsorbowanych środków powierzchniowo czynnych. Następnie włączono promieniowanie, aby zainicjować reakcję fotokatalityczną. W kolejnym etapie próbki (8 mL) pobierano z reaktora w odstępach (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min) i odwirowywano (12 000 obr./min, MPW-352, MPW AL. Instruments, Polska) w celu usunięcia fotokatalizatora. Następnie stężenie pozostałego surfaktantu oznaczano metodą BiAS-Tio. Dodatkowo, katalizator charakteryzujący się najwyższą aktywnością katalityczną poddano analizie fizykochemicznej z wykorzystaniem technik BET, XRD oraz HRTEM/FFT.

5. Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED – zadanie III

Stanowisko badawcze służące do fotodegradacji za pomocą diod LED złożono z dwóch zasilaczy, które zostały odpowiednio skonfigurowane pod względem napięcia i natężenia prądu, aby zasilać dwa panele LED. Pierwszym panelem jest panel okrągły, który składa się z dwóch pierścieni. Każdy pierścień zawiera trzy diody LED, które można regulować. Dzięki regulacji średnicy i rozsunięcia pierścieni, można go dostosować do różnych rozmiarów naczyń kwarcowych, w których prowadzono badania. Drugi panel to panel płaski, który naświetla roztwór od góry. Zawiera on również sześć diod LED. W panelu wykonano otwór, aby umożliwić pobieranie próbek do badań.

Każdy z paneli wykonano w dwóch wersjach, różniących się mocą diod oraz długością emitowanego światła. Pierwszy zestaw składał się z 12 diod LED o długości fali 275 nm i mocy 1 W, dając łączną moc 12 W. Drugi zestaw również zawierał 12 diod LED, ale o długości fali 400 nm i mocy 5 W. Łączna moc drugiego zestawu wynosiła 60 W. Elementy nośne paneli zostały wykonane z materiałów odprowadzających ciepło, a odpowiedni klej został zastosowany w celu stworzenia radiatorów, które chroniły układ przed przegrzaniem. Jednak, podobnie jak w przypadku lampy UV-Vis, konieczne było także zainstalowanie systemu wentylacji. Zamontowano dwa wentylatory: jeden do chłodzenia bocznego panelu o okrągłym kształcie, a drugi służący do chłodzenia panelu umieszczonego na górze. Kolejnym elementem stanowiska było mieszadło magnetyczne, na którym umieszczona była zlewka kwarcowa zawierająca roztwór surfaktanta oraz dipol, który umożliwiał mieszanie roztworu w trakcie procesu fotodegradacji. Próbkę do badań były pobierane za pomocą strzykawki.

W eksperymencie ZnO jako fotokatalizator (300 mg) dodano do 300 mL wybranego środka powierzchniowo czynnego w początkowym stężeniu 10 mg/L. Początkowo roztwór środka powierzchniowo czynnego i fotokatalizatora mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego R05 IKAMAG (*IKA Werke GmbH*, Niemcy) bez dostępu światła przez 30 minut, aby osiągnąć równowagę adsorpcji/desorpcji przed napromieniowaniem. Po osiągnięciu stanu równowagi, zmierzono stężenie adsorbowanych środków powierzchniowo czynnych. Następnie, promieniowanie LED zostało włączone w celu zainicjowania reakcji fotokatalitycznej. W kolejnym etapie pobierano (8 mL) mieszaninę w określonych odstępach czasowych (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min) i odwirowano (12 000 obr./min, MPW-352, MPW AL. Instruments, Polska) w celu usunięcia fotokatalizatora. Następnie, pobrane próbki były poddawane oznaczeniu metodą BiAS-tio.

6. Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji – zadanie IV

Wyznaczanie współczynników poszczególnych wybranych modeli polegało na ustaleniu takich wartości charakterystycznych dla danego modelu parametrów lub współczynników, aby model jak najlepiej opisywał dane eksperymentalne. W pierwszym kroku stosowano metodę najmniejszych kwadratów, aby dopasować parametry do przygotowanych danych eksperymentalnych. W tym kroku można wykorzystać kilka metod, jednak wybrano klasyczną metodę Newtona-Raphsona, która korzysta z pierwszej (gradient), a także w niektórych przypadkach z drugiej pochodnej (hesjan), jako funkcyjonałów wskazujących kierunek poszukiwań. Po znalezieniu wartości, które minimalizują odchylenie modelu od eksperymentu, stosuje się wybraną metodę oceny jakości dopasowania. W tym zadaniu było to R^2 . Nie jest to doskonała miara, ale w prosty sposób wskazuje, czy model jest odpowiedni, tj. czy model tłumaczy eksperyment. Na podstawie oceny R^2 dla różnych modeli można wnioskować na temat ich stosowalności i ewentualnego mechanizmu procesu opisywanego danym modelem.

7. Produkty rozkładu i ich toksyczność – zadanie V

Identyfikację związków powstających podczas degradacji surfaktantów przeprowadzono na chromatografie cieczowym UltiMate 3000 HPLC (*Dionex, Sunnyvale, CA, USA*) sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem mas 4000 QTRAP (*ABSciex, Foster City, CA, USA*). Objętość próbki 5 μ l nastrzyknięto do kolumny chromatograficznej Gemini-NX C18 (100 mm; 2,0 mm ID; 3 μ m) od Phenomenex (*Torrance, CA, USA*), która była termostatowana w temperaturze 35°C. Analizę przeprowadzono w trybie gradientowym z fazą ruchomą A (5 mM octan amonu w wodzie) i fazą ruchomą B (metanol), przepływającymi o natężeniu przepływu 0,3 mL min⁻¹. W zastosowanym gradiencie stężenie metanolu zmieniało się od 70% do 95% w ciągu 3 minut, a następną elucję izokratyczną utrzymywano przez 3 minuty. Przy oznaczaniu produktów fotokatalitycznej degradacji C₁₂E₁₀ wykorzystano gradient: 0 min – 60% B; 5 minut 100% B; 9 min – 100 % B. Źródło jonów przez elektrorozpylanie (ESI) działało w trybie ujemnym lub dodatnim w zależności od środka powierzchniowo czynnego. Tryb ujemny zastosowano dla SDS, SDBS i Manoxolu, natomiast tryb dodatni dla Triton X-100 i C₁₂E₁₀. Azot stosowano zarówno w źródle, jak i w spektrometrze mas. Zastosowano następujące parametry analityczne: ciśnienie gazu kurtynowego 20 psi, ciśnienie gazu nebulizującego 40 psi, ciśnienie gazu pomocniczego 40 psi, temperatura źródła 350°C, napięcie ESI \pm 4500 V, potencjał deklasteryzacji \pm 50 V, potencjał wejściowy \pm 10 V. Zebrano dane w trybie Q1 lub EMS w zakresie 100 – 1200 m/z.

Do określenia produktów katalitycznej degradacji niejonowego środka powierzchniowo czynnego C₁₂EO₁₀ wykorzystano spektrometrię mas. Próbkę o początkowym stężeniu 100 mg/L rozcieńczono do uzyskania stężenia 25 mg/L przy końcowej zawartości metanolu na poziomie 30%. Do analizy wykorzystano UltiMate 3000 HPLC firmy Dionex (*Sunnyvale, CA, USA*) sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym API 4000 QTRAP firmy Applied Biosystems/MSD Sciex (*Foster City, CA, USA*) wyposażonym w źródło jonizacji przez elektrorozpylanie TurboIonSpray® (ESI). 5 µl próbki wstrzyknięto do kolumny Gemini-NX C18 (100 mm; 2,0 mm ID; 3 µm) firmy Phenomenex (*Torrance, CA, USA*), którą utrzymywano w temperaturze 35°C. Faza ruchoma składała się z fazy A – 5 mM roztworu octanu amonu w wodzie i fazy B – metanolu przy stałym natężeniu przepływu 0,3 mL/min. Elucja gradientowa była następująca: 0 min – 60% B; 5 minut 100% B; 9 min – 100% B. Spektrometr masowy pracujący w trybie jonów dodatnich i jego parametry gdzie: ciśnienie gazu kurtynowego 20 psi, ciśnienie gazu nebulizującego 40 psi, ciśnienie gazu pomocniczego 40 psi, temperatura źródła 350°C, napięcie ESI 4500 V, potencjał deklastrowania 50 V, potencjał wejściowy 10 V. Wszystkie dane zebrano w trybie ulepszanego MS (EMS) w zakresie mas od 100 m/z do 1200 m/z.

W celu analizy potencjalnej toksyczności związków pozostałych po fotodegradacji, określono fitotoksyczność względem modelowej rośliny przed i po procesie degradacji. Do badań wybrano sorgo (*Sorghum saccharatum*) jako modelową roślinę jednoliścienną ze względu na powszechne zastosowanie, jako szeroko stosowanej rośliny uprawnej. Ta roślina o wysokiej wartości odżywczej jest uprawiana w różnych regionach świata i może służyć zarówno, jako składnik diety ludzkiej, jak i paszy dla zwierząt. Eksperymenty przeprowadzono przy użyciu komercyjnych pojemników Phytotoxkit (*Tigret, Belgia*), wypełnionych 100 ± 0,1 g gleby rolniczej zawierającej badane surfaktanty. Glebę pobrano z gruntu rolnego w pobliżu miasta Konin (Polska) na głębokości 5-10 cm i przesiano przez sito o rozmiarze oczka 0,1 mm w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Przed przeprowadzeniem eksperymentów przygotowano dwa zestawy roztworów badanych surfaktantów o stężeniu 1000 mg/L. Jeden zestaw roztworów był używany do eksperymentów bez dalszych modyfikacji, podczas gdy drugi zestaw poddano degradacji fotokatalitycznej przez 60 minut.

W celu przygotowania próbki, do pobranej gleby dodano 20 mL danego zestawu roztworów i ręcznie wymieszano w celu uzyskania jednorodności. W przypadku próbek kontrolnych zamiast tego użyto 20 mL destylowanej wody. Po umieszczeniu gleby w pojemnikach Phytotoxkit, na glebie umieszczono 10 nasion sorgo i przykryto osłonką ochronną. Wszystkie próbki przygotowano w trzech powtórzeniach. Po inkubacji pojemniki umieszczono w ciemnościach przy temperaturze 25 °C przez 7 dni. Po inkubacji zliczono liczbę wykiełkowanych nasion w każdej

próbce i zmierzono długość ich pędów i korzeni. Na podstawie zebranych pomiarów obliczono wskaźnik kiełkowania zgodnie z następującym wzorem:

$$GI = \frac{Gs}{Gc} * \frac{Ls}{Lc} * 100 [\%]$$

Równanie 2. Wskaźnik kiełkowania

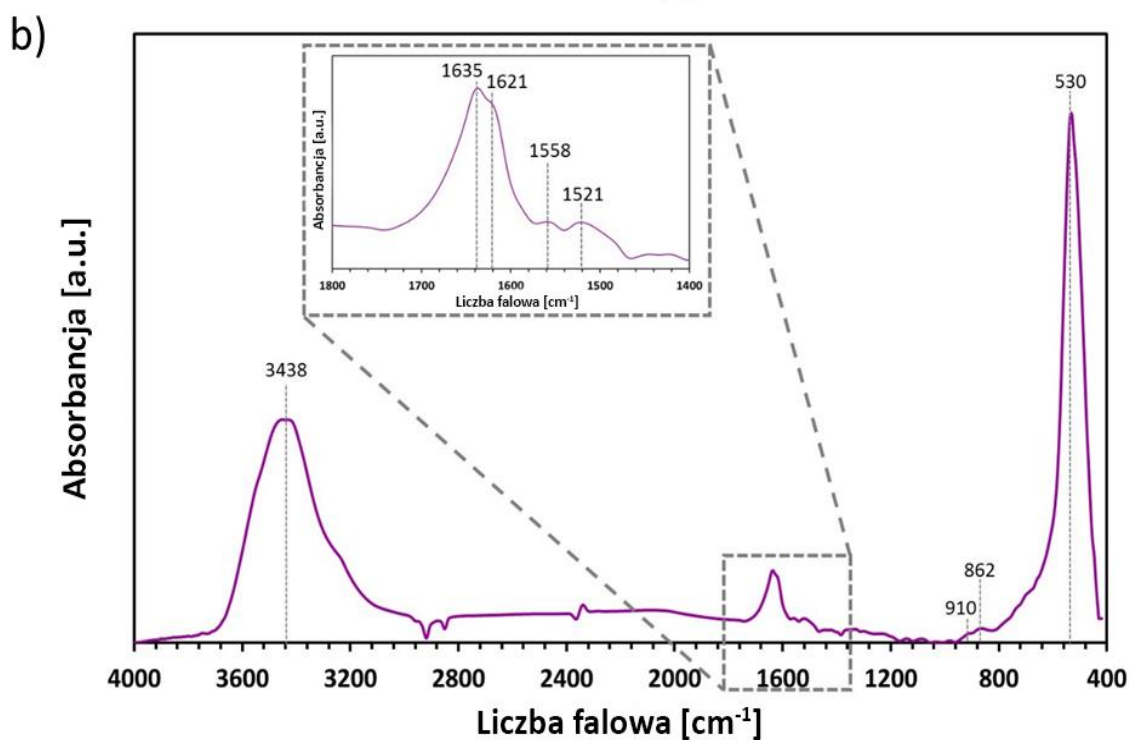
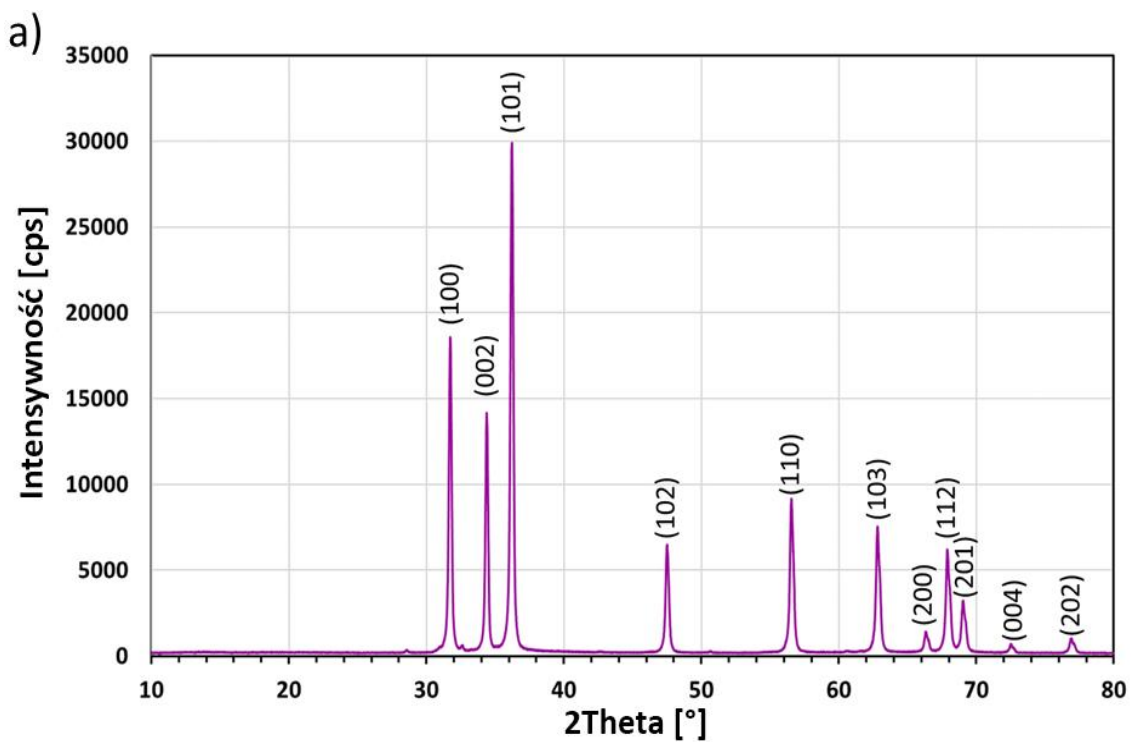
W równaniu: Gs i Gc to liczba odpowiednio wykiełkowanych nasion w próbce i kontrolnej, natomiast Ls i Lc to odpowiednio długość pędu w próbce i kontrolnej.

III. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

1. Fotodegradacja surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie I

1.1. Charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek ZnO

Nanocząstki tlenku cynku zyskały znaczną uwagę w szerokim zakresie praktycznych zastosowań ze względu na swoje wyjątkowe właściwości. Jednym z nich jest zastosowanie jako alternatywnego fotokatalizatora do TiO_2 [241]. Tlenek cynku posiada tę samą szerokość przerwy energetycznej (3,37 eV) co TiO_2 , podczas gdy jego efektywność absorpcji w szerokim zakresie widma UV-Vis jest wyższa [242,243]. Ponadto, zgodnie z doniesieniami literaturowymi [241,242], koszty produkcji ZnO są około 75% niższe niż w przypadku TiO_2 . Właściwości fotokatalityczne ZnO są ściśle związane z jego strukturą krystaliczną. Tlenek cynku jest związkami, który posiada konfigurację wiązań tetraedrycznych odpowiadającą wiązaniom kowalencyjnym sp^3 [242,243], ale ten materiał wykazuje również znaczny charakter jonowy, który zwiększa przerwę energetyczną poza oczekiwaną dla wiązań kowalencyjnych [243]. ZnO może tworzyć kryształy w dwóch różnych formach: wurcyt (układ heksagonalny), blenda cynkowa (układ regularny) [243]. Faza i parametry krystaliczne uzyskanych nanocząstek tlenku cynku zostały zbadane z wykorzystaniem wzorca dyfrakcji rentgenowskiej przedstawionej na Rysunku 33a.

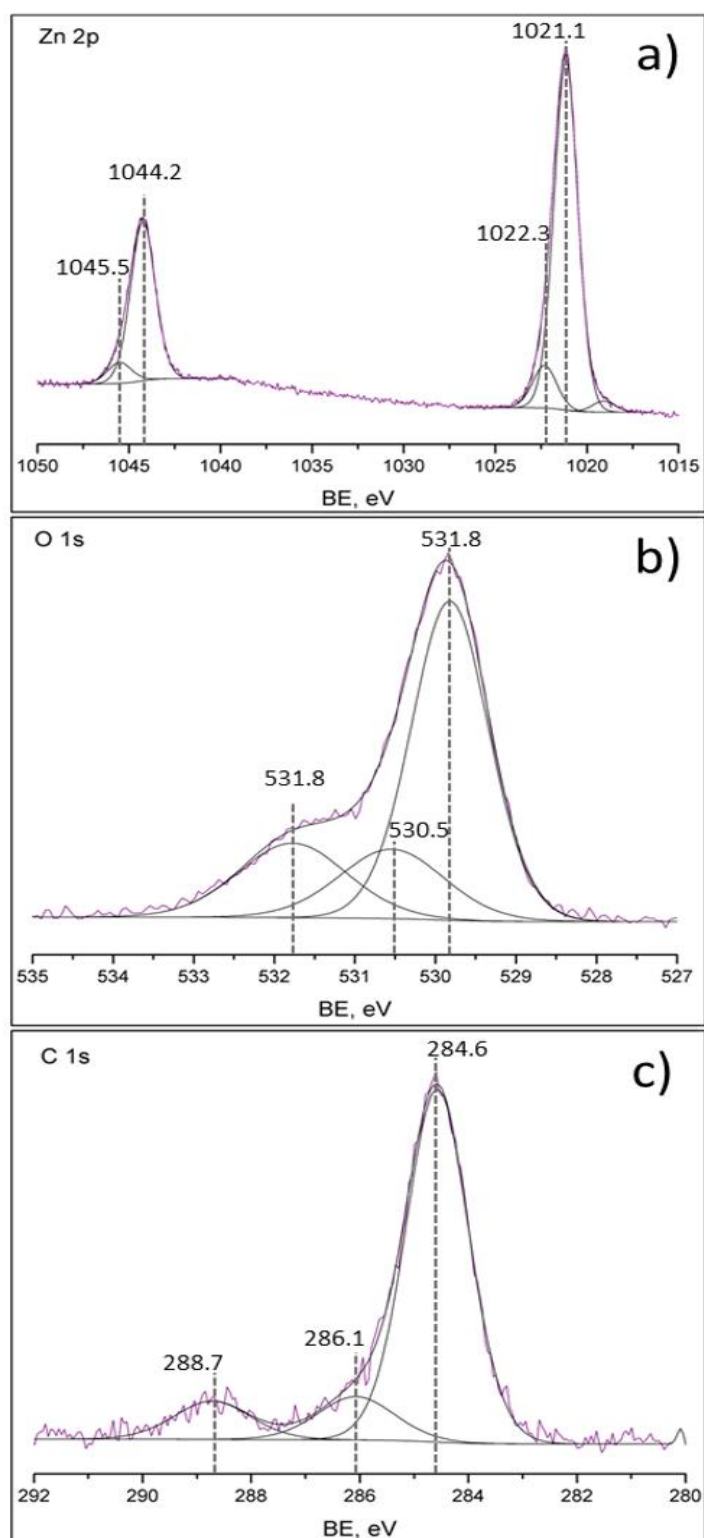


Rysunek 33. A) Wzorzec dyfrakcji rentgenowskiej przygotowanych nanocząstek ZnO
 b) Spektrum FT-IR przygotowanych nanocząstek tlenku cynku

Zarejestrowany dyfraktogram odpowiada linii ZnO wurcytu (heksagonalnego), co koresponduje z danymi z wcześniejszych publikacji [244,245]. Ostrość i intensywność zarejestrowanych dyfrakcji wskazują, że syntetyzowany ZnO jest dobrze skryształizowany i ma strukturę polikryształiczną, z preferowaną orientacją (101). Obliczony rozmiar kryształitów ZnO

wynosił 40,5 nm. Należy zauważyć, że rozmiar krystalitów jest przyjmowany, jako wielkość domeny koherencyjnie dyfrakcyjnej i nie odzwierciedla rozmiaru cząstek [246]. Dlatego konieczne było przeprowadzenie dalszych obserwacji z wykorzystaniem technik SEM i TEM, co zostanie omówione w kolejnych akapitach. Na Rysunku 33b przedstawiono widmo FT-IR nanocząstek ZnO uzyskanych w badaniu. Szerokie pasma absorpcji w zakresie 3438 cm^{-1} i $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ są przypisywane drganiom grup hydroksylowych. Ich obecność jest najprawdopodobniej rezultatem pochłaniania cząsteczek wody z powietrza [247]. Linia zarejestrowana przy 1558 cm^{-1} odpowiada asymetrycznemu rozciąganiu grupy karboksylowej, wynikającemu z małej ilości pozostałego, niewykorzystanego octanu cynku. Ostry pik zlokalizowany przy 530 cm^{-1} to charakterystyczne pasmo rejestrowane fazy heksagonalnej wurcytu (ZnO) i odpowiada drganiom rozciągającym Zn-O [247].

XPS jest efektywnym narzędziem do analizy stanów chemicznych składników. Dlatego nanocząsteczki ZnO zostały również poddane analizie za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Poziom rdzeniowy Zn 2p (Rysunek 34a) przygotowanych nanocząstek ZnO ma cztery charakterystyczne piki. Pik o lokalizacji około $1044,2$ i $1021,1\text{ eV}$ jest przypisywany odpowiednio Zn $2p_{1/2}$ i Zn $2p_{3/2}$. Symetryczny kształt spektrum Zn 2p i ich niewielka szerokość połówkowa (odpowiednio $1,58$ i $1,53\text{ eV}$) wskazują, że jony Zn^{2+} znajdują się w tetraedrycznym środowisku tlenu, a wiązania chemiczne Zn-O dominują w badanych nanocząstkach [248]. Wyższa energia wiązania Zn 2p (piki zlokalizowane w okolicach $1045,5$ i $1022,3\text{ eV}$) jest związana z obecnością grup Zn-OH na powierzchni próbki. Spektrum poziomego rdzeniowego O 1s (Rysunek 34b) nanocząstek ZnO przedstawia trzy różne formy tlenu. Dwa piki Gaussa zlokalizowane na $529,8$ i $531,2\text{ eV}$ można przypisać odpowiednio jonowi O^{2-} w wiązaniu Zn-O struktury i wiązaniu Zn-OH [248]. Pik zlokalizowany na $530,5\text{ eV}$ jest charakterystyczny dla obecności grup C=O, najprawdopodobniej związanych z obecnością domieszek węglowych, które zwykle znajdują się na powierzchni większości próbek wystawionych na działanie powietrza. Obecność domieszek węglowych potwierdzona jest również przez widmo poziomego rdzeniowego C 1s (Rysunek 34c).

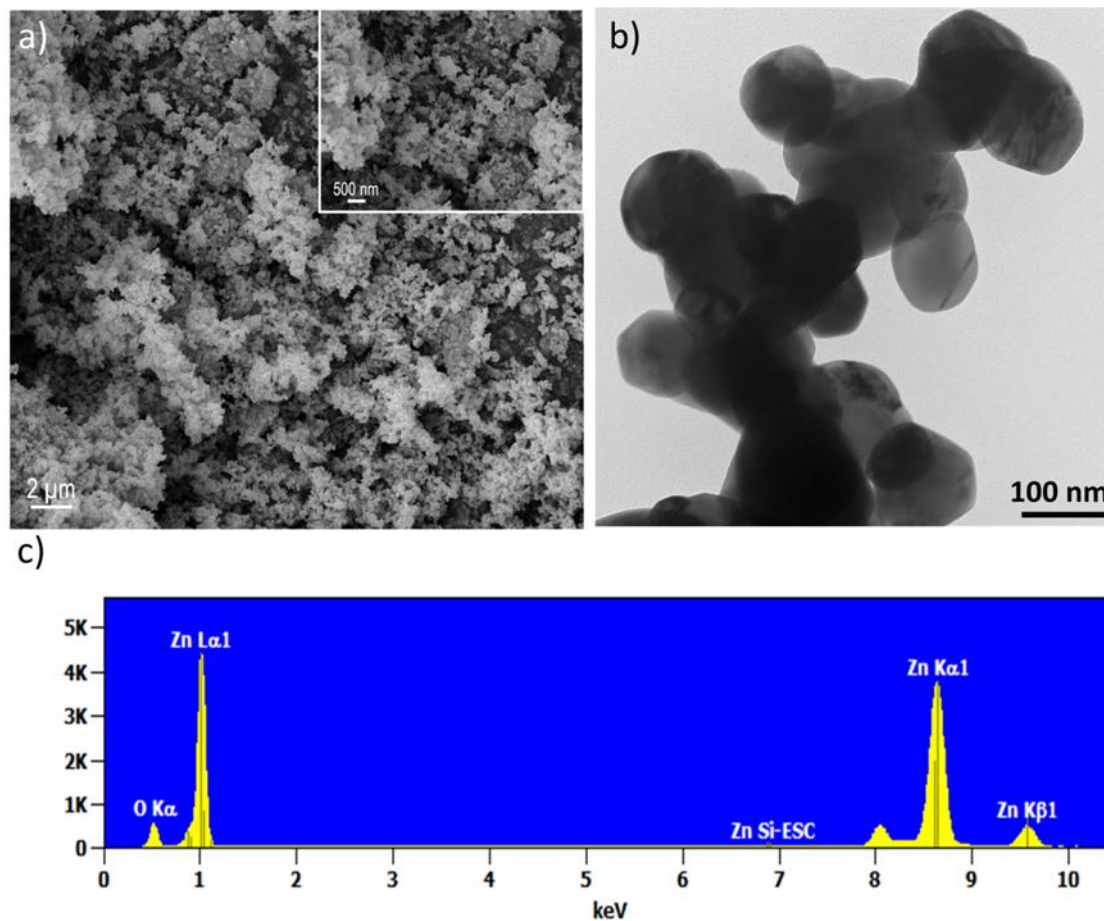


Rysunek 34. Spektra XPS dla a) Zn 2p; b) O 1s; c) C 1s zarejestrowane dla syntezowanych nanocząstek ZnO

Obserwacje SEM i TEM (Rysunek 35a, b) były niezbędne do określenia struktury, morfologii i rozmiaru cząstek uzyskanych nanocząstek ZnO.

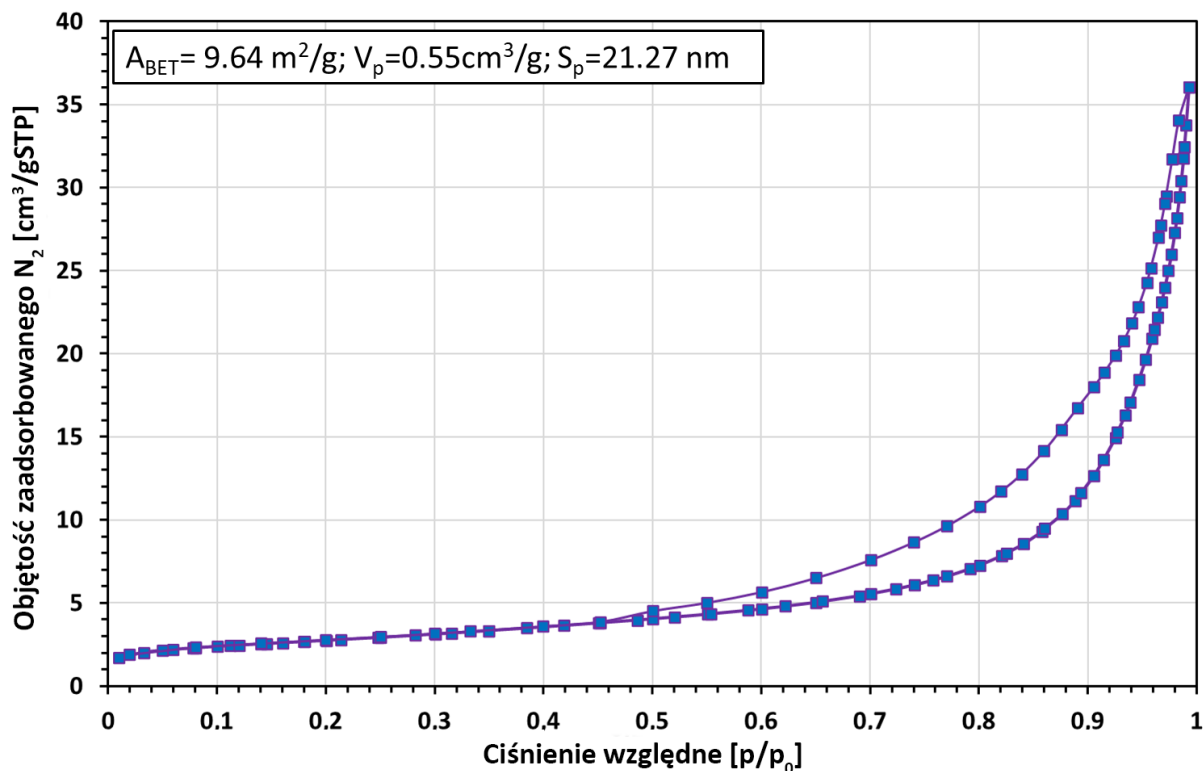
Zarówno obrazy SEM, jak i TEM potwierdzają, że syntetyzowany fotokatalizator ma jednolity kształt sferyczny, a rozmiar cząstek waha się między 90 a 130 nm, przy tendencji do

agregacji i tworzenia większych skupisk. Aby dodatkowo potwierdzić skład chemiczny nanocząstek ZnO, przeprowadzono analizę EDS przedstawioną na Rysunku 35c, która potwierdziła obecność pierwiastków Zn i O. Jest to dodatkowym potwierdzeniem, że węgiel wyryty przez XPS pochodzi od CO₂ zaadsorbowanego powietrza.



Rysunek 35. Katalizator ZnO: a) obraz SEM; b) obraz TEM; c) widmo EDS

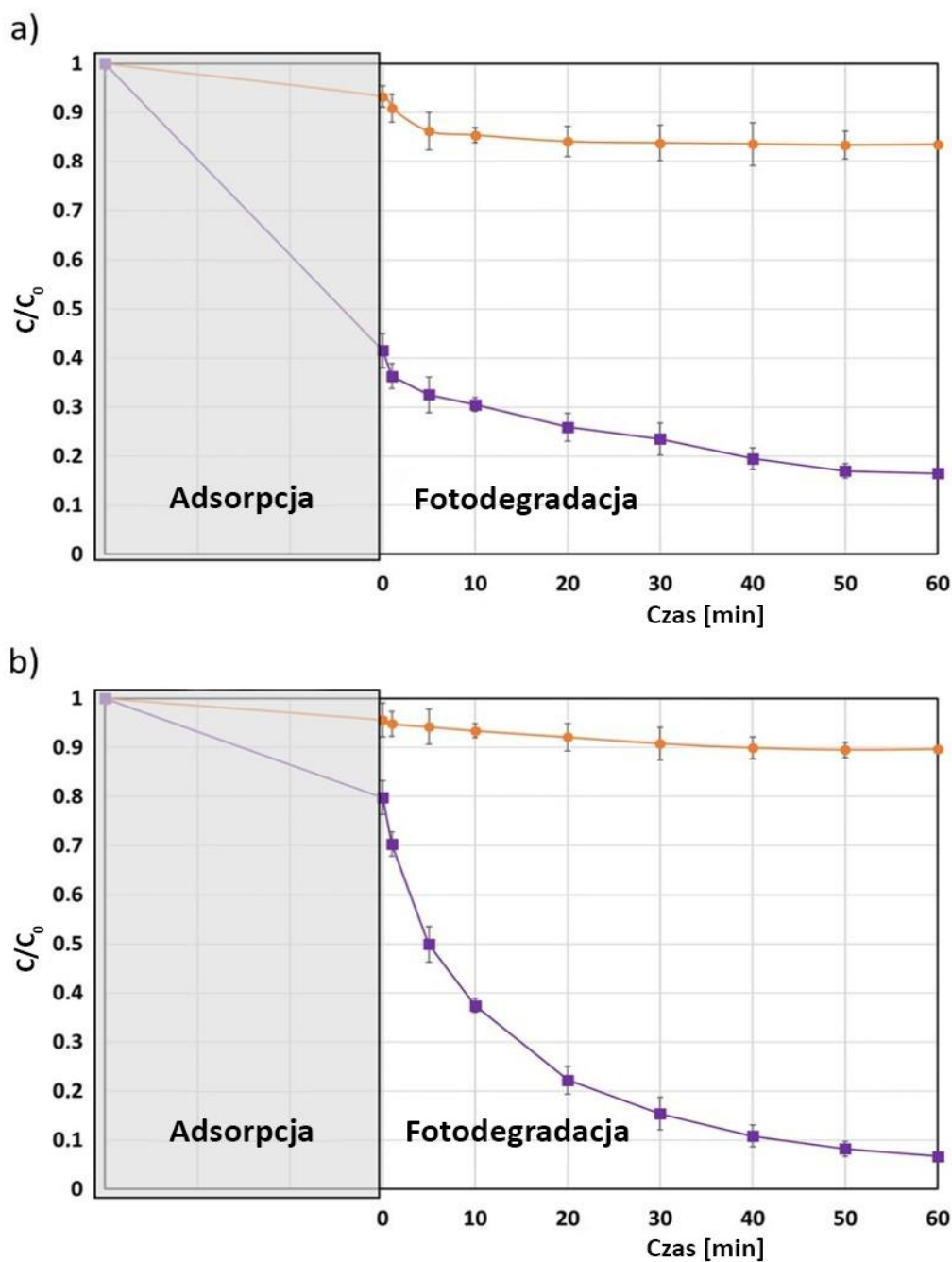
Aby ocenić parametry struktury porowatej fotokatalizatora ZnO, przeprowadzono niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu (Rysunek 36). Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, zarejestrowana izoterma jest klasyfikowana jako izoterma typu IV z pętlą histerezy typu H3 $p/p_0=0,45-0,99$. Oznacza to, że próbka ma teksturę mezoporowatą, tendencję do agregacji i pory o kształcie szczelinowym [249]. Powierzchnia właściwa obliczona metodą BET wynosi 9,64 m²/g, natomiast całkowita objętość porów wynosi 0,55 cm³/g, a średnica porów wynosi 21,27 nm. Uzyskane charakterystyki ZnO korespondują z wcześniejszymi badaniami przeprowadzonymi przez Tian et al. [240] i Pourrahimi et al. [250].



Rysunek 36. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 nanocząstek ZnO

1.2. Degradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Efektywność usuwania wybranych środków powierzchniowo czynnych podczas naświetlania UV-Vis (150 W) z i bez obecności ZnO jak katalizatora przedstawiona jest na Rysunku 37.



Rysunek 37. Skuteczność usuwania: a) Triton X-100; b) C₁₂E₁₀ pod wpływem promieniowania UV-Vis z ZnO (kolor fioletowy) i bez ZnO (kolor pomarańczowy)

Obliczona efektywność usuwania niekatalitycznego etoksylofenolu oktylowanego (Triton X-100) wynosiła 18%, z czego 7% było spowodowane adsorpcją tej substancji na ściankach fotoreaktora. Odpowiednio niska efektywność usuwania (równa 10%, z czego 4% było adsorbowane na ściankach fotoreaktora) została obliczona dla etoksyloalkoholu dodecyłowego (C₁₂E₁₀). Dodatek 200 mg nanocząstek ZnO znacząco poprawił efektywność usuwania obu testowanych środków powierzchniowo czynnych. Maksymalne efektywności usuwania osiągnięte po zaledwie 1 godzinie naświetlania UV wynosiły odpowiednio 82% i 92% dla Tritonu X-100

i $C_{12}E_{10}$. Usuwanie środków powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych podczas fotodegradacji opiera się na kilku pośrednich procesach: (I) dyfuzji środków powierzchniowo czynnych z roztworu na powierzchnię tlenku cynku (transport masy zewnętrzny), (II) ich dyfuzji między cząstkami katalizatora lub wewnątrz nich do aktywnej powierzchni (transport masy wewnętrzny); (III) adsorpcji środków powierzchniowo czynnych na aktywowanej fotonowo powierzchni tlenku cynku, reakcji fotodegradacji fazy adsorbowanej na powierzchni tlenku cynku, desorpcji produktów pośrednich z powierzchni ZnO i przenoszeniu pierwotnych produktów fotodegradacji z interfejsu do fazy ciekłej. Wyniki przedstawione na Rysunku 37a wskazują, że usuwanie Tritonu X-100 z roztworów wodnych jest głównie spowodowane adsorpcją tej substancji na powierzchni katalizatora (60% efektywności usuwania) z niewielkim efektem utleniania fotokatalitycznego (22%). Adsorpcja etoksyloalkoholu dodecyłowego ($C_{12}E_{10}$) natomiast wynosiła 20%, podczas gdy proces fotodegradacji osiągnął 72%, co przyczyniło się do całkowitej efektywności usuwania, która wyniosła 92% (Rysunek 37b).

1.3. Degradacja surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Efektywność fotodegradacji badanych środków powierzchniowo czynnych została oceniona w dwóch osobnych seriach eksperymentów: bez użycia katalizatora oraz podczas degradacji fotokatalitycznej z wykorzystaniem ZnO. W tym drugim przypadku całkowite usuwanie środka powierzchniowo czynnego zostało podzielone na adsorpcję i degradację. Wyniki zostały podsumowane w Tabeli 2. Przy stosunkowo niskim stężeniu (10 mg/L) efektywność fotodegradacji była całkiem zadowalająca w zakresie od 55% do 99% dla wszystkich rodzajów środków powierzchniowo czynnych. Jedynym wyjątkiem był anionowy środek powierzchniowo czynny Manoxol, dla którego efektywność fotodegradacji wynosiła tylko 23%, ale dodatek katalizatora zwiększył efektywność usuwania do 100%. Przy stężeniu 100 mg/L bez katalizatora efektywność degradacji wszystkich środków powierzchniowo czynnych anionowych mieściła się w zakresie od 24% do 30%. Dla niejonowych $C_{12}E_{10}$ i Rokopolu 30p27 zakres wynosił od 37% do 47%, natomiast dla Tritonu X-100 wskaźnik degradacji osiągnął 60%. W przypadku środków powierzchniowo czynnych kationowych zakres dla CTAB i DDAC wynosił 27-28%, ale dla chlorku benzalkoniowego wskaźnik degradacji wynosił 51%. Po dodaniu katalizatora efektywność fotodegradacji dla wszystkich środków powierzchniowo czynnych wzrosła odpowiednio do zakresu od 41% do 50% dla środków powierzchniowo czynnych anionowych, od 64% do 70% dla związków niejonowych i od 38% do 43% dla kationowych CTAB i DDAC,

podczas gdy w przypadku chlorku benzalkoniowego efektywność wyniosła 94%. Dla bardzo wysokich stężeń środków powierzchniowo czynnych (1000 mg/L) w systemach wodnych procesy biodegradacji praktycznie zanikają i niemożliwe jest zmniejszenie tego rodzaju zanieczyszczeń przez mikroorganizmy, ale w testach przeprowadzonych w laboratorium efektywność fotodegradacji nadal występowała, choć tylko w zakresie od 9% do 48% (dla środków powierzchniowo czynnych anionowych: 9% do 20%, dla środków powierzchniowo czynnych niejonowych: 27% do 35%, dla środków powierzchniowo czynnych kationowych: 16% do 48%).

Dodatek fotokatalizatora ZnO poprawił efektywność fotodegradacji dla każdego z badanych środków powierzchniowo czynnych. Najmniejszy wpływ katalizatora na proces fotodegradacji (stężenie 1000 mg/L) zaobserwowano dla środków powierzchniowo czynnych anionowych: SDBS (13,9%) i Manoxol (17,2%).

Środki powierzchniowo czynne należą do specyficznej grupy związków organicznych, dlatego ich tempo usuwania z środowiska wodnego jest silnie zależne od procesu adsorpcji na fotokatalizatorze. Wyróżniają się w tym zakresie środki powierzchniowo czynne kationowe, osiągając aż 30% do 65% adsorpcji przy stężeniu 10 mg/L. Obecność pierścienia benzenu w strukturze środka powierzchniowo czynnego ułatwia proces fotodegradacji. Z drugiej strony, wydaje się, że efektywność procesów fotodegradacji maleje wraz ze zwiększonym rozgałęzieniem struktury środka powierzchniowo czynnego. Środki powierzchniowo czynne kationowe charakteryzują się najwyższą toksycznością spośród testowanych rodzajów środków powierzchniowo czynnych [251], dlatego mogą być odporne na biodegradację, zwłaszcza przy wysokim stężeniu 1000 mg/L. Jednak zastosowanie fotokatalizatora podczas fotodegradacji umożliwia ich zmniejszenie w próbkach wodnych o 30-66%. Wykorzystanie fotokatalizatora ZnO umożliwia całkowite usunięcie środka powierzchniowo czynnego z roztworu w ciągu 1 godziny przy stężeniach do 10 mg/L. Im wyższe stężenie środka powierzchniowo czynnego, tym niższa efektywność w stosunku do wprowadzonej dawki, ale nawet dla wysokiego stężenia 1000 mg/L efektywność usuwania może wynieść od 27% do 66% (dla SDBS tylko 15%). Użycie ZnO nie tylko znacznie zwiększa efektywność fotodegradacji, ale także istotnie przyspiesza sam proces.

Fotodegradacja z wykorzystaniem ZnO może być obiecującą alternatywą dla procesów biodegradacji i skutecznym rozwiązaniem eliminującym obecność środków powierzchniowo czynnych w środowisku wodnym, zwłaszcza w przypadku związków charakteryzujących się wysoką toksycznością lub występujących w wysokim stężeniu.

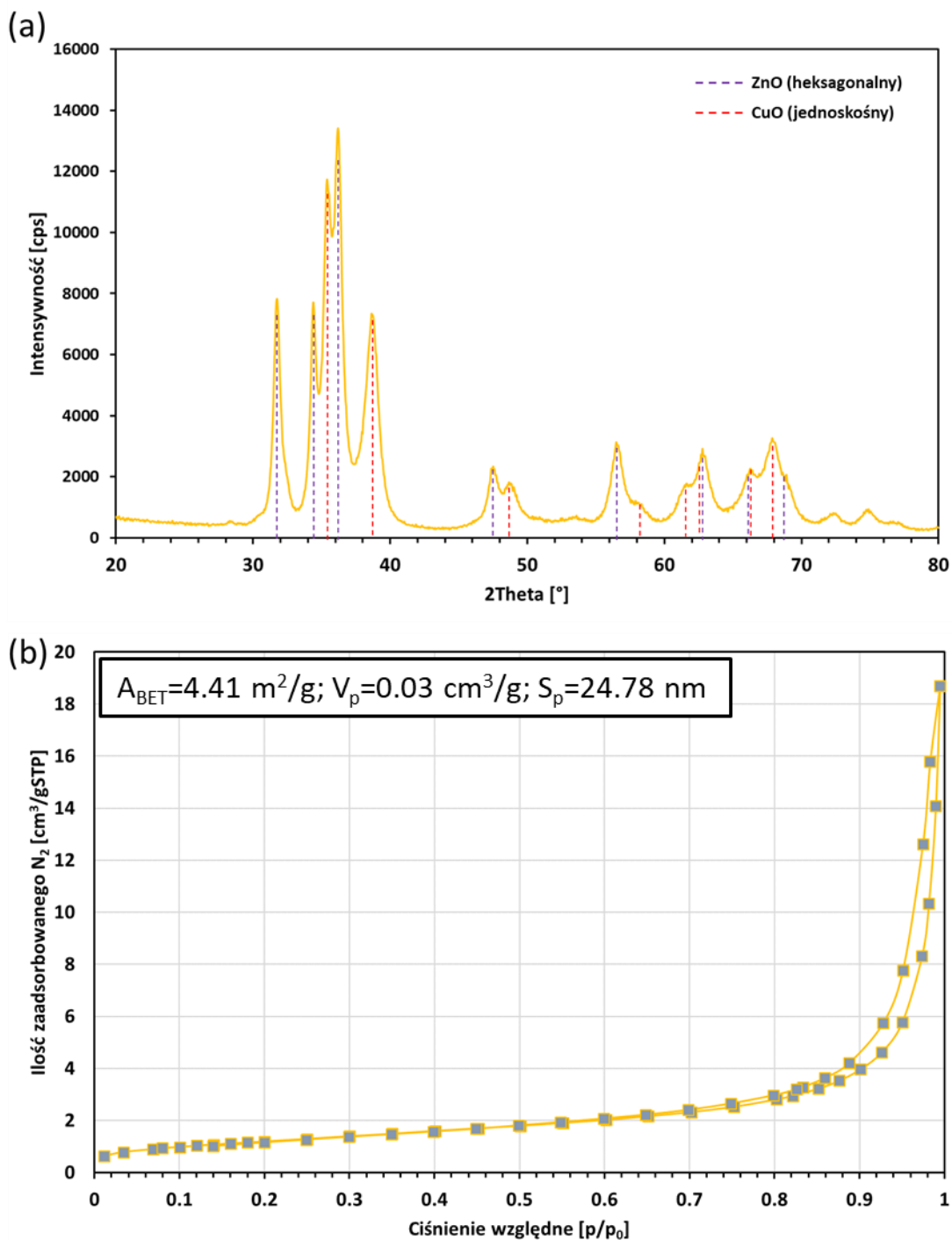
Tabela 2. Skuteczność usuwania różnych rodzajów surfaktantów ze środowiska wodnego dla różnych poziomów stężeń bez fotokatalizatora i z fotokatalizatorem ZnO po 60 minutach

Typ surfaktanta	Surfaktant	Początkowe stężenie [mg/L]	Fotodegradacja [%]	Degradacja fotokatalityczna		
				Adsorpcja [%]	Fotodegradacja [%]	Efektywność usuwania [%]
Anionowe	SDS	10	89,1	4,4	94,2	98,6
		100	24,8	11,7	33,4	45,1
		1000	9,1	2,4	24,4	26,8
	SDBS	10	95,9	15,1	83,7	98,8
		100	30,0	4,9	36,6	41,5
		1000	10,5	1,3	13,9	15,2
	Manoxol OT	10	23,3	15,1	87,2	100,0
		100	25,6	7,3	42,8	50,1
		1000	19,8	10,8	17,2	28,0
Kationowe	CTAB	10	84,6	33,8	63,6	97,4
		100	27,7	9,1	34,2	43,3
		1000	15,9	7,1	24,8	31,9
	BAC	10	99,4	64,5	35,5	100,0
		100	51,0	9,3	84,9	94,2
		1000	47,6	8,9	57,2	66,1
	DDAC	10	55,1	30,0	63,0	93,0
		100	28,2	8,0	30,0	38,0
		1000	20,0	6,9	23,1	30,0
Niejonowe	Triton X-100	10	87,6	54,3	44,0	98,3
		100	60,0	9,1	61,4	70,5
		1000	27,0	9,7	43,9	53,6
	C ₁₂ E ₁₀	10	79,7	11,9	89,4	100,0
		100	37,7	11,1	59,5	70,6
		1000	35,9	8,2	56,8	65,0
	Rokopol 30p27	10	94,9	13,9	84,7	98,6
		100	47,0	5,0	59,8	64,8
		1000	17,7	19,4	33,8	53,2

2. Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag) jako katalizatora i lampy UV-Vis – zadanie II

2.1. Charakterystyka fizykochemiczna CuO-ZnO

Celem lepszego poznania katalizatora CuO-ZnO przeprowadzono analizę fizykochemiczną przy użyciu zaawansowanych technik badawczych, w tym XRD (dyfrakcja rentgenowska), BET (metoda Brunauera-Emmetta-Tellera) oraz HRTEM/FFT (wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna z transformatą Fouriera). Te techniki pozwoliły na uzyskanie cennych informacji na temat struktury krystalicznej, parametrów struktury porowatej i morfologii zsyntezowanego katalizatora CuO-ZnO (1:2). Wykorzystanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pozwala na identyfikację faz krystalicznych obecnych w badanym materiale. Na podstawie uzyskanego dyfraktogramu (Rysunek 38a) potwierdzono obecność heksagonalnej fazy krystalicznej tlenku cynku, oraz tlenku miedzi w układzie jednoskośnym. Przy czym dominującą fazą jest tlenek cynku w formie heksagonalnej. Oba związki mają charakter polikrystaliczny.

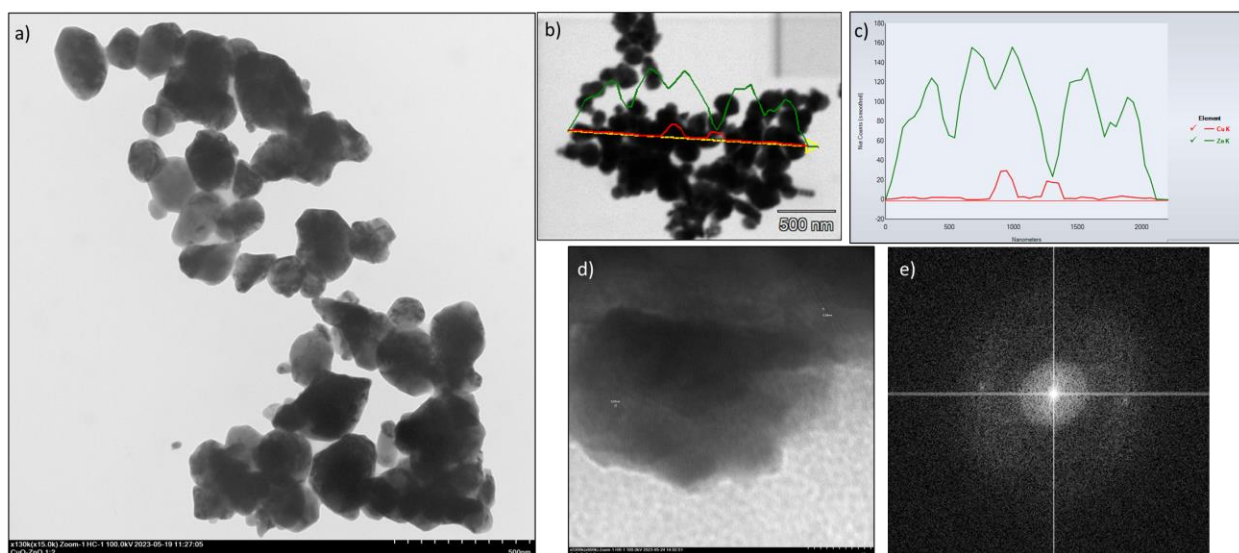


Rysunek 38. (a) Dyfraktogram uzyskany dla katalizatora CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) oraz (b) izotermy adsorpcji/desorpcji N₂

Aby dokonać oceny parametrów struktury porowatej fotokatalizatora CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.), przeprowadzono niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu (Rysunek 38b). Zgodnie z klasyfikacją IUPAC, zarejestrowana izoterma jest klasyfikowana jako izoterma typu IV z pętlą histerezy typu H3 $p/p_0=0,64-0,99$. Oznacza to, że próbka ma teksturę mezoporowatą, tendencję do agregacji i pory o kształcie szczelinowym [249]. Powierzchnia właściwa obliczona metodą

BET wynosi 4,41 m²/g, natomiast całkowita objętość porów wynosi 0,03 cm³/g, a średnica porów wynosi 24,28 nm. Niska powierzchnia właściwa jest charakterystyczna dla CuO i ZnO otrzymywanych poprzez termiczny rozkład prekursorów. Na skutek działania wysokiej temperatury dochodzi do spiekania co zmniejsza rozwinięcie powierzchni. Wysokie temperatury podczas termicznego rozkładu sprzyjają ruchliwości cząstek i ułatwiają interakcje cząstka-cząstka, co prowadzi do wzrostu i procesu koalescencji kryształów ZnO i CuO.

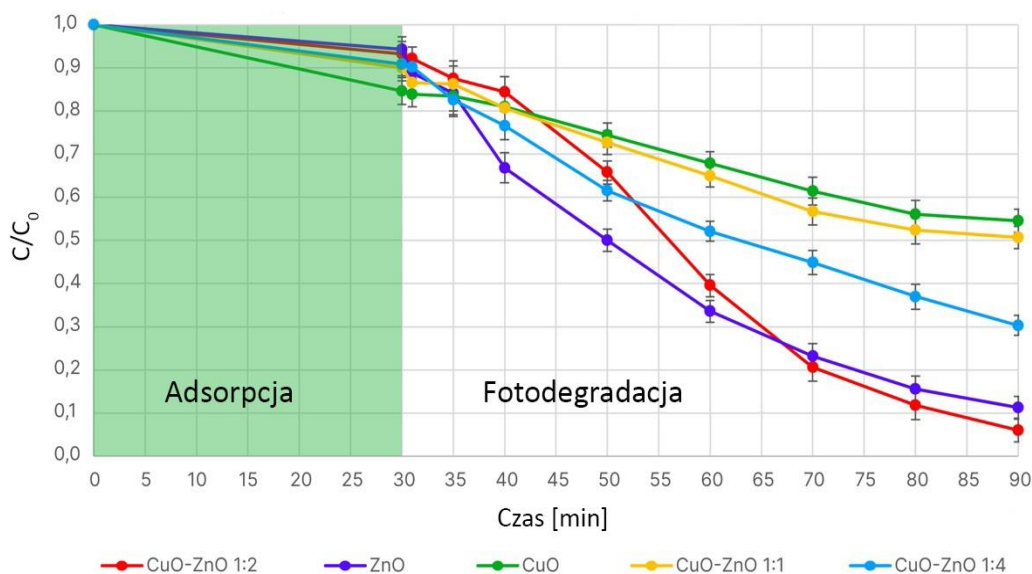
Obrazy uzyskane z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdzają tendencję do aglomeracji uzyskanych nanocząstek. Rozmiar nanocząstek oscyluje pomiędzy 86-366 nm. Wysokorozdzielcza analiza HRTEM/FFT potwierdziła krystaliczny charakter nanocząstek.



Rysunek 39. A) Zdjęcie kompozytu CuO-ZnO (1:2) wykonane techniką TEM w jasnym polu, b, c) wizualizacja rozkładu pierwiastków wzdłuż badanej próbki wykonana techniką EDS d) obraz HRTEM oraz e) uzyskana transformata Fouriera

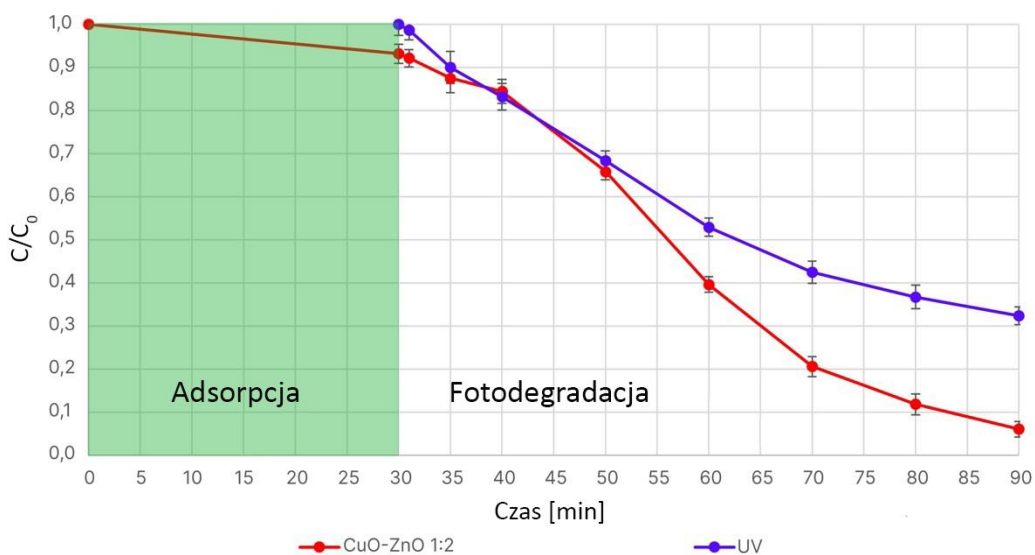
2.2. Degradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis

Przeprowadzając badania nad fotodegradacją związków powierzchniowo czynnych z zastosowaniem katalizatorów należy ustalić jaki jest udział procesów adsorpcji na fotokatalizatorze, a jaki samej fotodegradacji w sumarycznym rezultacie usuwania surfaktanta z środowiska wodnego. W przypadku C₁₂E₁₀ dla stężenia 100 mg/L dla wybranych katalizatorów wartość stopnia usunięcia na drodze adsorpcji zmieniała się od 5% dla ZnO do 17% dla CuO (Rysunek 40).



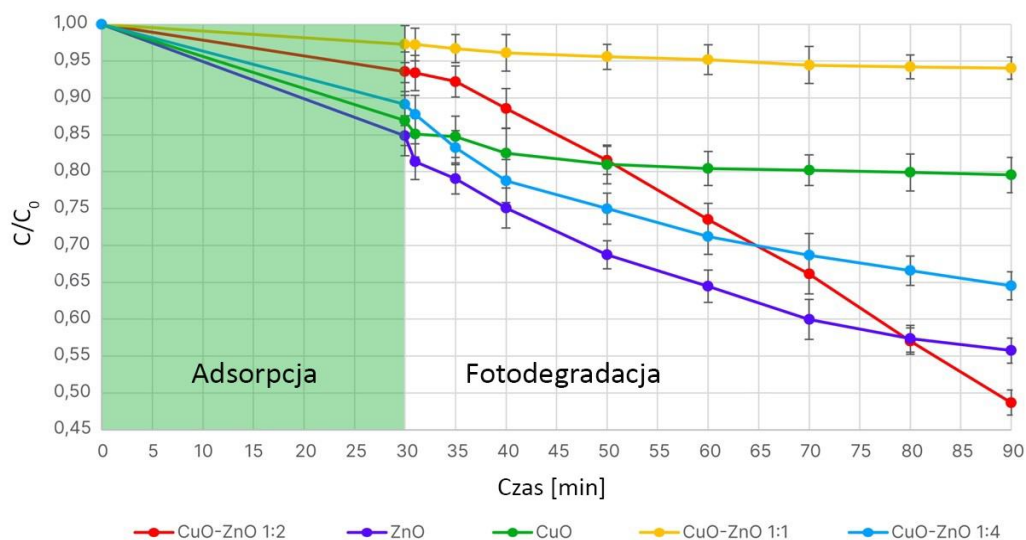
Rysunek 40. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (100 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy), CuO (kolor zielony), CuO-ZnO (1:1 cz. Wag.) (kolor żółty), CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) (kolor czerwony) i CuO-ZnO (1:4 cz. Wag.) (kolor niebieski)

Chociaż CuO odznaczał się najwyższą zdolnością sorpcyjną dla $C_{12}E_{10}$, to wykazywał jednocześnie najslabsze działanie fotokatalityczne. Najlepsze rezultaty uzyskano dla katalizatora Cu-ZnO (1:2 cz. Wag.) uzyskując dla stężenia surfaktanta 100 mg/L stopień usunięcia wynoszący aż 93% (w tym 7% spowodowane było sorpcją na katalizatorze). Dla fotodegradacji $C_{12}E_{10}$ bez katalizatora uzyskano stopień usunięcia 67% (Rysunek 41).



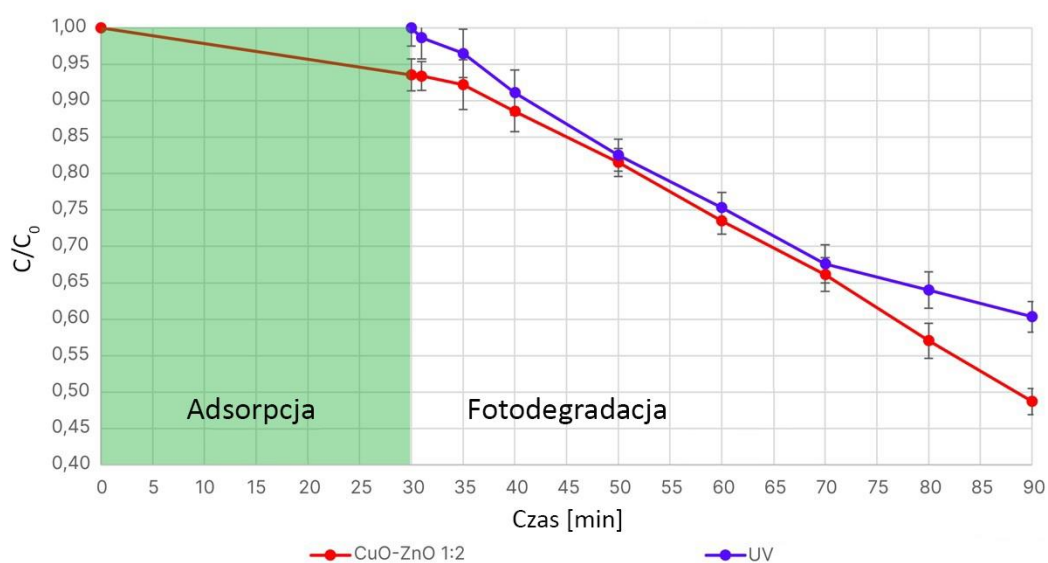
Rysunek 41. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (100 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) (kolor czerwony) i bez katalizatora (kolor fioletowy)

W przypadku $C_{12}E_{10}$ dla stężenia 1000 mg/L dla wybranych katalizatorów stopień usunięcia na drodze adsorpcji zawierał się w zakresie od 3% dla CuO-ZnO 1:1, do 15% dla ZnO (Rysunek 42).



Rysunek 42. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (1000 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy), CuO (kolor zielony), CuO-ZnO (1:1 cz. Wag.) (kolor żółty), CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) (kolor czerwony) i CuO-ZnO (1:4 cz. Wag.) (kolor niebieski)

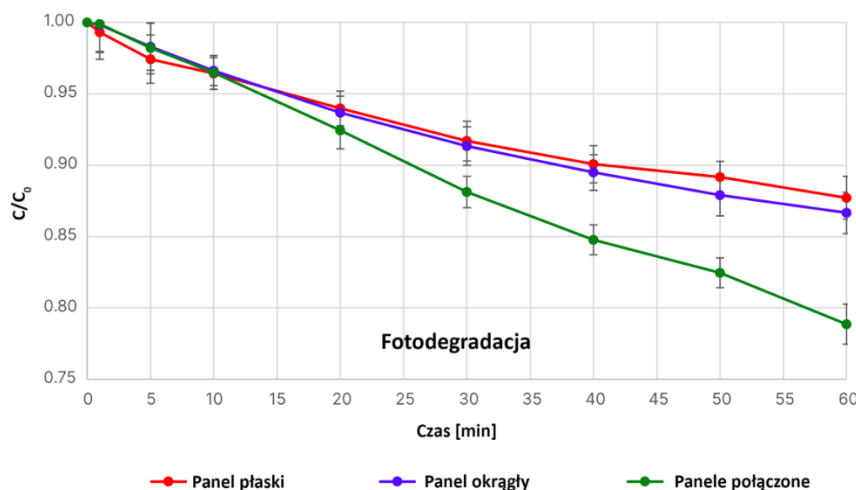
Najlepszy efekt końcowy uzyskano również dla katalizatora CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) osiągając dla wysokiego poziomu stężenia surfaktanta 1000 mg/L stopień usunięcia wynoszący 52% (w tym 7% spowodowane było sorpcją na katalizatorze). Dla fotodegradacji $C_{12}E_{10}$ bez katalizatora uzyskano stopień usunięcia 39% (Rysunek 43).



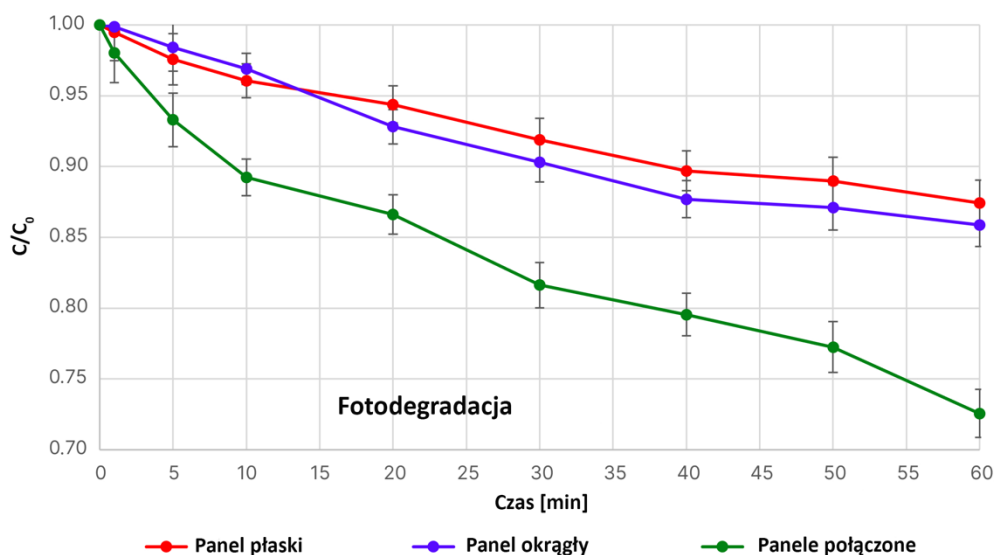
Rysunek 43. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (1000 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem CuO-ZnO (1:2 cz. Wag.) (kolor czerwony) i bez katalizatora (kolor fioletowy)

3. Fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED – zadanie III

Fotodegradację z wykorzystaniem diod LED o długości fali 275 nm oraz 400 nm do usuwania niejonowego surfaktanta zaczęto od wyznaczenia efektywności naświetlając roztwór panelem płaskim od góry, panelem okrągłym od boku oraz łącząc oba panele (Rysunek 44, 45). Najlepszym rozwiązaniem okazały się połączone panele, które wykorzystano do dalszych badań.

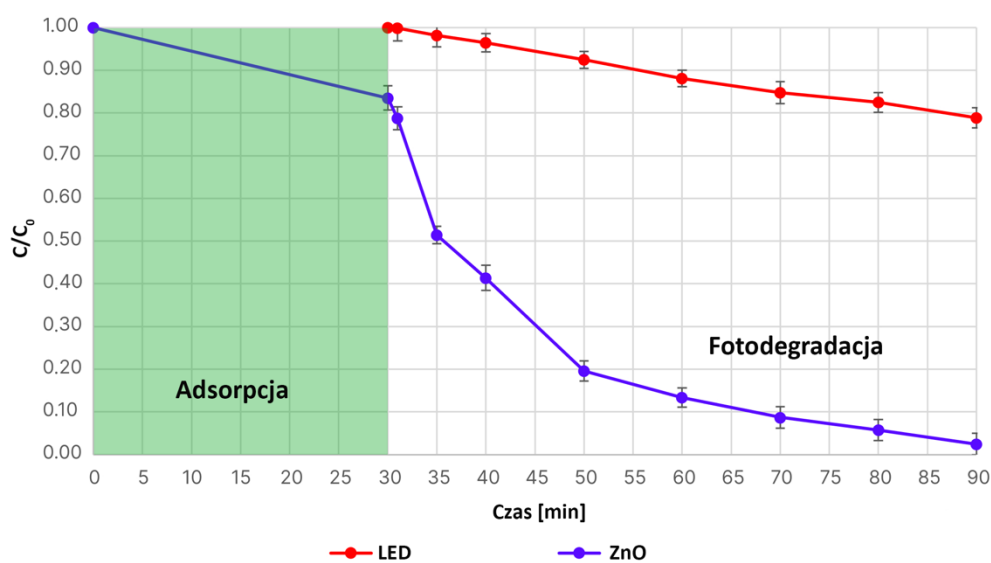


Rysunek 44. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 275 nm z wykorzystaniem panelu płaskiego (kolor czerwony), okrągłego (kolor niebieski) i połączonych paneli (kolor zielony)



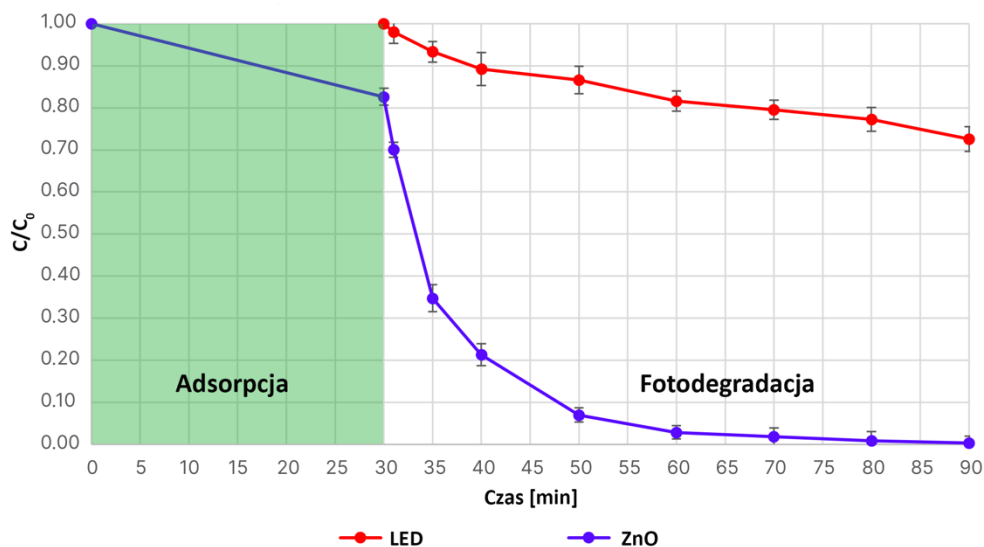
Rysunek 45. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 400 nm z wykorzystaniem panelu płaskiego (kolor czerwony), okrągłego (kolor niebieski) i połączonych paneli (kolor zielony)

Efektywność fotodegradacji badanych środków powierzchniowo czynnych została oceniona w dwóch różnych seriach eksperymentów. Pierwsza seria eksperymentów została przeprowadzona bez użycia katalizatora, natomiast druga seria eksperymentów dotyczyła degradacji fotokatalitycznej z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora. W przypadku drugiej serii eksperymentów, całkowite usuwanie środka powierzchniowo czynnego zostało podzielone na dwie fazy: adsorpcję i degradację. Dla fotodegradacji $C_{12}E_{10}$ z wykorzystaniem diod LED o długości fali 275 nm bez katalizatora uzyskano stopień usunięcia 20%. Po dodaniu katalizatora efektywność fotodegradacji wzrosła aż do 96% (Rysunek 46).



Rysunek 46. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 275 nm z katalizatorem ZnO (kolor niebieski) i bez katalizatora (kolor czerwony)

Dla fotodegradacji $C_{12}E_{10}$ z wykorzystaniem diod LED o długości fali 400 nm bez katalizatora uzyskano stopień usunięcia 27%. Po dodaniu katalizatora efektywność fotodegradacji wzrosła aż do 98% (Rysunek 47).



Rysunek 47. Skuteczność usuwania $C_{12}E_{10}$ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 400 nm z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy) i bez katalizatora (kolor czerwony)

4. Parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji – zadanie IV

4.1. Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Liczba zajętych miejsc aktywnych przez substrat na katalizatorze jest wyrażana jako ułamek zajętości miejsc adsorpcji θ , który jest definiowany jako stosunek ilości adsorbowanego substratu na katalizatorze do maksymalnej liczby cząsteczek, które mogą być adsorbowane na danej masie katalizatora ZnO. W matematycznych terminach jest on definiowany przy użyciu początkowych stężeń substratu C_{init} , stężeń równowagowych C_{equil} oraz ilości katalizatora na jednostkę ilości roztworu C_{cat} .

$$\theta = \frac{C_{init} - C_{equi}}{C_{cat}}$$

Równanie 3. Liczba zajętych miejsc aktywnych

θ zależy od stężenia substratu w obszarze reakcji katalizatora. Może być zdefiniowany za pomocą izotermy adsorpcji Langmuira przy stałej temperaturze, uwzględniając następujące założenia: miejsca adsorpcji katalizatora na powierzchni są równomiernie rozłożone i ich liczba jest ograniczona, miejsce adsorpcji ma zdolność do adsorpcji tylko jednej cząsteczki, adsorpcja zachodzi w monowarstwie katalizatora, a adsorbowane cząsteczki nie oddziałują ze sobą.

W celu oszacowania stałych kinetycznych modelu kinetycznego Langmuira-Hinshelwood, tj. stałej adsorpcji K-Langmuira i stałej szybkości adsorpcji k_{τ} , zastosowano metodę najmniejszych kwadratów.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{\tau}K * C}{1 + K * C} = k_{\tau}\theta$$

Równanie 4. Stałe kinetyczne modelu Langmuira-Hinshelwood

Jest to klasyczne podejście w analizie regresji, mające na celu zbliżenie modelu do wartości eksperymentalnej poprzez minimalizację sumy kwadratów reszt obliczonych dla każdego pomiaru. W tym celu równanie kinetyczne różniczkowe jest uwzględniane w metodzie minimalizacji najmniejszych kwadratów.

Metoda najmniejszych kwadratów wymaga wielokrotnych, iteracyjnych obliczeń funkcji dopasowania w punktach odpowiadających pozycjom wartości eksperymentalnych. W tym celu przeprowadza się numeryczną integrację powyższego równania kinetycznego przy użyciu klasycznej metody Adamsa-Bashfortha w zakresie od czasu początkowej integracji 0 do czasu odpowiadającego danej wartości eksperymentalnej. Algorytm minimalizacji sumy reszt może następnie obliczyć kwadrat odległości dla danego punktu, a co za tym idzie sumę wszystkich kwadratów. Suma zdefiniowana w ten sposób jest minimalizowana przez algorytm Levenberga-Marquardta poprzez sukcesywne krokowe dostosowanie poszukiwanych parametrów k_{τ} i K. Porównawcze badanie dla reakcji bez katalizatora przebiega według typowej ścieżki reakcji równowagowej. Przy założeniu reakcji o równych molach, kinetyczne równanie dla systemu równowagowego ma postać:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k_1C + \frac{k_1}{K_{eq}}(C_{init} - C)$$

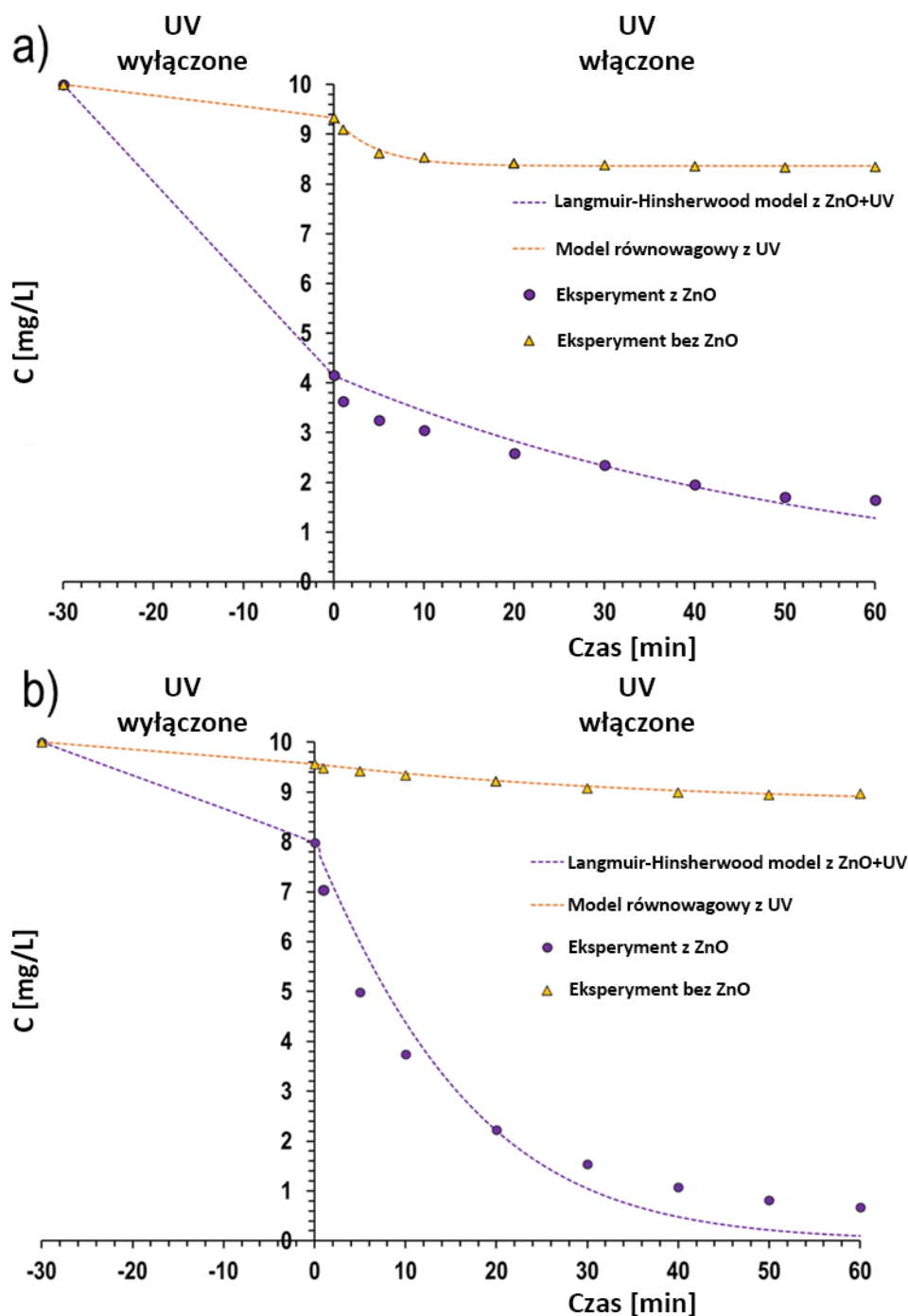
Równanie 5. Kinetyczne równanie dla systemu równowagowego

Algorytm szacowania stałej szybkości reakcji k_1 i stałej równowagi K jest dokładnie taki sam jak dla przypadku adsorpcji omówionego wcześniej w tekście.

Uzyskane wyniki dla wszystkich przypadków C₁₂E₁₀ i Tritonu X-100 jednoznacznie wskazują na poprawność przyjętych założeń. Dla reakcji bez katalizatora ZnO, reakcje wykazują charakter równowagi, podczas gdy fotodegradacja katalizowana z użyciem ZnO podlega modelowi Langmuira-Hinshelwooda. Tabele poniżej przedstawiają indywidualne wyniki uzyskane dla odpowiednich stałych dla wymienionych wcześniej reakcji. Jakość statystyczną dopasowania modelu mierzy minimalizowana wartość sumy reszt R. Uzyskane wartości R, które

są małe w porównaniu do kwadratu wartości bezwzględnych, wskazują, że uzyskane modele są dobrej jakości i prawidłowo odzwierciedlają analizowane procesy fotodegradacji.

Modele dopasowane do wyników eksperymentalnych przedstawiono na dwóch wykresach dla reakcji z katalizatorem i bez katalizatora. W celu przejrzystości prezentacji, względny ułamek zajętości miejsc adsorpcji θ jest przedstawiony na oddzielnych wykresach (Rysunek 48). Widać, że pokrycie zmniejsza się w trakcie procesu, co odpowiada malejącym stężeniom substratu.



Rysunek 48. Model Langmuira- Hinshelwooda dla katalizowanej i referencyjnej- niekatalizowanej fotodegradacji a) Triton X-100 i b) C₁₂E₁₀

Porównawcza analiza parametrów kinetycznych procesu fotodegradacji dla obu surfaktantów wykazała, że szybkość fotodegradacji w przypadku C₁₂E₁₀ wzrasta znacznie w porównaniu z Tritonem X-100 (Tabele 3 i 4).

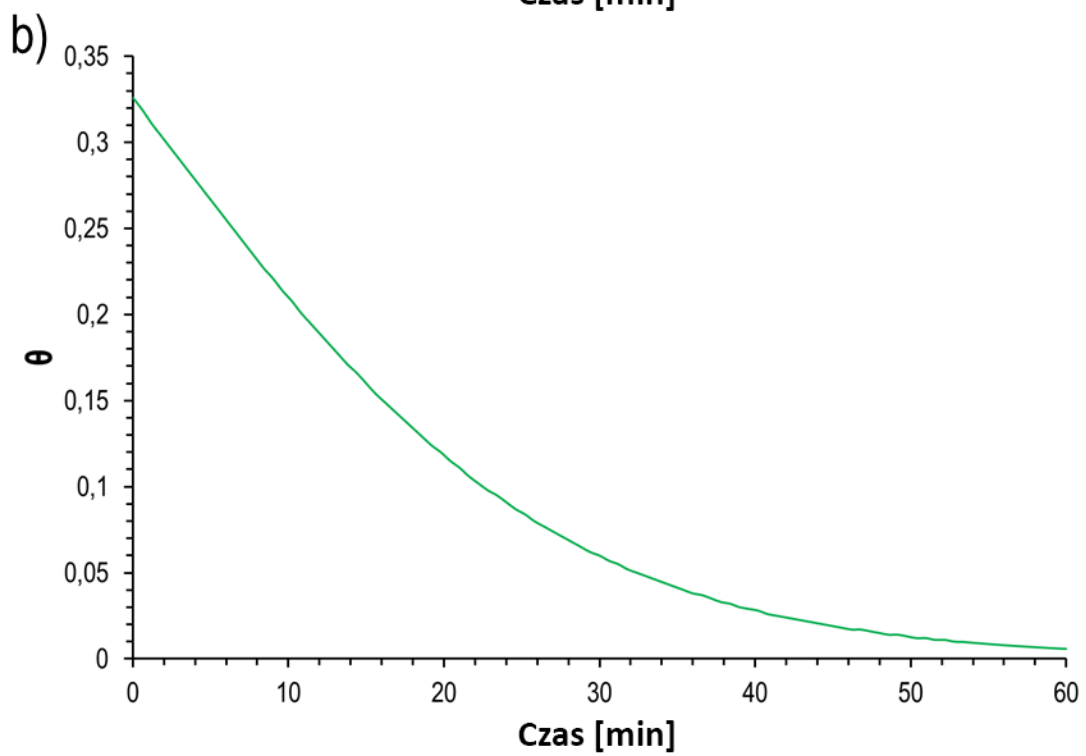
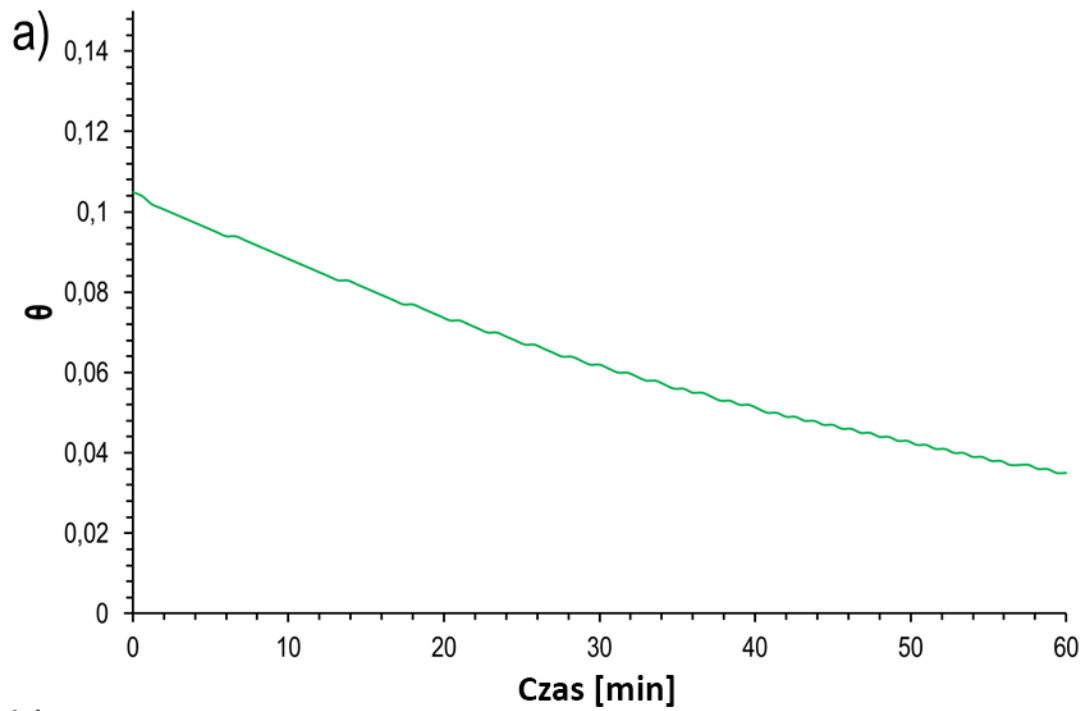
Tabela 3. Wyniki dla reakcji katalizowanej przez ZnO zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda

Związek	k_t	K	R
C ₁₂ E ₁₀	1,348	$6,061 \cdot 10^{-2}$	2,994
Triton X-100	$7,411 \cdot 10^{-1}$	$2,814 \cdot 10^{-2}$	$8,35 \cdot 10^{-1}$

Tabela 4. Wyniki dla niekatalizowanej reakcji porównawczej zgodnie z modelem równowagi

Związek	k_1	K	R
C ₁₂ E ₁₀	$2,243 \cdot 10^{-3}$	$9,377 \cdot 10^{-2}$	$1,251 \cdot 10^{-2}$
Triton X-100	$2,248 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$

Obserwowana różnica w szybkości fotodegradacji może wynikać z rozgałęzionego łańcucha węglowodorowego, który zwiększa odporność na utlenianie fotokatalityczne. Z drugiej strony, etoksyloany alkoholu dodecyłowego (C₁₂E₁₀) posiadają prosty łańcuch węglowodorowy, który podlega efektywnej fotodegradacji (Rysunek 48,49). Podobne zachowanie obserwuje się w przypadku zupełnie różnych procesów biodegradacji z udziałem mikroorganizmów, w których biologiczne procesy utleniania niejonowych surfaktantów zwykle skracają łańcuch oksyetylenowy o 2-3 jednostki, tworząc serię homologiczną. Dalszy metabolizm wiąże się z degradacją grupy alkilowej, a ostatecznie z rozpadem pierścienia [252,253].



Rysunek 49. Model Langmuira-Hinshelwoda dla związku katalizowanego oraz porównawczego modelu niekatalizowanego dla fotodegradacji a) Tritonu X-100 i b) $C_{12}E_{10}$

4.2. Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Wyniki uzyskane z dwóch oddzielnych prób eksperymentalnych posłużyły jako podstawa do określenia parametrów kinetyki reakcji. Zaproponowano, że system, w którym tylko promieniowanie UV-Vis było używane do indukowania reakcji, jest opisany przez kinetykę reakcji równowagowej, ponieważ reakcja przebiega w objętości i, co szczególnie widoczne przy wyższych stężeniach, dąży do odpowiedniego stężenia końcowego różnego od zera. Reakcja w systemie katalizowanym przez ZnO została przeprowadzona w dwóch kolejnych etapach: pierwszy etap bez naświetlania próbki promieniowaniem UV-Vis, a drugi etap z dodatkowym wprowadzeniem naświetlania UV-Vis. Dwa etapy są określone przez rozróżnienie oddzielnej fazy bez i z promieniowaniem UV-Vis. Dla reakcji bez katalizatora przy użyciu pobudzenia próbki promieniowaniem UV-Vis, model kinetyczny jest następujący:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k_1 C_t + \frac{k_1}{K_{eq}} (C_{init} - C_t)$$

Równanie 6. Model Kinetyczny dla reakcji bez katalizatora

W powyższym równaniu stała kinetyczna k_1 oraz stała równowagi K_{eq} są wartościami określonymi na podstawie wyników eksperymentalnych dotyczących zależności czasowej stężeń. Reakcję katalizowaną przez nanocząstki ZnO można opisać za pomocą reakcji pseudopierwszego rzędu (Równanie 7) lub reakcji pseudodrugiego rzędu (Równanie 8). Oba modele kinetyczne mają postać:

$$r_I = \frac{dq_t}{dt} = k_{q1}(q_e - q_t)$$

Równanie 7. Model kinetyczny reakcji pseudopierwszego rzędu

$$r_{II} = \frac{dq_t}{dt} = k_{q2}(q_e - q_t)^2$$

Równanie 8. Model kinetyczny reakcji pseudodrugiego rzędu

Procedura dopasowania parametrów kinetycznych opierała się na zastosowaniu algorytmu minimalizacji metody najmniejszych kwadratów nieliniowych. Odpowiednie modele kinetyczne były dopasowywane do odpowiednich zestawów danych eksperymentalnych opisujących szeregi czasowe. Proponowany algorytm składał się z dwóch kroków:

a) reformulacja modeli (Równanie 6), (Równanie 7) i (Równanie 8) w postaci całkowej (Równanie 9), (Równanie 10) i (Równanie 11),

b) dopasowanie parametrów modeli (Równanie 6), (Równanie 7) lub (Równanie 8) poprzez wykorzystanie ich odpowiednich reprezentacji całkowych.

Zamknięte rozwiązanie dla całek zostało znalezione dla wszystkich trzech modeli. Dla modelu bez katalizatora, który jest opisany Równaniem 6, znaleziono je w postaci:

$$C_t = \frac{C_{init}(1 + \exp\left(-\frac{k_1(K_{eq} + 1)t}{K_{eq}}\right)K_{eq})}{K_{eq} + 1}$$

Równanie 9. Reformulacja Równania 6 w postać całkową

Dla modelu opartego na Równaniu 7, forma całkowa jest następująca:

$$q_t = q_e + (q_{init} - q_e)\exp(-k_{q1}t)$$

Równanie 10. Reformulacja Równania 7 w postać całkową

Dla modelu opartego na Równaniu 8 dla kinetyki drugiego rzędu, forma całkowa jest następująca:

$$q_t = \frac{(q_e^2 - q_e q_{init})k_{q2}t + q_{init}}{1 + (q_e - q_{init})k_{q2}t}$$

Równanie 11. Reformulacja Równania 8 w postać całkową

Całkowanie jest wykonywane przy warunku początkowym ustalonym jako wartości C_{init} i q_{init} . Formuła całkowa została następnie użyta w procedurze dopasowania za pomocą algorytmu najmniejszych kwadratów.

Analiza równowagi została przeprowadzona na podstawie punktów eksperymentalnych uzyskanych w końcowym przedziale czasowym, zakładając ich charakter równowagi. Stężenia zostały przeliczone w celu uzyskania pojemności sorpcyjnych q_t w każdym punkcie czasowym, używając Równania 12. Dla każdego stosowanego stężenia składników otrzymano odpowiadającą mu pojemność równowagi q_e .

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

Równanie 12. Pojemność równowagi q_e

W powyższym równaniu, C_0 oznacza początkowe stężenie składnika w mieszaninie (mg/L), a C_t oznacza stężenie składnika w czasie pomiaru t (mg/L). Objętość mieszaniny oznaczana jest przez V , a masa adsorbentu przez m . Reakcję przeprowadzoną w ciemnej fazie eksperymentu uważa się za opartą wyłącznie na mechanizmie adsorpcji ze względu na brak promieniowania UV-Vis. W tym przypadku badano zarówno kinetykę pseudopierwszego rzędu, jak i pseudodrugiego rzędu w celu porównania dla analizowanych przypadków. Przetestowano izotermy Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkevicha [254-256]. Formuła izotermy Langmuira (Równanie 13) używana w tej pracy brzmi:

$$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + C_e k_L}$$

Równanie 13. Izoterma Langmuira

W powyższym równaniu, Q_0 oznacza zdolność adsorpcji jednowarstwowej (mg/g), a k_L oznacza stałą Langmuira (związana z energią swobodną adsorpcji) (L/mg). Równanie izotermy Freundlicha (Równanie 14) formułowane jest następująco:

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Równanie 14. Izoterma Freundlicha

Dwie zmienne k_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) i n są stałymi izotermy Freundlicha, związanymi odpowiednio z pojemnością adsorpcji adsorbentu i heterogenicznością powierzchni. Poniżej przedstawiono równanie izotermy Temkina (Równanie 15):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A C_e$$

Równanie 15. Równanie izotermy Temkina

Parametry A (L/g) i b_T (J/mol) to stałe izotermy Temkina, R – uniwersalna stała gazowa (8,314 J/mol K), T – temperatura (K). Izoterma Dubinina-Radushkevicha jest matematycznie najbardziej złożonym wyrażeniem spośród tych, które zostały przetestowane w tej pracy i jest przedstawiona poniżej (Równanie 16):

$$q_e = q_m e^{-k_{DR} \varepsilon^2}$$

Równanie 16. Izoterma Dubinina-Radushkevicha

W powyższym wyrażeniu, termin ε oznacza potencjał adsorpcji (J/mol), który jest określony wzorem (Równanie 17):

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$$

Równanie 17. Potencjał adsorpcji

W powyższym wyrażeniu, k_{DR} (mol^2J^2) to parametr związany z energią adsorpcji, a q_m (mg/g) to maksymalna pojemność adsorpcji. Izoterma Dubinina-Raduszkevicha pozwala również obliczyć średnią energię swobodną oddalania się cząsteczek od miejsca adsorpcji do nieskończoności, E (J/mol) (Równanie 18):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}}$$

Równanie 18. Średnia energia swobodna oddalania się cząsteczek od miejsca adsorpcji do nieskończoności

Wyniki dla każdego przypadku są przedstawione w tabelach 5 i 6.

Tabela 5. Wyniki dla etapu ciemnego reakcji dla kinetyki pierwszego rzędu k_{q1} oraz drugiego rzędu k_{q2} (Równanie 7) i (Równanie 8)

Surfaktanty anionowe	SDS	SDS	SDS	SDBS	SDBS	SDBS	Manoxol OT	Manoxol OT	Manoxol OT
	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
k_{q1}	$5,44 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-2}$	$6,91 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{+1}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-2}$
R^2k_{q1}	$8,81 \cdot 10^{-1}$	$9,08 \cdot 10^{-1}$	$9,28 \cdot 10^{-1}$	$7,22 \cdot 10^{-1}$	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$7,88 \cdot 10^{-2}$	$6,95 \cdot 10^{-1}$	$7,31 \cdot 10^{-1}$	$8,62 \cdot 10^{-1}$
k_{q2}	$8,44 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{+3}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$
R^2k_{q2}	$8,64 \cdot 10^{-1}$	$8,95 \cdot 10^{-1}$	$8,34 \cdot 10^{-1}$	$6,36 \cdot 10^{-1}$	$8,07 \cdot 10^{-1}$	$7,88 \cdot 10^{-2}$	$6,23 \cdot 10^{-1}$	$6,55 \cdot 10^{-1}$	$7,80 \cdot 10^{-1}$
Surfaktanty kationowe	BAC	BAC	BAC	DDAC	DDAC	DDAC	CTAB	CTAB	CTAB
	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
k_{q1}	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-2}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$7,77 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$4,79 \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$4,47 \cdot 10^{-2}$
R^2k_{q1}	$9,34 \cdot 10^{-1}$	$8,42 \cdot 10^{-1}$	$8,94 \cdot 10^{-1}$	$9,51 \cdot 10^{-1}$	$9,51 \cdot 10^{-1}$	$8,50 \cdot 10^{-1}$	$7,76 \cdot 10^{-1}$	$8,66 \cdot 10^{-1}$	$8,46 \cdot 10^{-1}$
k_{q2}	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$8,82 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
R^2k_{q2}	$9,07 \cdot 10^{-1}$	$7,40 \cdot 10^{-1}$	$8,69 \cdot 10^{-1}$	$9,14 \cdot 10^{-1}$	$9,76 \cdot 10^{-1}$	$7,78 \cdot 10^{-1}$	$7,40 \cdot 10^{-1}$	$7,87 \cdot 10^{-1}$	$7,75 \cdot 10^{-1}$

Tabela 5. Ciąg dalszy.

Surfaktanty niejonowe	Triton X-100 10 mg/L	Triton X-100 100 mg/L	Triton X-100 1000 mg/L	C ₁₂ E ₁₀ 10 mg/L	C ₁₂ E ₁₀ 100 mg/L	C ₁₂ E ₁₀ 1000 mg/L	Rokopol 30p27 10 mg/L	Rokopol 30p27 100 mg/L	Rokopol 30p27 1000 mg/L
k_{q1}	1,21·10 ⁻¹	2,17·10 ⁻¹	4,87·10 ⁻¹	1,06·10 ⁻¹	1,59·10 ⁻¹	9,88·10 ⁻²	1,01	1,66·10 ⁻¹	7,45·10 ⁻²
R²k_{q1}	8,15·10 ⁻¹	8,66·10 ⁻¹	9,18·10 ⁻¹	8,84·10 ⁻¹	8,39·10 ⁻¹	7,91·10 ⁻¹	6,39·10 ⁻¹	7,50·10 ⁻¹	9,31·10 ⁻¹
k_{q2}	5,06·10 ⁻²	5,62·10 ⁻²	9,02·10 ⁻³	1,82·10 ⁻¹	3,42·10 ⁻²	2,47·10 ⁻³	7,34·10 ⁻¹	7,14·10 ⁻²	6,88·10 ⁻⁴
R²k_{q2}	8,70·10 ⁻¹	9,58·10 ⁻¹	9,90·10 ⁻¹	8,55·10 ⁻¹	9,19·10 ⁻¹	7,94·10 ⁻¹	8,14·10 ⁻¹	8,40·10 ⁻¹	9,09·10 ⁻¹

Tabela 6. Wyniki równowagi dla etapu ciemnego (adsorpcji) układu eksperymentalnego

	BAC	DDAC	CTAB	SDS	SDBS	Manoxol OT	Triton X-100	C ₁₂ E ₁₀	Rokopol 30p27
Langmuir									
k_L	1.29·10 ⁻⁴	2.18·10 ⁻⁴	3.71·10 ⁻⁴	7.02·10 ⁻³	5.02·10 ⁻³	3.94·10 ⁻⁶	1.38·10 ⁻⁵	3.96·10 ⁻⁴	2.54·10 ⁻⁶
Q₀	779,569	385,997	261,759	27,922	15,072	27420,150	7,17·10 ³	2,91·10 ²	7,61·10 ⁴
R²	0,993	0,998	0,998	0,999	0,990	0,998	0,99626	1,00000	0,99149
Freundlich									
k_F	0,148	0,127	0,179	1,479	0,647	0,035	1,07·10 ⁻¹	1,95·10 ⁻¹	3,49·10 ⁻³
n	0,926	0,911	0,866	0,408	0,430	1,164	9,86·10 ⁻¹	8,75·10 ⁻¹	1,58·10 ⁰
R²	0,993	0,999	0,998	0,960	0,999	1,000	0,99629	0,99997	0,99993
Temkin									
A	0,070	0,064	0,067	0,118	0,138	0,054	6,48·10 ⁻²	5,98·10 ⁻²	4,94·10 ⁻²
b_t	136,056	169,700	166,394	484,060	1012,211	105,404	1,22·10 ²	1,38·10 ²	5,81·10 ¹
R²	0,776	0,806	0,813	0,997	0,950	0,790	0,7803	0,8396	0,76412
Dubinin-Radushkevich									
q_m	90,975	70,637	72,297	24,591	55,950	110,951	9,98·10 ¹	8,42·10 ¹	2,02·10 ²
k_{DR}	3,88·10 ⁻³	3,71·10 ⁻³	3,53·10 ⁻³	1,27·10 ⁻³	2,52·10 ⁻¹	4,64·10 ⁻³	4,07·10 ⁻³	3,45·10 ⁻³	6,28·10 ⁻³
E	11,348	11,610	11,897	19,870	1,410	10,378	1,11·10 ¹	1,20·10 ¹	8,92·10 ⁰
R²	0,990	0,997	0,996	0,994	0,599	1,000	0,9945	0,9996	0,99992

Wyniki przedstawione w Tabeli 6 pokazują, że dla reakcji przeprowadzanych bez promieniowania UV-Vis, szybkość maleje w kolejności anionowych, niejonowych i najwolniejszych kationowych substancji. Wyniki tych eksperymentów pokazują, że rodzaj środka powierzchniowo czynnego ma duży wpływ na szybkość reakcji w etapie ciemnym.

Badania izoterm równowagi (Tabela 6) wskazują, że w przypadku bez pobudzenia UV-Vis (etap adsorpcji), najbardziej odpowiednie modele z punktu widzenia statystycznego to modele Freundlicha, Langmuira lub Dubinina-Radushkevicha. Najniższe wartości R^2 dla izoterm Temkina wskazują, że jest ona najmniej skuteczna w wyjaśnianiu wyników eksperymentu.

Tabela 7. Wyniki reakcji etapu ZnO+UV-Vis (degradacja fotokatalityczna) dla kinetyki pierwszego rzędu k_{q1} oraz kinetyki drugiego rzędu k_{q2} (Równanie 7) i (Równanie 8)

Surfaktanty anionowe	SDS	SDS	SDS	SDBS	SDBS	SDBS	Manoxol OT	Manoxol OT	Manoxol OT
	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
k_{q1}	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$5,03 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$9,02 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-1}$
$R^2 k_{q1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$	$9,85 \cdot 10^{-1}$	$7,21 \cdot 10^{-2}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	$7,70 \cdot 10^{-1}$	$8,78 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-1}$
k_{q2}	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
$R^2 k_{q2}$	$9,52 \cdot 10^{-1}$	$9,30 \cdot 10^{-1}$	$5,12 \cdot 10^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-1}$	$9,14 \cdot 10^{-1}$	$7,73 \cdot 10^{-1}$	$9,35 \cdot 10^{-1}$	$9,19 \cdot 10^{-1}$	$9,65 \cdot 10^{-1}$
Surfaktanty kationowe	BAC	BAC	BAC	DDAC	DDAC	DDAC	CTAB	CTAB	CTAB
	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
k_{q1}	$2,47 \cdot 10^{-1}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$
$R^2 k_{q1}$	$9,97 \cdot 10^{-1}$	$8,31 \cdot 10^{-1}$	$9,77 \cdot 10^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-1}$	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$9,06 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$8,12 \cdot 10^{-1}$	$7,39 \cdot 10^{-2}$
k_{q2}	$6,15 \cdot 10^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$
$R^2 k_{q2}$	$6,14 \cdot 10^{-1}$	$8,68 \cdot 10^{-1}$	$8,87 \cdot 10^{-1}$	$7,88 \cdot 10^{-1}$	$8,02 \cdot 10^{-1}$	$9,68 \cdot 10^{-1}$	$9,27 \cdot 10^{-1}$	$7,65 \cdot 10^{-1}$	$7,91 \cdot 10^{-1}$
Surfaktanty niejonowe	Triton X-100	Triton X-100	Triton X-100	C ₁₂ E ₁₀	C ₁₂ E ₁₀	C ₁₂ E ₁₀	Rokopol 30p27	Rokopol 30p27	Rokopol 30p27
	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L	10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
k_{q1}	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-2}$	$3,37 \cdot 10^{-2}$
$R^2 k_{q1}$	$9,70 \cdot 10^{-1}$	$9,80 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-2}$	$9,88 \cdot 10^{-1}$	$9,88 \cdot 10^{-1}$	$7,67 \cdot 10^{-1}$	$9,67 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$	$8,91 \cdot 10^{-1}$
k_{q2}	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
$R^2 k_{q2}$	$9,95 \cdot 10^{-1}$	$9,42 \cdot 10^{-1}$	$6,93 \cdot 10^{-1}$	$9,48 \cdot 10^{-1}$	$9,54 \cdot 10^{-1}$	$8,23 \cdot 10^{-1}$	$9,32 \cdot 10^{-1}$	$9,49 \cdot 10^{-1}$	$9,35 \cdot 10^{-1}$

Celem obliczeń, których wyniki przedstawiono w Tabeli 7, było porównanie parametrów kinetycznych dla modeli pierwszego i drugiego rzędu dla różnych rodzajów substancji. Szczególny nacisk został położony na reaktywność związków kationowych, niejonowych i anionowych w obecności ZnO i światła UV-Vis. Wyniki wykazały, że substancje kationowe były najbardziej reaktywne, a następnie substancje niejonowe. Związki anionowe były najmniej reaktywne spośród trzech grup. Te wyniki sugerują, że rodzaj związku odgrywa istotną rolę w reaktywności układu.

Tabela 8. Kinetyka reakcji tylko z UV-Vis - bez katalizatora, Równanie 6

Surfaktanty anionowe	SDS 10 mg/L	SDS 100 mg/L	SDS 1000 mg/L	SDBS 10 mg/L	SDBS 100 mg/L	SDBS 1000 mg/L	Manoxol OT 10 mg/L	Manoxol OT 100 mg/L	Manoxol OT 1000 mg/L
k_1	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-2}$	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$
K_{eq}	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$3,72 \cdot 10^{-1}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-1}$
R^2k_{q1}	$9,82 \cdot 10^{-1}$	$8,35 \cdot 10^{-1}$	$7,96 \cdot 10^{-1}$	$9,94 \cdot 10^{-1}$	$9,26 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-1}$	$9,92 \cdot 10^{-1}$	$9,25 \cdot 10^{-1}$	$8,30 \cdot 10^{-1}$
Surfaktanty kationowe	BAC 10 mg/L	BAC 100 mg/L	BAC 1000 mg/L	DDAC 10 mg/L	DDAC 100 mg/L	DDAC 1000 mg/L	CTAB 10 mg/L	CTAB 100 mg/L	CTAB 1000 mg/L
k_1	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-2}$	$6,41 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$
K_{eq}	$6,17 \cdot 10^{-1}$	1,23	1,00	$8,21 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-1}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-0}$	$7,76 \cdot 10^{-3}$
R^2k_{q1}	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$9,79 \cdot 10^{-1}$	$9,56 \cdot 10^{-1}$	$9,12 \cdot 10^{-1}$	$9,46 \cdot 10^{-1}$	$8,98 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$9,64 \cdot 10^{-1}$	$9,36 \cdot 10^{-1}$
Surfaktanty niejonowe	Triton X-100 10 mg/L	Triton X-100 100 mg/L	Triton X-100 1000 mg/L	$C_{12}E_{10}$ 10 mg/L	$C_{12}E_{10}$ 100 mg/L	$C_{12}E_{10}$ 1000 mg/L	Rokopol 30p27 10 mg/L	Rokopol 30p27 100 mg/L	Rokopol 30p27 1000 mg/L
k_1	$6,71 \cdot 10^{-2}$	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$6,53 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$4,53 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$6,47 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-3}$
K_{eq}	3,65	1,92	$7,98 \cdot 10^{-1}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$6,39 \cdot 10^{-1}$	$4,97 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-1}$
R^2k_{q1}	$9,62 \cdot 10^{-1}$	$9,82 \cdot 10^{-1}$	$8,08 \cdot 10^{-1}$	$9,65 \cdot 10^{-1}$	$9,12 \cdot 10^{-1}$	$9,72 \cdot 10^{-1}$	$9,67 \cdot 10^{-1}$	$98,00 \cdot 10^{-1}$	$9,41 \cdot 10^{-1}$

Dla przypadku, w którym reakcje zostały przeprowadzone bez katalizatora, używając tylko UV-Vis, stałe kinetyczne w Tabeli 8 wskazują, że najwyższe szybkości reakcji osiągnęte są dla związków anionowych, następnie dla niejonowych i na końcu dla związków kationowych.

4.3. Parametry kinetyczne dla degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis

Obliczenia stałych kinetycznych zostały przeprowadzone na podstawie pomiarów stężeń w trakcie reakcji. Uwzględniono trzy rodzaje modeli kinetycznych: model Langmuira-Hinshelwooda oraz dwa modele bilansowe - pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu. Ponieważ szybkość reakcji zależy od zmian stężenia w czasie, aby dopasować dane do równań kinetycznych, należy je przekształcić - można to zrobić poprzez całkowanie równań lub różniczkowanie danych eksperymentalnych. Ostateczne wyniki powinny być jednakowe, jednak wybór metody

numerycznej może zależeć od konkretnej sytuacji. W przypadku równania Langmuira-Hinshelwooda, które nie jest całkowne analitycznie, należało operować na zróżniczkowanych danych. Natomiast w przypadku kinetyk pseudopierwszego i drugiego rzędu, można je łatwo całkować, więc lepiej pozostawić dane w dziedzinie całkowej.

- Langmuir-Hinshelwood

W przypadku kinetyki Langmuira-Hinshelwooda równanie ma postać:

$$\frac{d}{dt}C(t) = \frac{k_s * K * C(t)}{1 + K * C(t)}$$

Równanie 19. Równanie kinetyki Langmuira-Hinshelwooda

Aby przedstawić przebieg punktów eksperymentalnych, można opisać lewą stronę tego równania wybraną, łatwo różniczkowalną funkcją czasu. W tym celu posłużono się pomocniczą funkcją, która dobrze odzwierciedla bieg mierzonych punktów o postaci:

$$C(t) = \frac{a * e^{b*x+c} + d}{a * e^{b*x+c} + e}$$

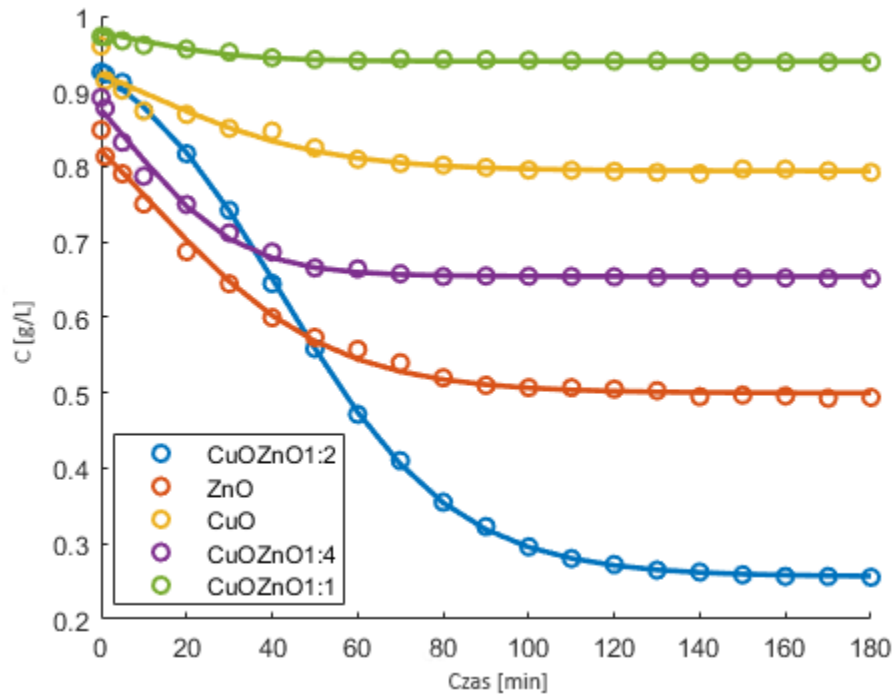
Równanie 20. Pomocnicza funkcja mierzonych punktów

Na podstawie powyższego równania wyznacza się parametry a, b, c, d, e poprzez dopasowanie do danych eksperymentalnych. Wyznaczone parametry podano w tabeli poniżej:

Tabela 9. Wartości wyznaczonych parametrów a, b, c, d, e

	a	b	c	d	R²
CuO-ZnO (1:2 cz. wag.)	1,7517	-0,0503	0,8075	0,1185	0,9998
ZnO	1,2244	-0,0484	0,3030	0,4605	0,9941
CuO	0,3808	-0,0484	1,6742	0,9768	0,9501
CuO-ZnO (1:4 cz. wag.)	1,3708	-0,0787	0,2277	0,6351	0,9913
CuO-ZnO (1:1 cz. wag.)	1,1876	-0,0777	0,2820	0,8458	0,9454

Przebieg dopasowanych funkcji przedstawiono na Rysunku 50:



Rysunek 50. Funkcja pomocnicza $C(x)$ używana do dopasowania kinetyki Langmuira-Hinshelwooda

Zróżniczkowana postać powyższej funkcji brzmi:

$$\frac{d}{dx} C(x) = \frac{a * b * \exp(b * x + c)}{a * \exp(b * x + c) + e} - \frac{(a * \exp(b * x + c) + d) * a * b * \exp(b * x + c)}{(a * \exp(b * x + c) + e)^2}$$

Równanie 21. Zróżniczkowana postać funkcji pomocniczej

Podstawiając do Równania 19 i wyodrębniając $C(t)$ otrzymujemy wyrażenie do minimalizacji funkcji Langmuira-Hinshelwooda wyznaczając przy tym wartości stałych k_s oraz K .

$$C(t) = \frac{a * b \exp(b * x + c)(-e + d)}{K(-a * b \exp(b * x + c)e + a * b \exp(b * x + c)d + \dots + k_s * a^2 (\exp(b * x + c))^2 + 2k_s * a \exp(b * x + c)e + k_s * e^2)}$$

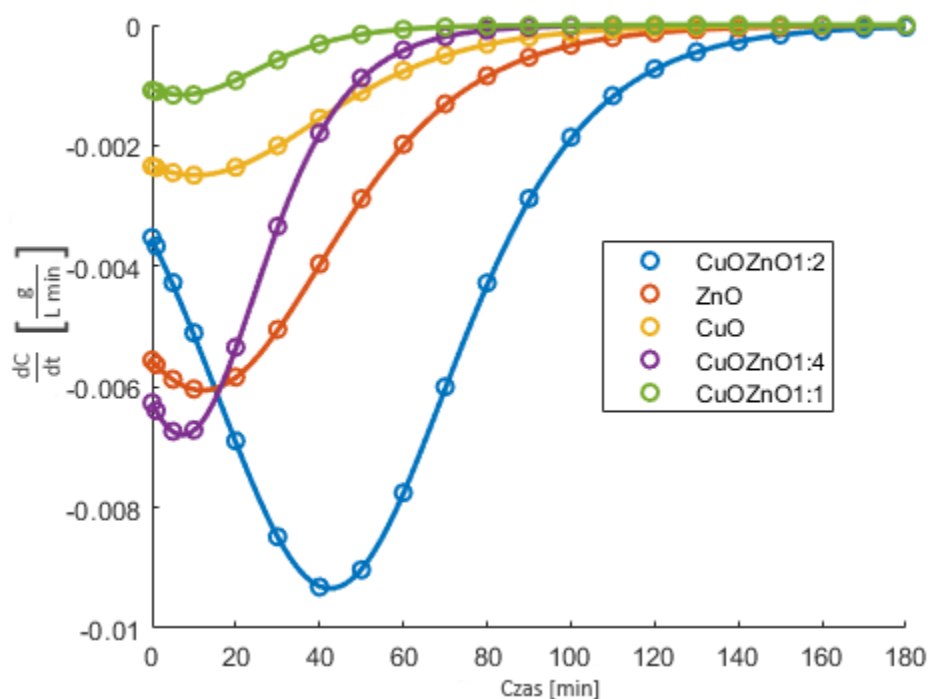
Równanie 22. Minimalizacja funkcji Langmuira-Hinshelwooda

Wyrażenie powyższe uwzględnia bieg punktów eksperymentalnych za pomocą stałych a , b , c , d oraz e i jest w następnej kolejności poddane minimalizacji. Otrzymane wartości kinetyki Langmuira-Hinshelwooda zaprezentowano poniżej:

Tabela 10. Wartości kinetyki Langmuira-Hinshelwooda

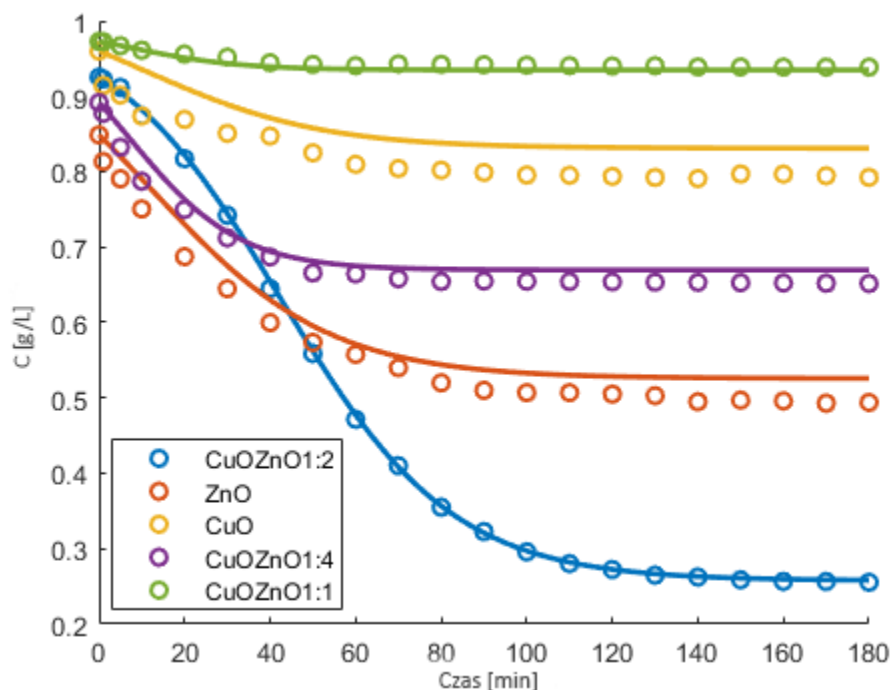
	k_s	K	R^2
CuO-ZnO (1:2 cz. wag.)	0,4994	1,9681	0,9999
ZnO	0,4834	2,0404	1,0000
CuO	0,1042	9,3730	1,0000
CuO-ZnO (1:4 cz. wag.)	0,4871	2,0220	1,0000
CuO- ZnO (1:1 cz. wag.)	0,1000	9,9980	0,9998

Przebiegi krzywych kinetycznych w dziedzinie różniczkowej ilustrujące zmiany szybkości reakcji dla zastosowanych katalizatorów przedstawiono poniżej:



Rysunek 51. Szybkość reakcji zgodnie z kinetyką Langmuira-Hinshelwooda

Natomiast przebieg stężeń w świetle kinetyki Langmuira-Hinshelwooda prezentuje się następująco:



Rysunek 52. Kinetyka Langmuira-Hinshelwooda

Ujemne wartości, jakie występują podczas ewolucji krzywych szybkości, wskazują na szybkość ubywania substratu. Jednakże, proces ten zachodzi z różnymi prędkościami w różnych chwilach czasowych. Widoczne jest, że dla CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) mamy do czynienia z najbardziej gwałtownym przebiegiem a reakcja jest najszybsza w 40 minucie procesu.

- Pseudopierwszy i drugi rząd

W przypadku sformułowania kinetyk pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu, mamy do czynienia z łatwo całkowalnymi postaciami, które brzmią odpowiednio:

Sformułowanie całkowite dla kinetyki pseudopierwszego rzędu:

$$C(t) = C_{eq} + e^{k_1 * t} (C_{init} - C_{eq})$$

Równanie 23. Sformułowanie całkowite kinetyki pseudopierwszego rzędu

Sformułowanie całkowite dla kinetyki pseudodrugiego rzędu:

$$C(t) = \frac{-k_2 * t * C_{eq} * C_{init} + k_2 * t * C_{eq}^2 - C_{init}}{-1 - k_2 * t * C_{init} + k_2 * t * C_{eq}}$$

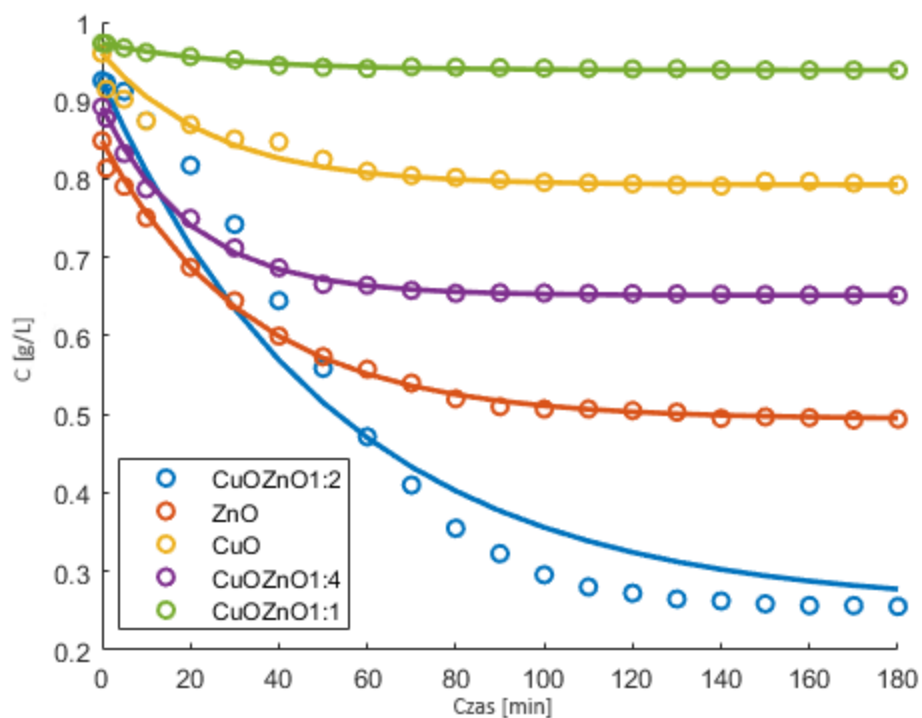
Równanie 24. Sformułowanie całkowite kinetyki pseudodrugiego rzędu

Oba powyższe modele zostały poddane procedurze minimalizacji dla zmiennych minimalizujących, tj. odpowiednio k_1 i k_2 .

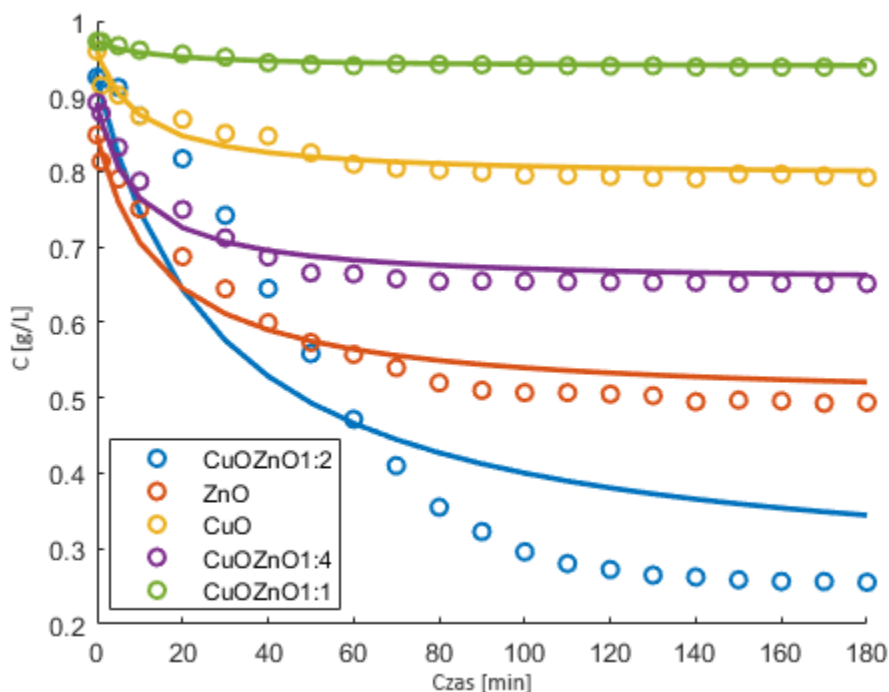
Tabela 11. Wartości k_1 i k_2 po procedurze minimalizacji dla zmiennych minimalizujących

	k_1	R^2	k_2	R^2
CuO-ZnO (1:2 cz. wag.)	0,0190	0,9579	0,0541	0,8522
ZnO	0,0303	0,9967	0,1896	0,9428
CuO	0,0400	0,9172	0,6109	0,9296
CuO-ZnO (1:4 cz. wag.)	0,0495	0,9973	0,4671	0,9541
CuO-ZnO (1:1 cz. wag.)	0,0361	0,9866	2,2840	0,9510

Widać wyraźnie, że model drugiego rzędu daje gorsze dopasowania niż model pierwszego rzędu. Możliwym wyjaśnieniem może być to, że model drugiego rzędu nie jest odpowiedni dla mierzonych danych. Model drugiego rzędu zakłada, że związek między zmiennymi niezależnymi i zależnymi jest kwadratowy, w tym przypadku założenie to dotyczy konkretnie szybkości zmian stężenia. Statystycznie zatem w przypadku prezentowanych zestawów danych model pierwszego rzędu może zapewnić lepsze dopasowanie do danych. Jest to także widoczne na kolejnych wykresach:



Rysunek 53. Kinetyka pseudopierwszego rzędu



Rysunek 54. Kinetyka pseudodrugiego rzędu

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń dla trzech wybranych modeli kinetycznych można wywnioskować, że model Langmuira-Hinshelwooda jest najbardziej odpowiednim w analizowanych przypadkach eksperymentalnych.

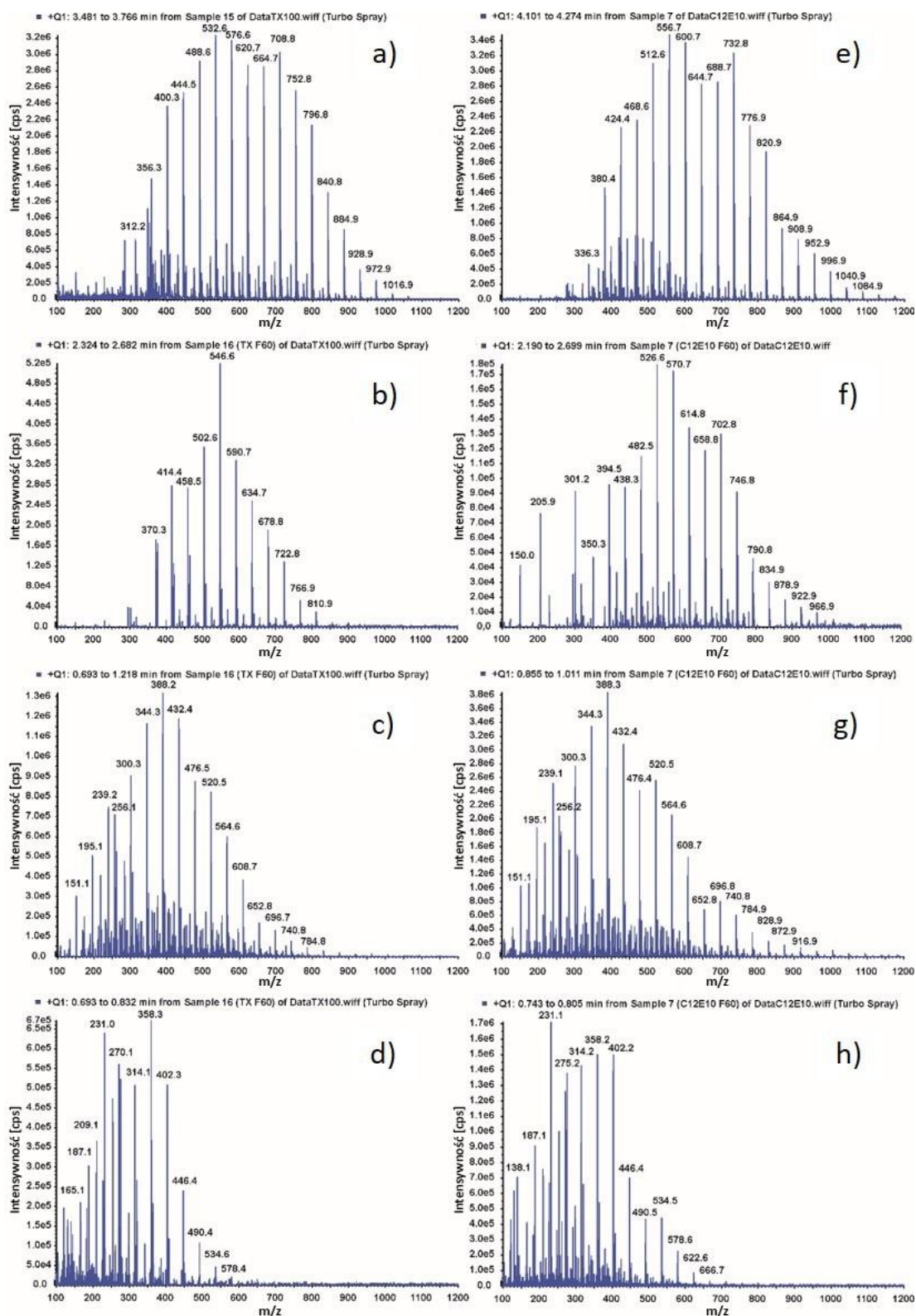
5. Produkty rozkładu i ich toksyczność – zadanie V

5.1. Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Przeprowadzono analizę LC-MS/MS w celu uzyskania informacji dotyczących związków powstających podczas fotodegradacji obu surfaktantów niejonowych. Na Rysunku 55 przedstawiono spektra dwóch surfaktantów poddanych badaniom oraz produkty wynikające z ich fotodegradacji. Spektra Tritonu X-100 i jego produktów degradacji przedstawiono po lewej stronie rysunku 8, natomiast spektra dodecyłowego alkoholu etoksyłowanego ($C_{12}E_{10}$) po prawej stronie. Produkty degradacji badano po 30 i 60 minutach. Wszystkie testy wykazały obecność podobnych produktów, choć o różnych intensywnościach. Triton X-100 zawiera homologi, które obejmują od $n = 2$ (m/z 312) do $n = 21$ (m/z 1060) grup etoksyłowych w cząsteczce, jak można zobaczyć na spektrum (Rysunek 55a), podczas gdy $C_{12}E_{10}$ zawiera homologi, które obejmują od $n = 3$ (m/z 336) do $n = 21$ (m/z 1128) grup etoksyłowych (Rysunek 55b). Piki różnią się od siebie o 44 Da, co wskazuje na różnicę jednej grupy etoksyłowej, przedstawione m/z można zidentyfikować jako

związki z dodatkiem grupy NH_4^+ . Następne sekcje na Rysunku 55 przedstawiają spektra produktów powstałych podczas fotodegradacji. Triton X-100 i $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ zostały utlenione do ich pochodnych kwasów karboksylowych przedstawione odpowiednio na Rysunku 55b i 55f. Zidentyfikowano serie homologów od m/z 370 ($n = 3$) do m/z 810 ($n = 13$) oraz od m/z 350 ($n = 3$) do m/z 966 ($n = 17$) dla oksydowanego Tritonu X-100 i $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$, odpowiednio. Ostatnie cztery spektra (Rysunek 55c, d, g, h) wskazują obecność polietylenoglikolu i jego oksydowanej formy z grupą karboksylową po jednej stronie łańcucha.

Obecność polietylenoglikolu wśród produktów fotodegradacji sugeruje, że cząsteczki macierzyste (zarówno oktylofenol etoksylogowany, jak i dodecyłowy alkohol etoksylogowany) prawdopodobnie uległy rozszczepieniu na część hydrofobową i hydrofilową, tak jak opisano w raporcie Zhang i Wan [257] dotyczącym fotodegradacji Tritonu X-100 przy użyciu TiO_2 .

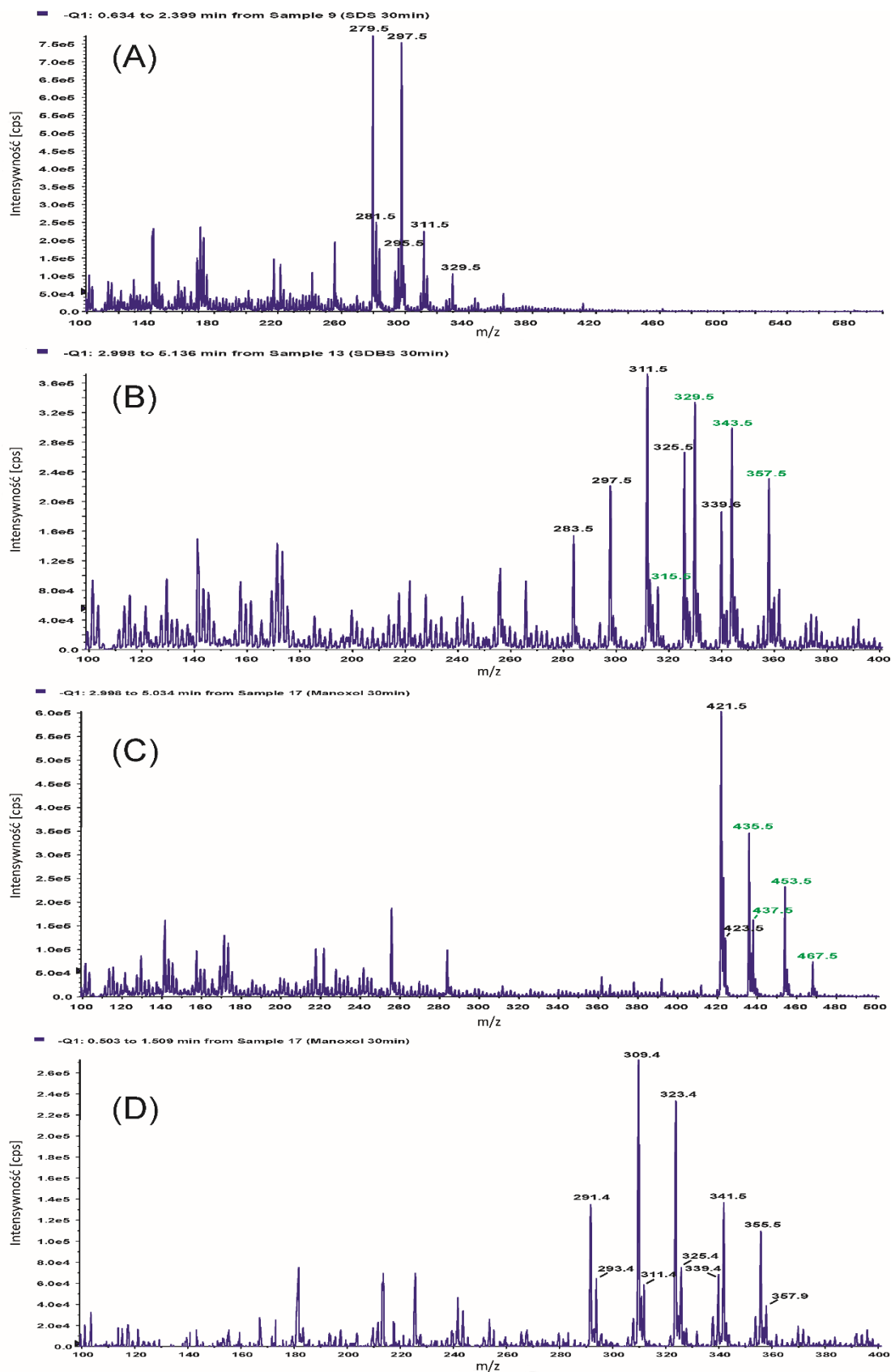


Rysunek 55. Widma masowe Tritonu X-100 i produktów jego degradacji (lewa strona) oraz C₁₂E₁₀ i produktów jego degradacji (prawa strona) uzyskane po 60 min degradacji. Surowe środki powierzchniowo czynne w (a) i (e), środki powierzchniowo czynne zakończone grupą karboksylową w (b) i (f), poli(glikole etylenowe) w (c) i (g) oraz jednostronnie zakończone karboksylem poli(glikole etylenowe) w (d) i (h)

5.2. Produkty rozkładu surfaktantów kationowych, anionowych oraz niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Przeprowadzono analizę LC-MS/MS w celu uzyskania informacji dotyczących związków powstałych podczas degradacji testowanych surfaktantów. Trzy serie próbek dla każdego surfaktantu zostały zbadane przy użyciu systemu LC-MS/MS: na początku testów oraz po 30 i 60 minutach degradacji. Dla SDS analizowanego w trybie ujemnych jonów, znaleziono pik przy $m/z = 265$, odpowiadający cząsteczce z utraconym jonem sodu. W trakcie procesu degradacji powstało kilka związków, a zmiany w strukturze obejmują dwa procesy: dodawanie grupy OH (przesunięcie masowe o 16 Da) oraz dodawanie grupy OH przy jednoczesnej eliminacji wodoru (przesunięcie masowe o 14 Da). W wyniku tego wykryto polihydroksyaldehydy i enole w mieszaninie degradacyjnej. Charakterystyczne jony dla tych związków zostały wykryte przy $m/z = 279, 297, 311$ i 329 , oraz jony o niższej intensywności przy $m/z = 281$ i 295 (Rysunek 56A).

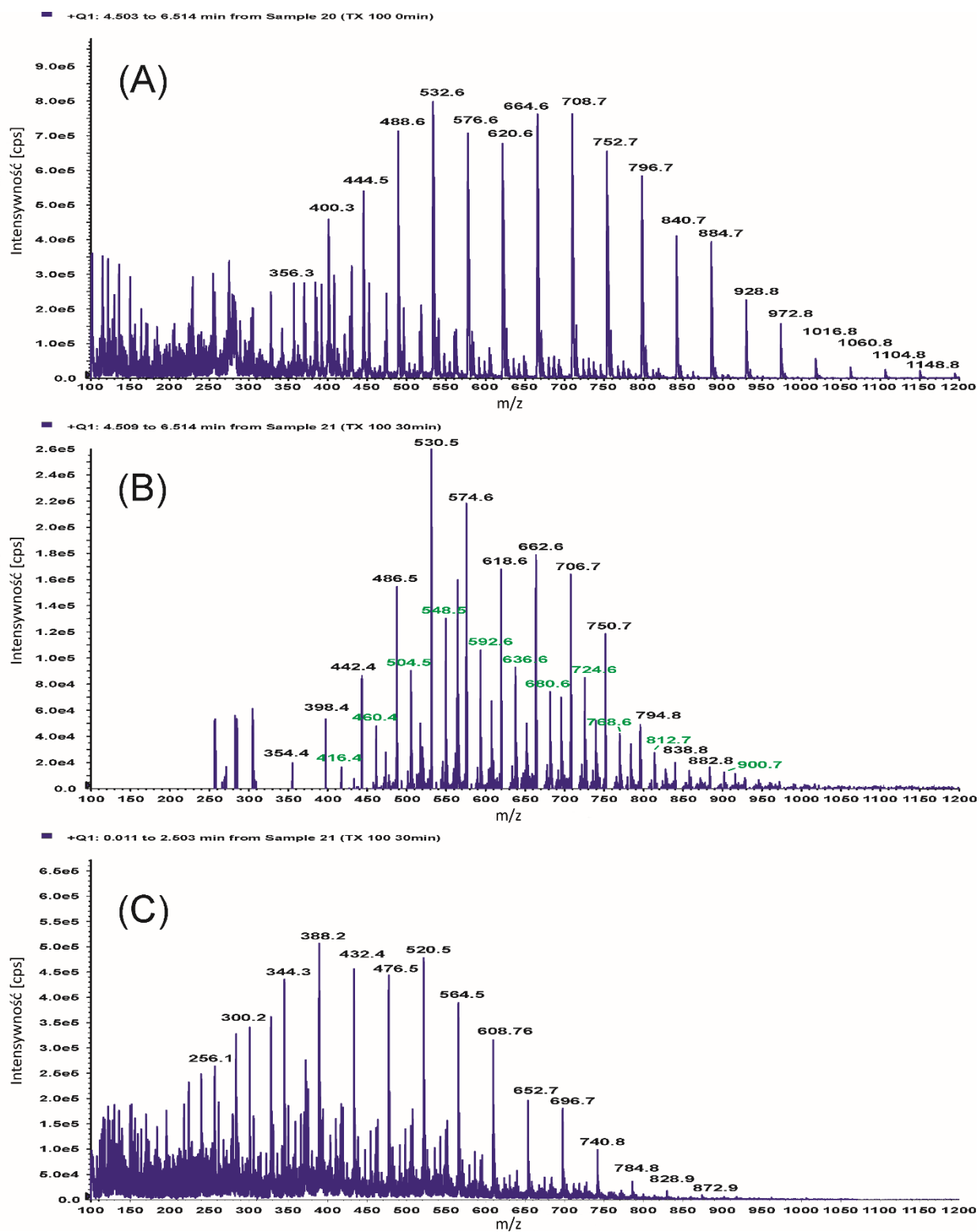
SDBS został również zbadany w trybie ujemnych jonów. Ponieważ SDBS jest mieszaniną związków, znaleziono pięć jonów odpowiadających utraconym cząsteczkom o $m/z = 283, 297, 311, 325$ i 339 . W trakcie procesu degradacji do pierścienia przyłączono dwie grupy hydroksylowe, co spowodowało przesunięcie masowe o 32 Da. Charakterystyczne jony zostały zaobserwowane przy $m/z = 315, 329, 343$ i 357 (Rysunek 56B). Manoxol ma masę cząsteczkową 444 Da. Dlatego utrata jonu sodu powinna prowadzić do powstania jonu o $m/z = 421$, ale znaleziono również jon o $m/z = 423$, który był znacznie bardziej intensywny (20%) niż oczekiwany z uwagi na obecność izotopu ^{34}S (4%), co sugeruje obecność dwóch podobnych związków - jednego z podwójnym wiązaniem. Jak w przypadku SDS, zaobserwowano jony odpowiadające dodaniu grupy OH (przesunięcie masowe o 16 Da) lub dodaniu grupy OH przy jednoczesnej eliminacji wodoru (przesunięcie masowe o 14 Da). Reprezentowane są one przez jony o $m/z = 435, 437, 453$ i 467 (Rysunek 56C). Ponadto, znaleziono także inną grupę produktów degradacji, które powstały w wyniku rozszczepienia cząsteczki Manoxol. Te produkty degradacji eluowały około dwukrotnie wcześniej niż Manoxol, a ich jony zostały znalezione przy $m/z = 291, 293, 309, 311, 323, 325, 339, 341, 355$ i 357 (Rysunek 56D). Podobnie jak opisano powyżej, te jony powstały również w wyniku dodawania grupy OH z lub bez eliminacji wodoru.



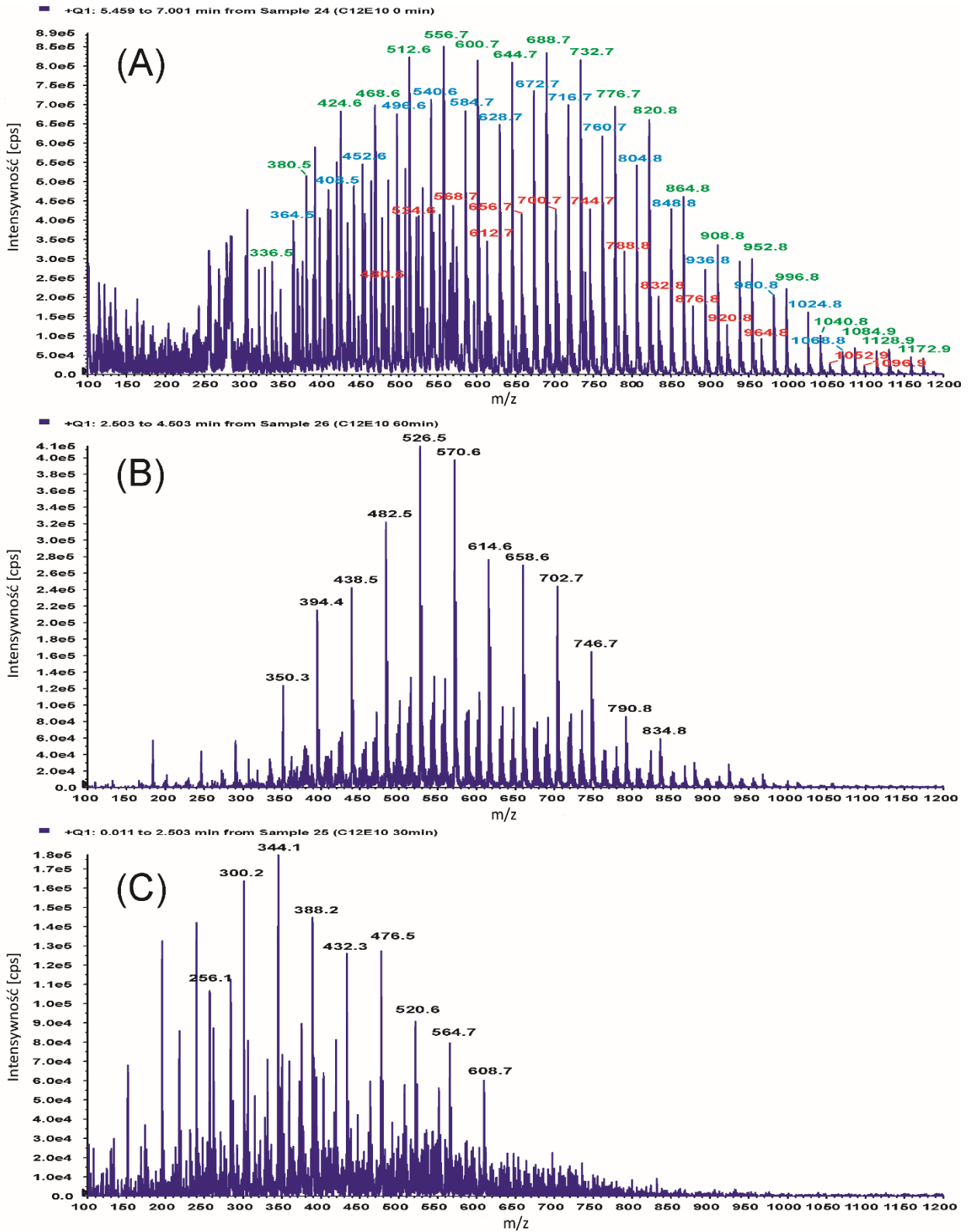
Rysunek 56. Spektre masowe A) produktów degradacji SDS, B) SDBS i jego produktów degradacji, C) Manoxol OT i jego produktów degradacji oksydacyjnej, D) produktów degradacji oksydacyjnej przez rozszczepienie Manoxol

Triton X-100 należy do grupy surfaktantów etoksyloowanych. Jego charakterystyczną cechą jest długi łańcuch zawierający powtarzające się grupy etoksy o masie 44 Da, co umożliwia związkowi rozpuszczalność w wodzie. Hydrofobowa część cząsteczki zawiera pierścień benzenowy i rozgałęziony łańcuch alkilowy w pozycji para do łańcucha etoksy. Triton X-100 był analizowany w trybie jonizacji dodatniej w formie jonów amonowych. Na początku procesu cząsteczki zawierały od 4 do 22 grup etoksy, a odpowiadające im jony zostały znalezione przy $m/z =$ od 356 do 1148 (Rysunek 57A).

Proces degradacji spowodował powstanie dwóch rodzajów związków, wynikających z utleniania cząsteczek macierzystych oraz powstałych podczas rozszczepienia cząsteczki i tworzenia się polietylenowych glikoli (PEG). Pierwsza grupa obejmowała aldehydy, które powstały podczas utleniania łańcucha etoksy (o m/z w zakresie od 354 do 882, czyli 4-16 grup etoksy), oraz alkohole powstałe w wyniku utleniania łańcucha alifatycznego (m/z 416-900 odpowiadające 5-16 grupom etoksy) (Rysunek 57B). Wśród związków powstałych w wyniku rozszczepienia cząsteczki wykryto dwie grupy - PEGi (o $m/z =$ od 256 do 872, czyli zawierające od 5 do 19 grup etoksy) oraz dwukarboksyloowane PEGi, posiadające dwa grupy karboksylowe w cząsteczce. Znalaziono je w zakresie m/z od 152 do 636, odpowiadającym 2 lub 13 grupom etoksy (Rysunek 57C). Dodecyłowy alkohol etoksyloowany zawiera wiele związków, ponieważ cząsteczka może zawierać różne liczby grup etoksy, a także jego hydrofobowy łańcuch może się nieznacznie różnić pod względem długości. Wyniki uzyskane przy użyciu LC-MS/MS wykazały, że badany surfaktant jest mieszaniną etoksyloanych dodekanolu, tetradekanolu i heksadekanolu zawierających od 3 do 22 grup etoksy. Dla alkoholi etoksyloanych dodecylo-alkoholem obserwowano jony adduktów amonowych o m/z od 336 do 1172, dla alkoholi etoksyloanych tetradekyl-alkoholem o m/z od 364 do 1068, a dla alkoholi etoksyloanych heksadekyl-alkoholem o m/z od 480 do 1096 (Rysunek 58A). Podczas procesu degradacji zaobserwowano dwie drogi, analogicznie do testu przeprowadzonego dla Tritonu X-100, czyli utlenianie cząsteczek i ich rozszczepienie. Utlenianie doprowadziło do powstania kwasów karboksylowych, np. dla karboksylowanych etoksylatów alkoholu dodecyłowego znaleziono jony o m/z od 350 do 834, zawierające od 3 do 14 jednostek etoksy (Rysunek 58B). Rozpad cząsteczki spowodował powstanie PEG-ów o m/z w zakresie od 256 do 608, co odpowiadało 5 do 13 jednostkom etoksy (Rysunek 58C).



Rysunek 57. Spektra masowe A) Triton X-100, B) produktów degradacji aldehydu i alkoholu Triton X-100, C) produktów degradacji PEG Triton X-100



Rysunek 58. Spektre masowe A) C₁₂E₁₀ (etoksylogowany dodekanol, tetradekanol i heksadekanol), B) karboksylowane produkty degradacji C₁₂E₁₀ (karboksylowane etoksyloalkohole dodecylowe), C) produkty degradacji PEG C₁₂E₁₀

CTAB jest widoczny w analizie LC-MS/MS jako pozytywne jony o $m/z = 284$, z powodu utraty jonu bromku z jego struktury. Jego produkty degradacji powstają w procesie utleniania jednego lub dwóch łańcuchów alkilowych. Seria obserwowanych jonów wskazywała na utlenianie jednego łańcucha alkilowego i powstawanie alkoholu ($m/z = 300$), aldehydu ($m/z = 298$) i kwasu karboksylowego ($m/z = 314$). Następnie dochodzi do utleniania drugiego łańcucha alkilowego do alkoholu ($m/z = 330$), aldehydu ($m/z = 328$) i kwasu ($m/z = 344$). Ze względu na zwiększającą się polarność produktów degradacji, zaobserwowano również znaczne przesunięcie ich czasu retencji od 5,1 minuty (dla CTAB) do 1,1 minuty (dla dwukarboksylowanego CTAB). DDAC został znaleziony przy $m/z = 362$. Podobnie jak CTAB, zaobserwowano przesunięcia wartości m/z charakterystyczne dla utleniania i powstawania alkoholi (przesunięcie masy o 16 Da), aldehydów (przesunięcie masy o 14 Da) i kwasów karboksylowych (przesunięcie masy o 30 Da). Ostatecznie wykryto jony dwukarboksylowego kwasu przy $m/z = 386$. Chlorek benzalkoniowy jest mieszaniną związków różniących się długością łańcucha alkilowego. Dwa z jego najliczniejszych jonów zostały znalezione przy $m/z = 304$ i 332 . Podczas degradacji chlorku benzalkoniowego nie zaobserwowano przesunięcia masy do większych wartości m/z , co jest charakterystyczne dla utleniania, jak opisano w przypadku innych testowanych związków. Zamiast tego, znaleziono jony o niższej masie do ładunku przy $m/z = 200, 214$ i 274 , wynikające z rozkładu pierwotnej struktury. Jednak związki związane z tymi jonami nie zostały zidentyfikowane.

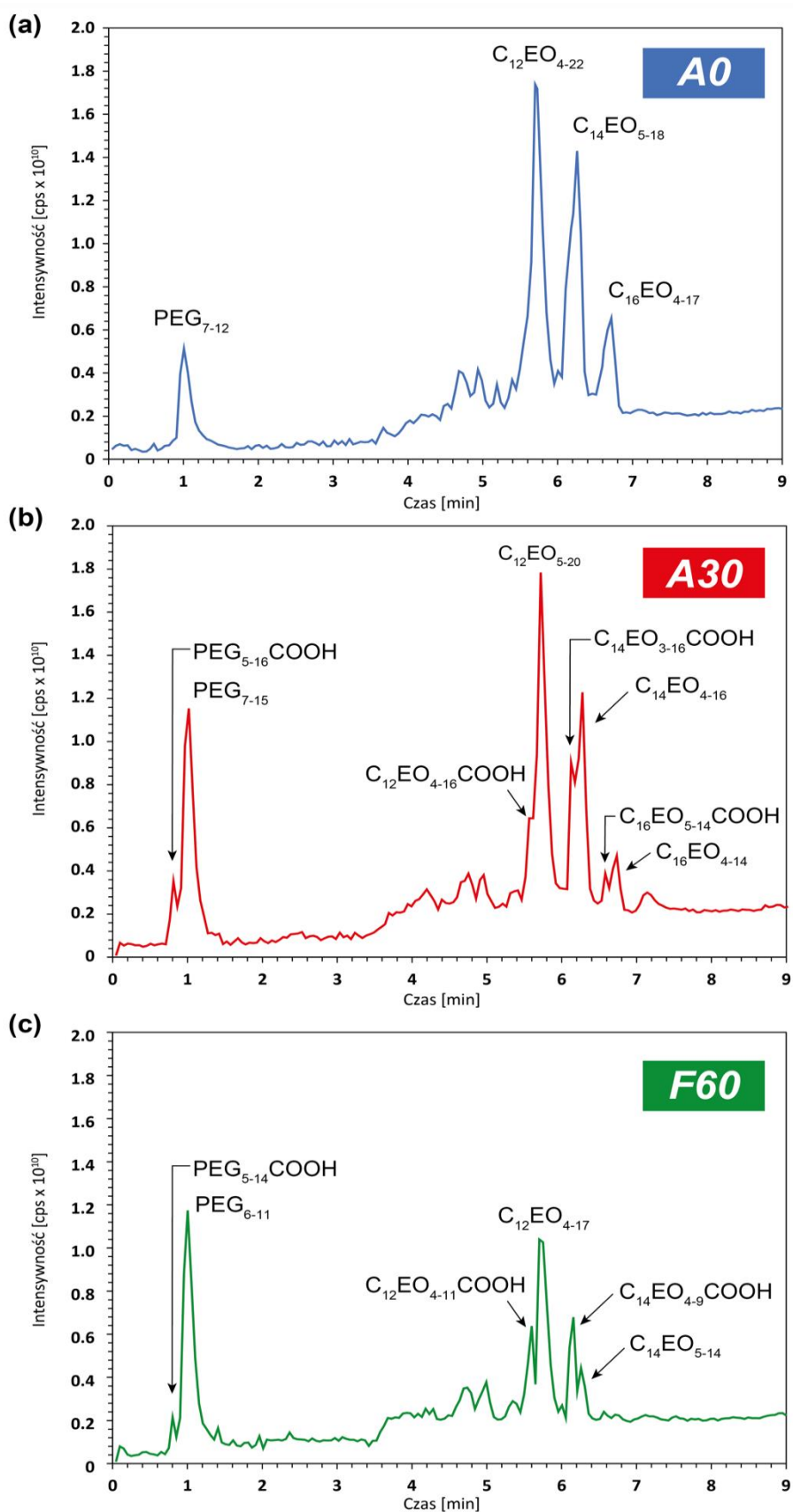
5.3. Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis

Po udanej degradacji $C_{12}E_{10}$ w poprzednich eksperymentach pobrano próbki i przeprowadzono analizę przy użyciu systemu LC-MS/MS, aby uzyskać informacje na temat produktów degradacji, które powstały podczas napromieniowania UV z katalizatorem CuO-ZnO 1:2. Aby przedstawić pełen obraz degradacji, która miała miejsce w tym procesie, zbadano początkową próbkę (A0), próbkę po procesie adsorpcji (A30) oraz ostateczny produkt po napromieniowaniu UV przez 60 minut (F60). Rysunek 59 przedstawia spektra całkowitego prądu jonowego (TIC) dla wszystkich próbek. W początkowej próbce zbadano kilka PEG_n o różnych długościach łańcuchów etoksylo- z $n = 7$ do $n = 15$ jednostek etoksylo, o m/z od 344 do 696 odpowiednio, oraz $C_{12}EO_n$ zawierające od $n = 4$ (m/z 381) do $n = 22$ (m/z 1173) jednostek etoksylo. Szczyty różnią się od siebie o 44 Da, co wskazuje na różnicę jednostki etoksy (O-CH₂-CH₂) między homologami. Wszystkie zidentyfikowane masy były aduktami NH₄⁺. Standard analityczny używany do celów degradacji to mieszanina $C_{12}EO_n$ oraz jego dwóch homologów,

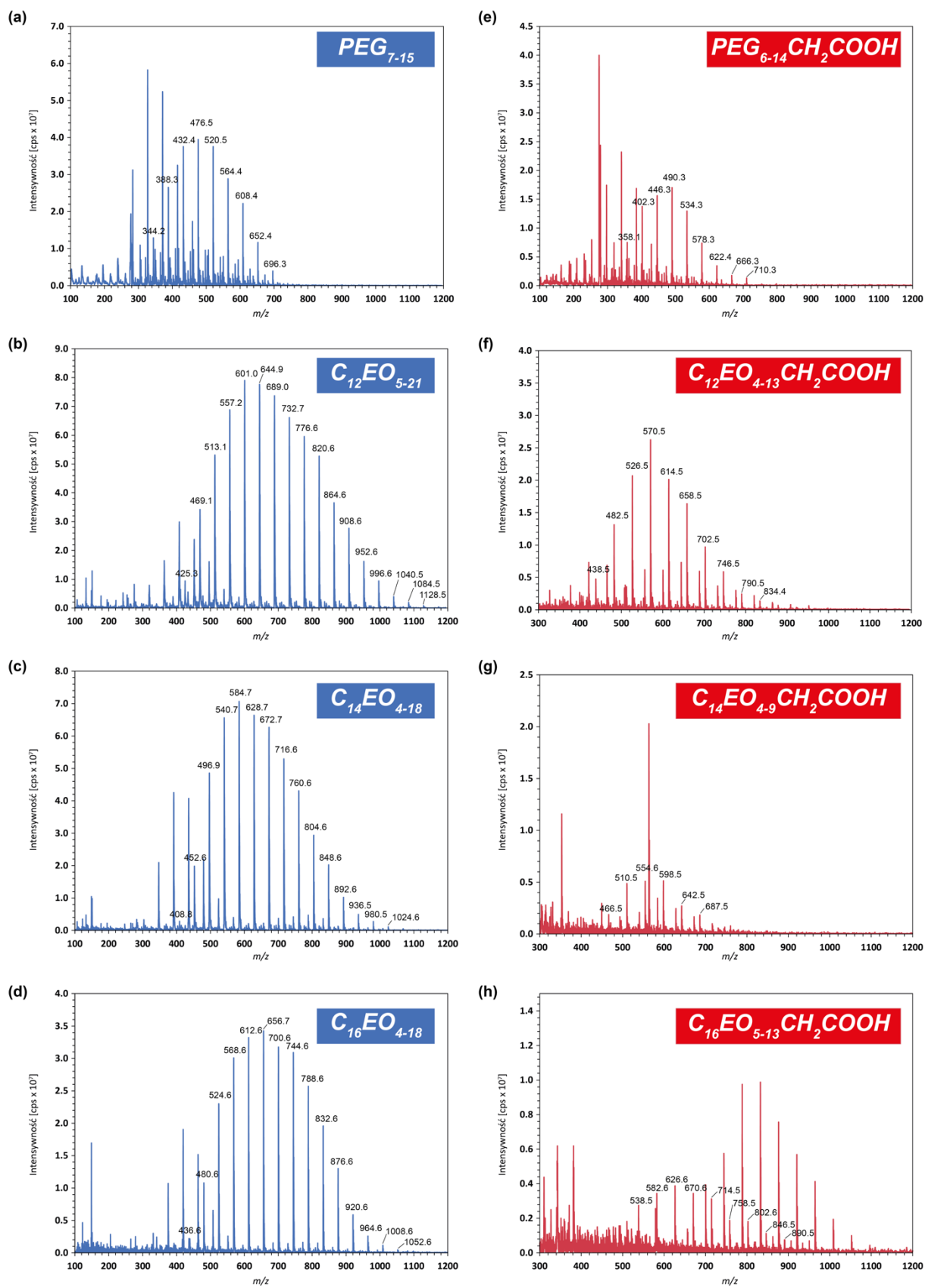
widocznych na chromatogramie (Rysunek 59a) przy $r_T = 6,2$ min i $r_T = 6,7$ min. Zidentyfikowano je jako $C_{14}EO_n$ z $n = 5$ (m/z 453) do $n = 18$ (m/z 1025) grup etoksylo i $C_{16}EO_n$ z $n = 4$ (m/z 437) do $n = 17$ (m/z 1009) grup etoksylo.

Po procesie adsorpcji na katalizatorze zaczęły się pojawiać niektóre produkty degradacji. Dodatkowe piki na chromatogramie (Rysunek 59b) zostały zidentyfikowane jako utleniona forma początkowych środków powierzchniowo czynnych ($C_{12}EO_n-O-CH_2-COOH$ z $n = 4$ (m/z 395) do $n = 16$ (m/z 923) grup etoksylo, $C_{14}EO_n-O-CH_2-COOH$ z $n = 4$ (m/z 423) do $n = 16$ (m/z 951) grup etoksylo oraz $C_{16}EO_n-O-CH_2-COOH$ z $n = 5$ (m/z 495) do $n = 14$ (m/z 891) grup etoksylo) oraz PEG (PEG_n-O-CH_2-COOH z $n = 5$ (m/z 270) do $n = 16$ (m/z 754)). Pik przy $r_T = 1$ min wzrósł w intensywności od punktu początkowego, co odpowiada skracaniu łańcucha etoksylo w $C_{12}EO_n$, $C_{14}EO_n$ i $C_{16}EO_n$ oraz zwiększaniu stężenia poli(etylenoglikolu).

Rysunek 59c przedstawia chromatogram po 60 minutach napromieniowania UV. Widoczne jest dalsze skracanie łańcucha etoksylo w początkowych surfaktantach. $C_{16}EO_n$ nie został zidentyfikowany w tym momencie, podobnie jak jego pochodne karboksylowe. Podczas procedury fotodegradacji doszło do dalszego skracania jednostek etoksylo i procesu utleniania. Degradacja odbywa się w dwóch głównych drogach. Jedną z nich jest skracanie części etoksylo, a drugą jest utlenianie pierścienia hydroksylowego do pochodnych kwasu karboksylowego, które wcześniej wykryto w innych badaniach naukowych jako proponowaną drogę fotodegradacji surfaktantów [257,258]. Rysunek 60a-d przedstawiają rozkład masowy homologów pierwotnych związków: PEG, $C_{12}EO_n$, $C_{14}EO_n$ i $C_{16}EO_n$. Rysunek 60e-g prezentują zidentyfikowane pochodne karboksylowe po procedurze degradacji.



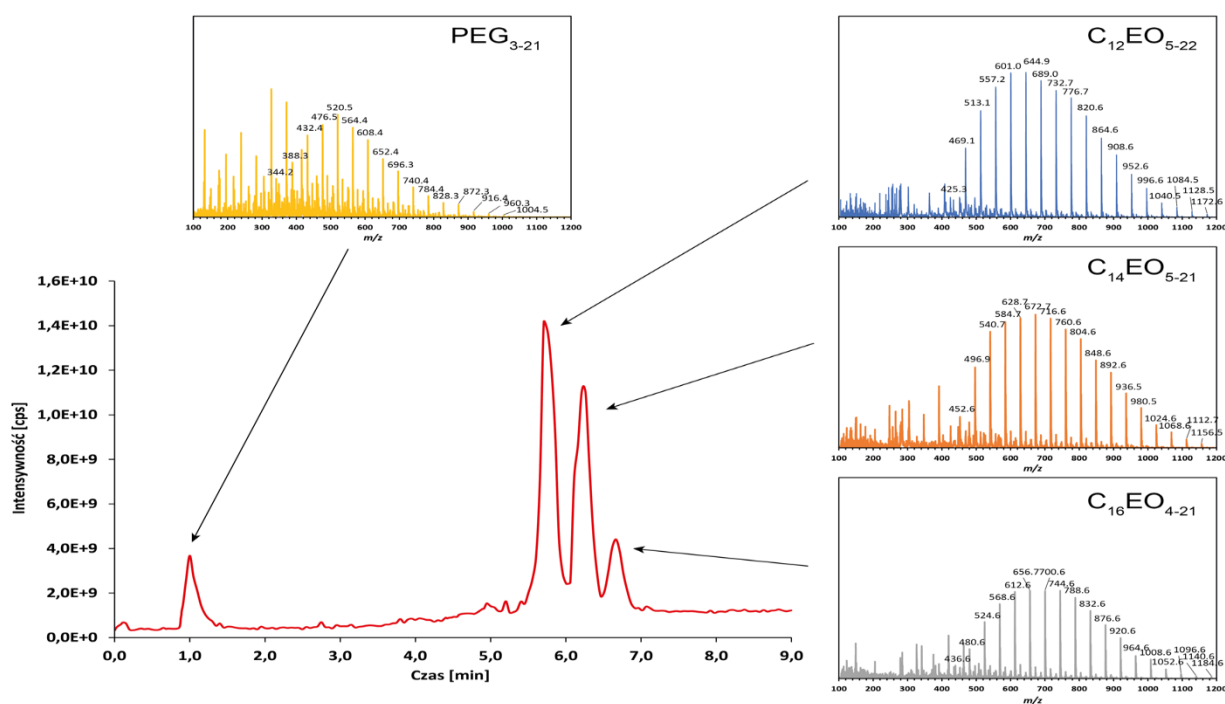
Rysunek 59. Spektra masowe dla C₁₂E₁₀ w a) początkowych próbkach, b) próbkach po procesie adsorpcji i c) po zakończonej fotodegradacji



Rysunek 60. Spektre masowe C₁₂E₁₀ a-d) homologów pierwotnych związków: PEG, C₁₂EO_n, C₁₄EO_n i C₁₆EO_n, e-g) zidentyfikowane pochodne karboksylowe

5.4. Produkty rozkładu surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem diod LED

Do przedstawienia pełnego obrazu degradacji, która miała miejsce w tym procesie, zbadano początkową próbkę (A0), próbkę po procesie adsorpcji (A30) oraz ostateczny produkt po napromieniowaniu UV przez 60 minut (F60). Analiza pokazuje skład standardowego roztworu przygotowanego do analizy. Widoczna jest mała ilość PEG zawierającego od 3 do 21 grup etoksylogowanych (r_T 1,0 min). Przy r_T 5,73 min, 6,22 min i 6,68 min obecne są trzy homologi alkoholi etoksylogowanych zawierających odpowiednio 12, 14 i 16 atomów węgla w łańcuchu węglowym oraz 5-22, 5-21 i 4-21 grup etoksylogowanych (Rysunek 61). Różnica między szczytami wynosi 44 Da, co odpowiada pojedynczej jednostce etoksylogowanej. Seria szczytów w każdym homologu można zidentyfikować jako dodatki NH_4^+ . Degradacja we wszystkich eksperymentach polega głównie na procesie centralnego rozszczepienia, który rozkłada związek $C_{12}E_x$ i tworzy poli(glikole etylenowe) (PEG), skutkując wzrostem intensywności szczytu o czasie retencji 1,0 min. Dodatkowo, dla $C_{12}EO_x$, $C_{14}EO_x$ i $C_{16}EO_x$, można zaobserwować przesunięcie w liczbie homologów zawierających mniej grup etoksylogowanych w trakcie procesu degradacji. Szczyty związków zawierających więcej grup $-O-CH_2-CH_2-$ są bardziej intensywne przed procesem degradacji.



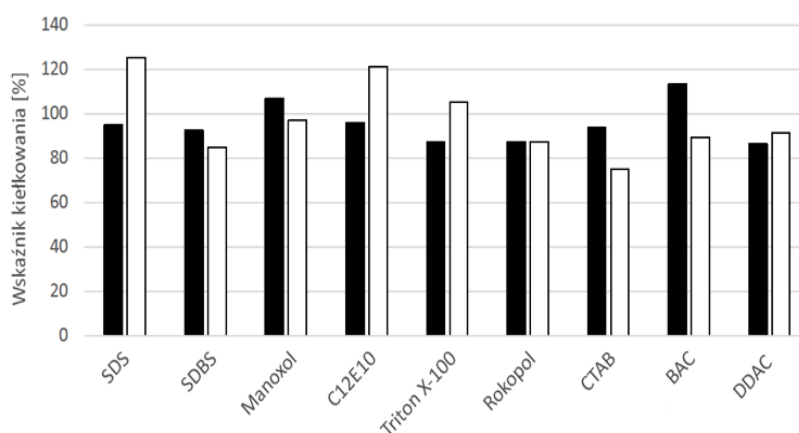
Rysunek 61. Spektrom masowe dla $C_{12}E_{10}$

W procesie degradacji po centralnym rozszczepieniu, które było odpowiedzialne za zwiększenie intensywności PEG, samo PEG ulega dalszej utlenianiu do swojej formy karboksylowej $H-(O-CH_2-CH_2)_x-O-CH_2-COOH$, która różni się od szczytu PEG o 14 Da.

Jeśli chodzi o degradację $C_{12}EO_x$ z użyciem innego katalizatora, nie zmienia to produktu procesu. Jak wspomniano wcześniej, głównymi produktami są homologi z krótszym łańcuchem etoksylovanym i PEG, ale dodatkowo, po naświetleniu w obecności TiO_2 , $CuO-ZnO$ i ZnO , wykryto jego formę karboksylową $(CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_x-O-CH_2-COOH)$. Degradacja $C_{14}EO_x$ na TiO_2 i $CuO-ZnO$ daje podobne wyniki, identyfikuje się niewielką ilość związku karboksylowego, natomiast na masowym spektrum obecność $C_{14}EO_xCOOH$ jest bardziej widoczna po zastosowaniu tlenku cynku.

5.5. Toksyczność produktów rozkładu surfaktantów kationowych, anionowych i niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis

Ta część eksperymentu została przeprowadzona w celu zbadania rzeczywistego wpływu fotodegradacji na toksyczność traktowanego roztworu w stosunku do roślin. Celem degradacji jest rozkład związków w taki sposób, aby minimalizować możliwy wpływ na środowisko. Z uwagi, iż mechanizm fotodegradacji często wiąże się z reaktywnymi rodnikami, trudno jest przewidzieć dokładny rezultat. To podejście jest dodatkowo uzasadnione ograniczoną ilością danych w tej dziedzinie oraz faktem, że oczyszczana szara woda (domowe ścieki, które zwykle zawierają środki powierzchniowo czynne) często jest używana do nawadniania upraw rolnych. Wyniki oceny fitotoksyczności zostały przedstawione na Rysunku 62.



Rysunek 62. Wskaźnik kiełkowania nasion sorgo po 7 dniach ekspozycji na początkowe roztwory środka powierzchniowo czynnego (jasne słupki) oraz roztwory poddane fotodegradacji przez 60 minut (ciemne słupki)

Wpływ badanych środków powierzchniowo czynnych na nasiona sorga różnił się od umiarkowanego hamowania przez brak efektu do stymulacji. Ogólnie zakresy wartości wskaźnika kiełkowania (GI) wynosiły 85-125% dla surfaktantów anionowych, 87-121% dla związków niejonowych i 75-113% dla grupy kationowej. Nie było wyraźnej korelacji między wpływem fotodegradacji a poziomem toksyczności surfaktantu. Niemniej jednak, traktowanie dało akceptowalne wyniki, ponieważ wartość wskaźników nie spadła poniżej progu 75%. Wzrost GI (który wskazuje na zmniejszenie działania toksycznego) zaobserwowano w 4 przypadkach (SDS, Triton X-100, C₁₂E₁₀ i DDAC), hamowanie kiełkowania nasion wystąpiło w 4 przypadkach (SDBS, Manoxol, CTAB i chlorek benzalkoniowy), podczas gdy brak zmian zaobserwowano dla Rokopolu. Ten ostatni wynik jest zgodny z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi niskiej skuteczności fotodegradacji w przypadku Rokopolu. Degradacja była najbardziej korzystna w przypadku dwóch surfaktantów niejonowych (Triton X-100, C₁₂E₁₀) i jednego związku anionowego (SDS), ponieważ GI wzrosło o około 30 punktów procentowych (wzrost w przypadku DDAC był nieznaczny). Natomiast negatywny wpływ fotodegradacji wydaje się być bardziej wyraźny w przypadku surfaktantów kationowych (CTAB i chlorek benzalkoniowy), ponieważ GI zmniejszyło się o około 20 punktów procentowych (w przypadku SDBS i Manoxolu różnica wynosiła 10 punktów procentowych i mieściła się w granicach błędu pomiarowego metody). Można przypuszczać, że nasilenie efektów fitotoksycznych w przypadku CTAB i chlorku benzalkoniowego było związane z powstawaniem bardziej toksycznych produktów degradacji, ponieważ analiza HPLC-MS potwierdziła, że oba surfaktanty uległy przekształceniu w różne związki podczas traktowania. Identyfikacja tych struktur i modyfikacja procesu fotodegradacji w celu zapewnienia ich eliminacji są tematami warte przyszłego rozważenia.

Wysokie stężenia surfaktantów w ściekach poddanych oczyszczaniu w oczyszczalni mogą skutkować niską efektywnością procesu, co prowadzi do znaczącej ilości pozostałości surfaktantów na końcu procesu. Co ciekawe, chociaż mikroorganizmy obecne w błocie czynnym będą narażone na działanie toksyczne surfaktantów podczas procesu oczyszczania, zwykle są w stanie radzić sobie z takimi czynnikami stresowymi dzięki stałemu kontaktowi z takimi zanieczyszczeniami, co pozwala im tolerować stosunkowo duże dawki. W skrajnych przypadkach mikroorganizmy mogą stosować różne strategie przetrwania w celu zneutralizowania ich wpływu. Obejmuje to np. tworzenie biofilmów lub endospor, które wykazują większą mechaniczną, chemiczną i biologiczną odporność. Natomiast jeśli bogaty w surfaktanty ściek jest używany do podlewania pól rolnych, rośliny będą bardziej podatne, ponieważ zwykle nie są one codziennie narażone na tego rodzaju związki.

IV. PODSUMOWANIE

1. Eksperymentalne dane degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis potwierdzają, że nanokrystaliczne, heksagonalne cząsteczki tlenku cynku (ZnO) mogą być stosowane jako fotokatalizator do efektywnego usuwania wybranych środków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego, osiągając efektywność usuwania na poziomie 82% dla Tritonu X-100 i 92% dla C₁₂E₁₀. Uzyskane wyniki jednoznacznie pokazują, że etoksylogowany alkohol dodecyłowy (C₁₂E₁₀) jest bardziej podatny na fotokatalityczny rozkład niż etoksylogowany oktylfenol (Triton X-100) ze względu na liniową strukturę cząsteczkową. Kinetyka procesu fotokatalitycznego rozkładu C₁₂E₁₀ i Tritonu X-100 z wykorzystaniem ZnO, jako katalizatora może być opisana modelem Langmuira-Hinshelwooda. Identyfikacja produktów fotodegradacji przy użyciu metody LC-MS/MS wskazała mechanizm centralnego rozszczepienia i utleniania, co prowadzi do usunięcia hydrofilnej części cząsteczki środka powierzchniowo czynnego w postaci poli(etylenowych glikoli). Oznacza to, że nanocząstki ZnO mogą być skutecznym zamiennikiem TiO₂ w degradacji związków powierzchniowo czynnych.
2. Eksperyment przeprowadzony w celu degradacji wybranych kationowych, anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis potwierdza, że fotokataliza może być skutecznie stosowana do neutralizacji wszystkich rodzajów środków powierzchniowo czynnych w środowisku wodnym przy niskich stężeniach (10 mg/L). Przeprowadzono również po raz pierwszy katalityczną fotodegradację silnie skoncentrowanych roztworów środków powierzchniowo czynnych. Uzyskane wyniki potwierdzają, że proponowana fotokatalityczna degradacja ma potencjał do zastosowania jako procedura wstępnego oczyszczania dla wszystkich rodzajów roztworów środków powierzchniowo czynnych o stężeniach między 100 mg/L a 1000 mg/L przed dalszymi metodami oczyszczania ścieków (takimi jak biodegradacja). W przypadku wszystkich środków powierzchniowo czynnych, które wykorzystano w eksperymencie zaobserwowano podobne zjawisko, tj. związki degradacji powstałe w procesie fotokatalitycznego utleniania obejmowały produkty hydroksylowane. Dla niektórych z nich była to tylko pierwsza faza utleniania prowadząca dalej do powstania pochodnych karboksylowych (np. dla CTAB, DDAC, Tritonu X-100 i C₁₂E₁₀). Obserwowano również rozszczepienie cząsteczek środków powierzchniowo czynnych dla Tritonu X-100, C₁₂E₁₀ i Manoxolu. W przypadku Tritonu X-100 i C₁₂E₁₀ prowadziło to do powstania PEG-ów. Zbadano również wpływ fotodegradacji na fitotoksyczność względem modelowej rośliny przed i po procesie

degradacji. Najlepsze wyniki pod względem redukcji toksyczności obserwowano dla niejonowych środków powierzchniowo czynnych, natomiast dla kationowych surfaktantów wykazano zwiększenie toksyczności. Ten efekt wydaje się być związany ze strukturą i z powstawaniem produktów fotodegradacji charakteryzujących się wyższą toksycznością w porównaniu z cząsteczką początkową.

3. Eksperymentalne dane degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz.wag.) jako katalizatora i lampy UV-Vis potwierdzają, że katalizator ten może być stosowany do efektywnego usuwania niejonowych środków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego, osiągając efektywność usuwania na poziomie 97% dla C₁₂E₁₀ o stężeniu 100 mg/L i 52% o stężeniu 1000 mg/L. Uzyskane wyniki jednoznacznie pokazują, że fotokatalityczna degradacja z zastosowaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) ma potencjał do usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych nawet o silnie skoncentrowanych stężeniach (100 mg/L, 1000 mg/L). Kinetyka procesu fotokatalitycznego rozkładu C₁₂E₁₀ z wykorzystaniem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatora może być opisana modelem Langmuira-Hinshelwooda. Identyfikacja produktów fotodegradacji przy użyciu metody LC-MS/MS wskazała, że degradacja zachodzi w dwóch głównych procesach. Pierwszym z nich jest skracanie łańcucha oksyetylenowego, a drugim jest utlenianie pierścienia hydroksylogowego do pochodnych kwasu karboksylowego. Oznacza to, że CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) mogą być skutecznym zamiennikiem ZnO w degradacji niejonowych związków powierzchniowo czynnych.
4. Eksperymentalne dane degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i diod LED potwierdzają, że układ ten może być stosowany do efektywnego usuwania niejonowych środków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego, osiągając efektywność usuwania na poziomie 97% dla C₁₂E₁₀ o stężeniu 10 mg/L dla diod LED o długości fali 275 nm i 98% dla diod LED o długości fali 400 nm. Kinetyka procesu fotokatalitycznego rozkładu C₁₂E₁₀ z wykorzystaniem diod LED oraz katalizatora ZnO może być opisana modelem Langmuira-Hinshelwooda. Identyfikacja produktów fotodegradacji przy użyciu metody LC-MS/MS wskazała, że degradacja polega głównie mechanizmie centralnego rozszczepienia prowadzącego do powstawania poli(glikole etylenowych). Można również zaobserwować przesunięcie w liczbie homologów zawierających mniej grup etoksylogowanych. Oznacza to, że diody LED mogą być skutecznym zamiennikiem lampy UV-Vis w degradacji niejonowych związków powierzchniowo czynnych

5. Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych przy użyciu odpowiednio dobranego katalizatora oraz odpowiedniego źródła światła może stanowić alternatywę dla metod biologicznych, które często nie są skuteczne dla skoncentrowanych ścieków przemysłowych.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] Anastasiu S., Jelescu E. (1973): *Środki powierzchniowo czynne*, WNT, Warszawa.
- [2] Jakubowska A. (2012): *Surfaktanty-ich zastosowanie i tworzenie układów micelarnych*, Wiadomości chemiczne, 66, 3-4.
- [3] Zieliński R. (2000): *Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich zastosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
- [4] Zieliński R. (2017): *Surfaktanty budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.
- [5] Perkowski J., Szadkowska-Nicze M. (2010): *Porównanie przebiegu fotolizy i fotoutleniania roztworów wodnych niejonowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych*, Prace Instytutu Elektrotechniki, Łódź, 245, 167-183.
- [6] Materiały do ćwiczenia (2011): *Oznaczanie wybranych związków powierzchniowo-czynnych w różnych elementach środowiska (wykorzystanie chromatografii jonowej)*, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Gdańsk.
- [7] Wyrwas B. (2012): *Metodologiczne aspekty biodegradacji związków powierzchniowo czynnych w warunkach laboratoryjnych i w środowisku*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań.
- [8] Rosen M.J. (2004): „*Surfactants and interfacial phenomena*”, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- [9] Falbe J. (1987): „*Surfactants in Consumer Products*”, Springer-Verlag Heidelberg.
- [10] <https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/D4MLfXIC06> (Data odczytu 01.05.2023).
- [11] Farn J.R. (2006): *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell Publishing, Indie.
- [12] <http://www.pcc-exol.eu> (odczyt: 1.05.2023)
- [13] Fainerman V.B., Möbius D., Miller R. (2011): *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Application*, Elsevier Science B.V., Holandia.

- [14] Tadros F.T. (2005): *Applied Surfactants: Principles and applications*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Niemcy.
- [15] Lechuga M., Fernández-Serrano M., Jurado E., Núñez-Olea J., Ríos F. (2016): *Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 125, 1-8.
- [16] Arslan A., Topkaya E., Bingöl D., Veli S. (2018): *Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach*, *Sustainable Environment Research*, 28, 65-71.
- [17] Ríos F., Olak-Kucharczyk M., Gmurek M., Ledakowicz S. (2017): *Removal efficiency of anionic surfactants from water during UVC photolysis and advanced oxidation process in H₂O₂/UVC system*, *Archives of Environmental Protection*, 2083-4772, 43(1), 20–26.
- [18] Coiffard L., Couteau C. (2020): *Soap and syndets: differences and analogies, sources of great confusion*, *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 24(21), 11432-11439.
- [19] Wyrwas B., Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D. (2011): *Wpływ wybranych anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na pracę osadu czynnego*, *Przemysł Chemiczny*, 90(4), 613-619.
- [20] Wu Y., Li X., Gan Y., Zhao Ch. (2021): *Nanoparticle-mediated surfactant therapy in patients with severe COVID-19: a perspective*, *Journal of Materials Chemistry B*, 9, 6988-6993.
- [21] Yuan C. L., Xu Z. Z., Fan M. X., Liu H. Y., Xie Y. H., Zhu T. (2014): *Study on characteristics and harm of surfactants*, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(7), 2233-2237.
- [22] Le´mery E., Briancon S., Chevalier Y., Bordes C., Oddos T., Gohier A., Bolzinger M.-A. (2015): *Skin toxicity of surfactants: Structure/toxicity relationships*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, 166–179.
- [23] Jahan K., Balzer S., Mosto P. (2008): *Toxicity of nonionic surfactants*, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 110, 281-290.

- [24] Kopiec D., Zembrzuska J., Budnik I., Wyrwas B., Dymaczewski Z., Komorowska-Kaufman M., Łukaszewski Z. (2015): *Identification of Non-ionic Surfactants in Elements of the Aquatic Environment*, Tenside Surfactants Detergents, 52(5), 380-385.
- [25] Müllertz A., Ogbonna A., Ren S., Rades T. (2010): *New perspectives on lipid and surfactant based drug delivery systems for oral delivery of poorly soluble drugs*, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 62(11), 1622–1636.
- [26] Cirelli A. F., Ojeda C., Castro M. J. L., Salgot M. (2009): *Surfactants in Sludge-Amended Agricultural Soils: A Review*, Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants, 227–251.
- [27] Olkowska E., Polkowska Ż., Namieśnik J. (2011): *Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges*, Chemical Reviews, 111(9), 5667-5700.
- [28] Wyrwas B., Kruszelnicka I., Ginter–Kramarczyk D. (2011): *Wpływ stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego na morfologię osadu czynnego (Effect of concentration of anionic surfactant on the morphology of activated sludge)*, Przemysł Chemiczny, 90(9) 1743-1748.
- [29] <http://www.boruta-zachem.pl/pl/biochemia/o-firmie> (odczyt: 1.05.2023)
- [30] Myers D. (2006): *Surfactant science and technology*, Wiley-Interscience, Kanada.
- [31] Jaszczyszyn K.M. (2019): *Usuwanie ze ścieków substancji powierzchniowo czynnych niejonowych z wykorzystaniem sorbentów mineralnych*, Rozprawa doktorska, Poznań.
- [32] Przondo J. (2007): *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
- [33] Knepper T.P., Barceló D., De Voogt P. (2003): *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*, Elsevier Science B.V., Holandia.
- [34] Janoska A., Vazquez M., Janssen M., Wijfels R.H., Cuaresma M., Vilchez C. (2018): *Surfactant selection for a liquid foam-bed photobioreactor*, Biotechnology Progress, 34, 711–720.
- [35] Rajput S.M., Gangele K., Kumar S., Aswal V.K., Mata J.P., Malek N.I., Poluri K.M. (2018): *Nano-Vehicles for Drug Delivery Using Low-Cost Cationic Surfactants: A Drug Induced Structural Transitions*, Chemistry Select, 3(32), 9454–9463.

- [36] Sar P., Ghosh A., Scarso A. et al. (2019): *Surfactant for better tomorrow: applied aspect of surfactant aggregates from laboratory to industry*, Research on Chemical Intermediates, 45, 6021–6041.
- [37] Teixeira A.G., Agarwal R., Ko K.R., Grant-Burt J., Leung B.M., Frampton J.P. (2017): *Emerging Biotechnology Applications of Aqueous Two-Phase Systems*, Advanced Healthcare Materials, 7(6), 1701036.
- [38] Wanga C., Cao X., Guo L., Xu Z., Zhanga L., Gong Q., Zhang L., Zhao S.: Effect of adsorption of cationic surfactant mixtures on wettability of quartz surface, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 509 (2016), 564–573.
- [39] Deng Y., Zheng X., Bai Y., Wang Q., Zhao J., Huang J. (2018): *Surfactant controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules*, Nature Energy, 3, 560–566.
- [40] Pattanaik A., Venugopal R. (2019): *Role of surfactants in mineral processing: an overview*, IntechOpen.
- [41] Komatsu H., Omori K., Kandeel F., Mullen Y. (2018): *Surfactants improve live cell imaging of human pancreatic islets*, Pancreas, 47, 1093–1100.
- [42] Haramagatti C.R., Dhande P., Bhavsar R., Umbarkar A., Joshi A. (2018): *Role of surfactants on stability of iron oxide yellow pigment dispersions*, Progress in Organic Coatings, 120, 260–265.
- [43] Kralova I., Sjöblom J. (2009): *Surfactants Used in Food Industry: A Review*, Journal of Dispersion Science and Technology, 30, 9, 1363-1383.
- [44] Nitschke M., Sousa e Silva S. (2018): *Recent food applications of microbial surfactants*, Critical Reviews, Food Science and Nutrition, 58, 4, 631-638.
- [45] Alam S., Siddiq A., Ragupathy R., Mandal A. (2017): *Micellization and mixed micellization of cationic gemini (dimeric) surfactants and cationic conventional (monomeric) surfactants: Conductometric, dye solubilization, and surface tension studies*, Journal of dispersion science and technology, 38, 2, 280–287.

- [46] Li X., Du X., Lin H., Li L., Kong X., Zheng C., Tao S., Zhang X. (2018): *Non-ionic surfactant-novel agents to realize high efficiency nonfullerene opaque and semitransparent organic solar cells with enhanced stability*. *Organic Electronics*, 62, 195–202.
- [47] <https://www.precedenceresearch.com/surfactants-market?fbclid=IwAR2jRIxlEAhcIF1-lv6nEA3TDLk7ulgAeo3f-QJhH-1rxrkKG8S8B3kow2w> (Data odczytu 1.5.2023)
- [48] Shasttri L., Sumant O. (2018): *Surfactants Market by type and Application – Global Opportunity and Industry Rorecast, 2018-2025*, Allied Market Research, Dublin.
- [49] *Global Surfactant Market*, Market Report (2016), Acmite Market Intelligence, Ratingen.
- [50] Liwarska-Bizukojc E., Miksch K., Malachowska-Jutz A., Kalka J. (2005): *Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants*, *Chemosphere*, 58, 9, 1249–1253.
- [51] Palmer M., Hatley H. (2018): *The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review*. *Water Research*, 147, 60-72.
- [52] Siyal A.A., Shamsuddin M.R., Low A., Rabat N.E. (2020): *A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater*, *Journal of Environmental Management*, 254, 109797.
- [53] Zhou C., Wang Y. (2019): *Structure-Activity Relationship of Cationic Surfactants as Antimicrobial Agents*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*.
- [54] Khaled E., Aboul-Enein H.Y. (2015): *Surfactants. Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors. Nanostructure Science and Technology*, Springer.
- [55] Knepper T.P., Berna J.L. (2003): *Chapter 1 Surfactants: Properties, production, and environmental Aspects*. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 1–49.
- [56] Lindman B., Medronho B., Karlström G. (2016): *Clouding of nonionic surfactants*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 22, 23–29.
- [57] Mata J., Varade D., Bahadur P. (2005): *Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants*, *Thermochimica Acta*, 428, 1-2, 147–155.
- [58] Cserhádi T., Forgács E., Oros G. (2002): *Biological activity and environmental impact of anionic surfactants*, *Environment International*, 28, 5, 337–348.

- [59] Gutiérrez J.E.V., Camargo F.P., Sakamoto I.K., Varesche M.B.A. (2022): *Expanded granular sludge bed reactor technology feasibility for removal of nonylphenol ethoxylate in co-digestion of domestic sewage and commercial laundry wastewater: Taxonomic characterization and biogas production*, Process Safety and Environmental Protection.
- [60] *Mały rocznik statystyczny Polski*, ZWS, Warszawa 2001-2022.
- [61] http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchogin/dydaktyka/monitoring_srodowiska/pdf/L3.pdf (odczyt: 1.05.2023).
- [62] Li X., Yoneda M., Shimada Y., Matsui Y. (2017): *Effect of surfactants on the aggregation and stability of TiO₂ nanomaterial in environmental aqueous matrices*, Science of the Total Environment, 574, 176–182.
- [63] Kowalska I. (2008): *Zastosowanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych*, Rocznik Ochrona Środowiska, 10, 593-604.
- [64] <http://www.eko-dok.pl/2014/57.pdf> (odczyt: 1.5.2023)
- [65] Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Włóka D. (2014): *Usuwanie związków organicznych ze środowiska w procesie adsorpcji*, Dokonania Młodych Naukowców, Creativetime 2, 3, 288-293.
- [66] Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J. (2014): *Degradacja związków organicznych w środowisku*, Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- [67] Bodzek M. (2013): *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 16, 1, 5-37.
- [68] Gałuszka A. (2000): *Toksyczne związki organiczne w środowisku przyrodniczym*, Przegląd Geologiczny, 48, 8, 713-719.
- [69] Petrović M., Gonzalez S., Barceló D. (2003): *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 22, 10, 685-696.

- [70] https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html?gclid=EAIaIQobChMIvd34yNCd_wIVm94YCh3MWgV6EAAAYASAAEgIIB_D_BwE (odczyt: 1.05.2023)
- [71] Hrenovic J., Ivankovic T. (2007): *Toxicity of anionic and cationic surfactant to Acinetobacter junii in pure culture*, Open Life Sciences, 2, 3, 405-414.
- [72] Chowdhury S., Rakshit A., Acharjee A., Saha B. (2021): *Biodegradability and biocompatibility: Advancements in synthetic surfactants*, Journal of Molecular Liquids, 324, 115105.
- [73] Klaper R., Welch L. (2011): *Emerging contaminant threats and the Great Lakes: Existing science, estimating relative risk and determining policies*. Alliance for the Great Lakes, Environmental Science.
- [74] Shanmuganathan R., Sibtain Kadri M., Mathimani T., Hoang Le Q., Pugazhendhi A. (2023): *Recent innovations and challenges in the eradication of emerging contaminants from aquatic systems*, Chemosphere, 332, 138812.
- [75] Lu D., Zelekew O.A., Abay A.K., Huang Q., Chen X., Zheng Y. (2019): *Synthesis and photocatalytic activities of a CuO/TiO₂ composite catalyst using aquatic plants with accumulated copper as a template*, The Royal Society of Chemistry, 9, 4, 2018-2025.
- [76] Ying G. G. (2006): *Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment*, Environment International, 32(3), 417-31.
- [77] Babayemi J.O., Ogundiran M.B., Osibanjo O. (2017): *Overview of environmental hazards and health effects of pollution in developing countries: a case study of Nigeria*, Environmental Quality Management, 26, 51–71.
- [78] Cserati T., Forgacs E., Oros G. (2002): *Biological activity and environmental impact of anionic surfactants*, Environment International, 28, 337–348.
- [79] Giger W., Brunner P.H., Schafner C. (1984): *4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants*, Science, 225, 623–625.

- [80] Huszla K., Cierniak D., Wysokowski M., Wyrwas B. (2018): *Non-biological methods for degradation of nonionic surfactants in the aquatic environment*, *Przemysł Chemiczny*, 97, 2022–2025.
- [81] Könnecker G., Regelman J., Belanger S., Gamon K., Sedlak R. (2011): *Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: Physico-chemical, environmental fate and ecotoxicity properties*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1445–1460.
- [82] Khunt G. (1993): *Behavior and fate of surfactants in soil*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1813–1820.
- [83] Rios F., Fernandez-Arteaga A., Fernandez-Serrano M., Jurado E., Lechuga M. (2018): *Silica micro- and nanoparticles reduce the toxicity of surfactant solutions*, *Journal of Hazardous Materials*, 353, 436–443.
- [84] Shukla A., Trivedi S.P. (2018): *Anionic surfactant, linear alkyl benzene sulphonate induced oxidative stress and hepatic impairments in fish *Channa punctatus**, *Proceedings of the Zoological Society*, 71, 382–389.
- [85] Tan X., Yim S.Y., Uppu P., Kleinow K.M. (2010): *Enhanced bioaccumulation of dietary contaminants in catfish with exposure to the waterborne surfactant linear alkylbenzene sulfonate*, *Aquatic Toxicology*, 99, 2, 300–308.
- [86] Uzma S., Khan S., Murad W., Taimur N., Azizullah A. (2018): *Phytotoxic effects of two commonly used laundry detergents on germination, growth, and biochemical characteristics of maize (*Zea mays L.*) seedlings*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 1-14.
- [87] Aloui F., Kchaou S., Sayadi S. (2009): *Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability*, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 353-9.
- [88] Scott M.J., Jones M.N. (2000): *The biodegradation of surfactants in the environment*, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1508, 1-2, 235–251.
- [89] Tamjidi S., Moghadas B. K., Esmaeili H., Khoo F. S., Gholami G., Ghasemi M. (2021): *Improving the surface properties of adsorbents by surfactants and their role in the removal of*

toxic metals from wastewater: A review study, Process Safety and Environmental Protection, 148, 775-795.

[90] Rosal R., Rodea-Palomares I., Boltes K., Fernández-Piñas F., Leganés F., Petre A. (2010): *Ecotoxicological assessment of surfactants in the aquatic environment: Combined toxicity of docusate sodium with chlorinated pollutants*, Chemosphere, 81, 2, 288–293.

[91] González S., Barceló D., Petrovic M. (2007): *Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 26, 2, 116–124.

[92] Britton L.N. (1998): *Surfactants and the environment*, Journal of Surfactants and Detergents, 1, 1, 109–117.

[93] Sen T., Thi M., Afroze S., Phan C., Ang M. (2012): *Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of Pinus Radiate: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design*, Desalination and Water Treatment, 45, 1-3, 263-275.

[94] <http://beta.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/cw13/ins13.htm> (odczyt: 1.05.2023)

[95] Kulikowska D. (2009): *Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych*, Ecological Chemistry and Engineering's, 16, 3, 389-402.

[96] Wyrwas B., Dymaczewski Z., Zgoła-Grześkowiak A., Szymański A., Frańska M., Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Cyplik P., Ławniczak Ł., Chrzanowski Ł. (2013): *Biodegradation of Triton X-100 and its primary metabolites by a bacterial community isolated from activated sludge*, Journal of Environmental Management, 128, 292–299.

[97] Rebello S., Asok A.K, Mundayoor S., Jisha M.S. (2014): *Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants*, Environmental Chemistry Letters, 12, 275–287.

[98] Jardak K., Drogui P., Daghrir R. (2016): *Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes*, Environmental Science and Pollution Research, 23, 3195–3216.

- [99] Salt D., Blaylock M., Kumar N. et al. (1995): *Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants*, Nature Biotechnology, 13, 468–474.
- [100] Etim E.E. (2012): *Phytoremediation and Its Mechanisms: A Review*, International Journal of Environment and Bioenergy, 2, 3, 120-136.
- [101] Kafle A., Timilsina A., Gautam A., Adhikari K., Bhattarai A., Aryal N. (2022): *Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents*, Environmental Advances, 8, 100203.
- [102] Sharma J.K., Kumar N., Singh N.P., Santal A.R. (2023): *Phytoremediation technologies and their mechanism for removal of heavy metal from contaminated soil: An approach for a sustainable environment*, Frontiers in Plant Science, 14, 1076876.
- [103] Malik J., Mandal S.C. (2022): *Chapter 2 - Extraction of herbal biomolecules, Herbal Biomolecules in Healthcare Applications*, Academic Press, 21-46.
- [104] Saravanan A., Kumar P.S., Vo D.N., Jeevanantham S., Karishma S., Yaashikaa P.R. (2021): *A review on catalytic-enzyme degradation of toxic environmental pollutants: Microbial enzymes*, Journal of Hazardous Materials, 419, 126451,
- [105] Feng S., Ngo H.H., Guo W., Chang S.W., Nguyen D.D., Cheng D., Varjani S., Lei Z., Liu Y. (2021): *Roles and applications of enzymes for resistant pollutants removal in wastewater treatment*, Bioresource Technology, 335, 125278.
- [106] Yanbo J., Jianyi J., Xiandong W., Wei L., Lincheng J. (2021): *Bioaugmentation Technology for Treatment of Toxic and Refractory Organic Waste Water Based on Artificial Intelligence*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 9, 696166.
- [107] Patowary R., Devi A., Mukherjee A.K. (2023): *Advanced bioremediation by an amalgamation of nanotechnology and modern artificial intelligence for efficient restoration of crude petroleum oil-contaminated sites: a prospective study*, Environmental Science and Pollution Research, 23, 1–26.
- [108] <https://www.malatechwater.com/our-technologies/biological-wastewater-treatment/?gclid=Cj0KCQjwyLGjBhDKARIsAFRNgW->

(odczyt: 1.05.2023)

- [109] Jianlong W., Xiangchun Q., Libo W., Yi Q., Hegemann W. (2002): *Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater*, *Process Biochemistry*, 38, 5, 777-781.
- [110] Al-Asheh S., Bagheri M., Aidan A. (2022): *Removal of heavy metals from industrial wastewater using microbial fuel cell*, *Engineering in Life Sciences*, 22, 8, 535–549.
- [111] Fatehbasharзад P., Aliasghar S., Tabrizi I.S., Khan J.A., Boczkaj G. (2022): *Microbial fuel cell applications for removal of petroleum hydrocarbon pollutants: A review*, *Water Resources and Industry*, 28, 100178.
- [112] Urban W., Lohmann H., Salazar Gómez J.I. (2009): *Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 193, 1, 359-366.
- [113] Suresh R., Rajendran S., Kumar P., Dutta K., Vo D.N. (2022): *Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants – A review*, *Chemosphere*, 287, 2, 132186.
- [114] Turco M., Ausiello A., Micoli L. (2016): *Treatment of Biogas for Feeding High Temperature Fuel Cells: Removal of Harmful Compounds by Adsorption Processes*, Springer.
- [115] Abdelfattah A., Ali S.S., Ramadan H., El-Aswar E.I., Eltawab R., Ho S.H., Elsamahy T., Li S., El-Sheekh M.M., Schagerl M., Kornaros M., Sun J. (2022): *Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects*, *Environmental Science and Ecotechnology*, 13: 100205.
- [116] Goh P.S., Lau W.J., Ismail A.F., Samawati Z., Liang Y.Y., Kanakaraju D. (2023): *Microalgae-Enabled Wastewater Treatment: A Sustainable Strategy for Bioremediation of Pesticides*, *Water*, 15, 1, 70.
- [117] Mojiri A., Ozaki N., Kazeroon R.A., Rezanian S., Baharlooeian M., Vakili M., Farraji H., Ohashi A., Kindaichi T., Zhou J.L. (2022): *Contaminant Removal from Wastewater by Microalgal Photobioreactors and Modeling by Artificial Neural Network*, *Water*, 14, 24, 4046.

- [118] Sousa H., Sousa C.A., Simões L.C., Simões M. (2022): Microalgal-based removal of contaminants of emerging concern, *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127153.
- [119] Maryjoseph S., Ketheesan B. (2020): *Microalgae based wastewater treatment for the removal of emerging contaminants: A review of challenges and opportunities*, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100046.
- [120]https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/analpt_all.pdf (odczyt: 1.05.2023)
- [121] Liu X., Bai X., Dong L., Liang J., Jin Y., Wei Y., Li Y., Huang S., Juanjuan Qu J. (2018): *Composting enhances the removal of lead ions in aqueous solution by spent mushroom substrate: Biosorption and precipitation*, *Journal of Cleaner Production*, 200, 1-11.
- [122] Waqas M., Hashim S., Humphries U.W., Ahmad S., Noor R., Shoaib M., Naseem A., Hlaing P.T., Lin H.A. (2023): *Composting Processes for Agricultural Waste Management: A Comprehensive Review*, *Processes*, 11, 3, 731.
- [123]<https://www.epa.gov/sustainable-management-food/reducing-impact-wasted-food-feeding-soil-and-composting> (odczyt: 1.05.2023)
- [124]<https://repozytorium.ukw.edu.pl/bitstream/handle/item/2881/Kryger%20Wybrane%20metody%20usuwania%20fosforanow%20z%20wod%20powierzchniowych.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (odczyt: 1.05.2023)
- [125]https://www.umlub.pl/gfx/umlub/userfiles/beatapolak/kosmetologia/uklady_dyspersyjne/seminaria/zjawiska_miedzyfazowe/adsorpcja2.pdf (odczyt: 1.05.2023)
- [126] Ościk J. (1983): *Adsorpcja*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- [127] Zhang L., Peng Y., Zhang J., Chen L., Meng X., Xiao F.S. (2016): Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials, *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 6, 800-809.
- [128] <https://www.chmes.pl/procesy-sorpcyjne/> (odczyt: 1.05.2023)
- [129]<https://www.wigo.pl/artykuly/problem-naturalnych-substancji-organicznych-w-srodowisku-wodnym> (odczyt: 1.05.2023)

- [130] http://www2.chemia.uj.edu.pl/dydaktyka/Procesy_Sorpcyjne.pdf (odczyt: 1.5.2023)
- [131] Sarbak Z. (2000): *Adsorpcja i adsorbenty Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- [132] Schuricht F., Borovinskaya E.S., Wladimir Reschetilowski W. (2017): *Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange — Influence of material properties, sorption mechanism and modeling*, Journal of Environmental Sciences, 54, 160-170.
- [133] İpek İ.Y., Kabay N., Yüksel M., Yapıcı D., Yüksel Ü. (2012): *Application of adsorption ultrafiltration hybrid method for removal of phenol from water by hypercrosslinked polymer adsorbents*, Desalination, 306, 24–28.
- [134] Sumisha A., Arthanareeswaran G., Lukka Thuyavan Y., Ismail A.F., Chakraborty S. (2015): *Treatment of laundry wastewater using polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membranes*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 121, 174-179.
- [135] Bodzek M., Konieczny K. (2012): *Zastosowanie technik membranowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego - stan wiedzy*, [w:] *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, 2, 217-254.
- [136] Mostafazadeh A.K., Benguit A.T., Carabin A., Drogui P., Brien E. (2019): *Development of combined membrane filtration, electrochemical technologies, and adsorption processes for treatment and reuse of laundry wastewater and removal of nonylphenol ethoxylates as surfactants*, Journal of Water Process Engineering, 28, 277-292.
- [137] Kosravi A., Karimi M., Ebrahimi H., Fallah N. (2020): *Sequencing batch reactor/nanofiltration hybrid method for water recovery from textile wastewater contained phthalocyanine dye and anionic surfactant*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 2, 103701.
- [138] Collivignarelli M.C., Miino M.C., Baldi M., Manzi S., Abba A., Bertanza G. (2019): *Removal of non-ionic and anionic surfactants from real laundry wastewater by means of a full-scale treatment system*, Process Safety and Environmental Protection, 132, 105-115.

- [139] Kowalska I. (2014): *Nanofiltration – Ion exchange system for effective surfactant removal from water solutions*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31, 4, 887-894.
- [140] Rashed I.G., Hanna M.A., El-Gamal H.F., Al-Sarawy A.A., Wali F.K.M. (2005): *Overview On Chemical Oxidation Technology In Wastewater Treatment*, Ninth International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egypt.
- [141] Hu P., Long M. (2016): *Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 181, 103–117.
- [142] Dmochowska A., Dmochowski D., Biedugnis S., Smolarkiewicz M. (2013): *Pośrednie elektrootlenianie anodowe zanieczyszczeń zawartych w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych jako jedna z wysokoefektywnych metod ich oczyszczania*, Zeszyty Naukowe SGSP, 2013, 48, 4, 41-51.
- [143] Lissens G., Pieters J., Verhaege M., Pinoy L., Verstraete W. (2003): *Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes*, Electrochimica Acta, 48, 1655-1663.
- [144] Leu H.G., Lin S.H., Lin T.M. (1998): *Enhanced electrochemical oxidation of anionic surfactants*, Journal of Environmental Science and Health, 33, 4, 681-699.
- [145] Ciszewski A. (2008): *Technologia chemiczna: Procesy elektrochemiczne*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań.
- [146] Hou J., He X., Zhang S., Yu J., Feng M., Li X. (2021): *Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review*, Science of the Total Environment, 770, 145311.
- [147] Da Silva S.W., Klauck C.R., Siqueira M.A., Bernardes A.M. (2015): *Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes*, Journal of Hazardous Materials, 282, 241–248.
- [148] Krishnan S., Chandran K., Sinnathambi C.M. (2016): *Wastewater treatment technologies used for the removal of different surfactants: A comparative review*, International Journal of Applied Chemistry, 12, 727-739.

- [149] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M. (2010): *Usuwanie związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utleniania*, *Ochrona Środowiska*, 32, 1, 49-54.
- [150] Önder E., Koparal A.S., Öğütveren Ü.B. (2007): *An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation*, *Separation and Purification Technology*, 52, 527–532.
- [151] Aboulhassan M.A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M. (2006): *Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation proces*, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3, 4, 327-332.
- [152] Moussa D.T., El-Naas M.H., Nasser M., Al-Marri M.J. (2017): *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges*, *Journal of Environmental Management*, 186, 24-41.
- [153] Kabsch-Korbutowicz M. (2013): *Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*.
- [154] Urbanowska A., Kabsch-Korbutowicz M. (2017): *Usuwanie naturalnych związków organicznych z wody na makroporowatych polistyrenowych żywicach anionowymiennych*, *Ochrona Środowiska*.
- [155] <https://euroclean.pl/artykuly-o-wodzie/co-to-jest-wymiana-jonowa/> (odczyt: 1.05.2023).
- [156] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M. (2011): *Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14, 4, 333-343.
- [157] Lara-Martín P.A., Gomez-Parra A., González-Mazo E. (2006): *Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in waters and sediments*, *Journal of Chromatography A*, 1114, 205–210.
- [158] Yazdi A.S. (2011): *Surfactant-based extraction methods*, *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 6, 918-929.
- [159] Kane M., Dean J. R., Hitchen S. M., Dowle C. J., Tranter R.L. (1995): *Extraction of surfactants from aqueous media by supercritical fluid extraction*, *Analyst Issue 2*.

- [160] Leea D.H., Codyb R.D., Kim D.J. (2002): *Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation*, Separation and Purification Technology, 27, 77–82.
- [161] Ncibia M.C., Gaspardb S., Sillanpää M., *As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants*, Journal of Hazardous Materials (2015) 286:195–203.
- [162] Gao Q., Chen W., Chen Y., Werner D., Cornelissen G., Xing B., Tao S., Wang X. (2016): *Surfactant removal with multiwalled carbon nanotubes*, Water Research, 106, 531-538.
- [163] Noorimotlagh Z., Kazeminezhad I., Ahmadi M., Ramezani Z. (2019): *Improved performance of immobilized TiO₂ under visible light for the commercial surfactant degradation: role of carbon doped TiO₂ and anatase/rutile ratio*, Catalysis Today, 348, 277-289.
- [164] Hidaka H., Kubota H., Grätzel M., Pelizzetti E., Serpone N. (1986): *Photodegradation of surfactants II: Degradation of sodium dodecylbenzenesulphonate catalysed by titanium dioxide particles*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 30, 219–230.
- [165] Hidaka H., Yamada S., Suenaga S., Kubota H., Serpone N., Pelizzetti E., Grätzel M. (1989): *Photodegradation of surfactants V: Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 47, 103–112.
- [166] Hidaka H., Zhao J., Kitamura K., Nohara K., Serpone N., Pelizzetti E. (1992): *Photodegradation of surfactants IX: The photocatalysed oxidation of polyoxyethylene alkyl ether homologues at TiO₂-water interfaces*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 67, 103–113.
- [167] Hidaka H., Zhao J., Pelizzetti E., Serpone N. (1992): *Photodegradation of surfactants. 8. Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyl dodecyl dimethyl ammonium chloride on the TiO₂ surface*, The Journal of Physical Chemistry, 96, 2226–2230.
- [168] Zhao J., Hidaka H., Takamura A., Pelizzetti E., Serpone N. (1993): *Photodegradation of surfactants. 11. Zeta-potential measurements in the photocatalytic oxidation of surfactants in Aqueous TiO₂ dispersions*, Langmuir 9, 1646–1650.

- [169] Rahimpour R., Chaibakhsh N., Zanjanchi M.A., Moradi-Shoeili Z. (2020): *Fabrication of ZnO/FeVO₄ heterojunction nanocomposite with high catalytic activity in photo-Fenton-like process*, Journal of Alloys and Compounds, 817, 152702.
- [170] Shet A., Shetty K.V. (2015): *Photocatalytic degradation of phenol using Ag core-TiO₂ shell (Ag@TiO₂) nanoparticles under UV light irradiation*, Environmental Science and Pollution Research, 23, 20055.
- [171] Ashar A., Iqbal M., Bhatti I.A., Ahmad M.Z., Qureshi K., Nisar J., Bukhari I.H. (2016): *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudosphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation*, Journal of Alloys and Compounds, 678, 126-136.
- [172] Suhaimi N.A., Sin J.Ch., Lam Sz.M., Mohamed A.R. (2015): *Surfactant-free precipitation synthesis of lithium-doped ZnO nanopetals for degradation of phenol under UV-visible light*, Materials Letters, 154, 5-7.
- [173] Navarro P., Gabaldón J.A., Gómez-López V.M. (2017): *Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process*, Dyes and Pigments, 33, 3, 476-483.
- [174] <https://www.britannica.com/science/ultraviolet-radiation> (Data odczytu 1.05.2023)
- [175] Mohammed H.A., Khaleefa S.A., Basheer I.M. (2021): *Photolysis of methylene blue dye using an advanced oxidation process (ultraviolet light and hydrogen peroxide)*, Journal of Engineering and Sustainable Development, 25, 1, 59-67.
- [176] Navarro P., Zapata J.P., Gotor G., Gonzalez-Olmos R., Gómez-López V.M. (2019): *Degradation of malachite green by a pulsed light/H₂O₂ process*, Water Science and Technology, 79, 2, 260-269.
- [177] Byrne J.A., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Fernández-Ibáñez P., PoloLópez I., Sharma P.K., Vennard A.S.M. (2015): *A Review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection*, Molecules, 20, 5574-5615.
- [178] Fox M.A., Dulay M.T. (1993): *Heterogeneous Photocatalysis*. Chemical Reviews, 93, 341-357.

- [179] Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R.L. (2004): *Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through Aqueous-phase photocatalysis: a review*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 7683–7696.
- [180] Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C. (2019): *Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water, An overview*, Water, 12, 1, 102.
- [181] Gusmão C., Diniz L.A., Ramos B., Câmara A.G., Pacheco J.G.A., Teixeira A.C.S.C. (2022): *Optimization of TiO₂/SiO₂ photocatalysts in a LED-irradiated gas-solid photoreactor for air treatment*, Chemical Engineering Research and Design.
- [182] Tapia-Tlatelpa T., Buscio V., Trull J., Sala V. (2020): *Performance analysis and methodology for replacing conventional lamps by optimized LED arrays for photocatalytic processes*, Chemical Engineering Research and Design, 156, 4.
- [183] Vilhunen S., Sillanpää M. (2010): *Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment, A mini-review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 9, 323–330.
- [184] Gupta J., Barick K.C. (2022): *Defects in nanomaterials for visible light photocatalysis*, Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis.
- [185] Hidaka H., Zhao J. (1992): *Photocatalytic degradation of surfactants by TiO₂ semiconductor*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 67, 165–182.
- [186] Rao N.N., Dube S. (1995): *Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap /detergent products using suspended TiO₂ catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A, 104, L197–L199.
- [187] Imbhadon A.O., Fitzpatrick P. (2013): *Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications*, Catalysts, 3, 189–218.
- [188] Norman M., Żółtowska-Aksamitowska S., Zgoła-Grześkowiak A., Ehrlich H., Jesionowski T. (2018): *Iron(III) phthalocyanine supported on a spongin scaffold as an advanced photocatalyst in a highly efficient removal process of halophenols and bisphenol A*, The Journal of Hazardous Materials, 347, 78–88.

- [189] Jia M., Yang Z., Xu H., Song P., Xiong W., Cao J., Zhang Y., Xiang Y., Hu J., Zhou C., Yang Y., Wang W. (2020): *Integrating N and F co-doped TiO₂ nanotubes with ZIF-8 as photoelectrode for enhanced photo-electrocatalytic degradation of sulfamethazine*, The Chemical Engineering Journal, 388, 124388.
- [190] Liu Y., Kong J., Yuan J., Zhaob W., Zhua X., Suna C., Xiec J. (2018): *Enhanced photocatalytic activity over fower-like sphere Ag/ Ag₂CO₃/BiVO₄ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation*, The Chemical Engineering Journal, 331, 242–254.
- [191] Sabouni R., Gomaa H. (2019): *Photocatalytic degradation of pharmaceutical micro-pollutants using ZnO*, Environmental Science and Pollution Research, 26, 5372–5380.
- [192] Fabbri D., Bianco Prevot A., Pramauro E. (2006): *Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols*, Applied Catalysis B: Environmental, 62, 21–27.
- [193] Wohlmuth da Silva S., Klauck C.R., Siqueira M.A., Bernardes A.M. (2015): *Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes*, Journal of Hazardous Materials, 282, 241–248.
- [194] Pramauro E., Prevot A. B., Vincenti M., Gamberini R. (1998): *Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants*, Chemosphere, 36, 7, 1523-1542.
- [195] Liu Ch., Yang D., Jiao Y., Tian Y., Wang Y., Jiang Z. (2013): *Biomimetic Synthesis of TiO₂–SiO₂–Ag Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity*, ACS Applied Materials and Interfaces, 5, 3824–3832.
- [196] Eng Y.Y., Sharma V.K., Ray A.K. (2012): *Degradation of anionic and cationic surfactants in a monolithic swirl-flow photoreactor*, Separation and Purification Technology, 92, 43–49.
- [197] Mondal B., Adak A., Datta P. (2019): *Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 375, 237-243.

- [198] Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Kiss G. (2018): *Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant*, Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 366, 152–161.
- [199] Anisuzzaman S.M., Joseph C.G., Pang C.K., Affandi N.A., Maruja S.N., Vijayan V. (2022): *Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater, A Short Review*, ChemEngineering, 6, 58.
- [200] <https://www.britannica.com/science/heterogeneous-reaction> (Data odczytu 1.5.2023)
- [201] Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D., Božić A. (2010): *Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs*, Desalination, 257, 22–29.
- [202] Khan S.H., Yadav V.K. (2021): *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Remediation: An Overview. In Removal of Emerging Contaminants Through Microbial Processes*, Springer: Singapore.
- [203] Dąbrowska D., Kot-Wasik A., Namieśnik J. (2002): *Degradacja związków organicznych w środowisku*, Chemia I Inżynieria Ekologiczna S, 9(10), 10.
- [204] Hisao H., Yamada S., Suenaga S., Kubota H., Serpone N., Pelizzetti E., Gratzel M. (1989): *Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 47, 103 – 112.
- [205] Terechova E.L., Zhang G., Chen J., Sosnina N.A., Yang F. (2014): *Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater*, Journal of Environmental Chemical Engineering 2, 2111–2119.
- [206] Wu H.S., Sun L.D., Zhou H.P., Yan C.H. (2012): *Novel TiO₂-Pt@SiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity*, Nanoscale, 4(10), 3242-7.
- [207] Pardo G., Vargasa R., Núñez O. (2008): *Photocatalytic TiO₂ – assisted decomposition of Triton X-100: inhibition of p-nitrophenol degradation*, Journal of Physical Organic Chemistry, 21, 1072–1078.

- [208] Sapkota K., Chaudhary P., Han S.S. (2018): *Environmentally sustainable route to SiO₂@Au-Ag nanocomposites for biomedical and catalytic applications*, RSC Advances, 8(55), 31311-31321.
- [209] Inderyas A., Bhatti I.A., Ashar A., Ashraf M., Ghani A., Yousaf M., Mohsin M., Ahmad M., Rafique S., Masood N., Iqbal M. (2020): *Synthesis of immobilized ZnO over polyurethane and photocatalytic activity evaluation for the degradation of azo dye under UV and solar light irradiation*, Materials Research Express, 7, 2.
- [210] Chiu Y.H., Chang T.F., Chen C.Y., Sone M., Hsu Y.J. (2019): *Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts*, Catalysts, 9, 430.
- [211] Ivanković T., Hrenović J. (2010): *Surfactants in the environment*, Arh Hig Rada Toksikol, 61, 95-110.
- [212] Javaid R., Qazi U.Y. (2019): *Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, 2066.
- [213] Comminellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Mantzavinos D. (2008): *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D*, Journal of the Society of Chemical Industry, 83, 769–776.
- [214] Doosti M., Jahanshahi R., Laleh S., Sobhani S., Sansano J. (2022): *Solar light induced photocatalytic degradation of tetracycline in the presence of ZnO/NiFe₂O₄/Co₃O₄ as a new and highly efficient magnetically separable photocatalyst*, Frontiers in Chemistry, 10.
- [215] Solís-Casados D., Escobar-Alarcón L., Gómez-Oliván L., Haro-Poniatowski E., Klimova T. (2017): *Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation*, Fuel, 198, 3–10.
- [216] Jafarnejad E., Nemati J., (2015): *Methylene blue dye removal from aqueous solutions and photocatalytic activity using UV/Nano-TiO₂: operating parameters study*, Analytical Chemistry Letters, 5, 4, 192-197.
- [217] Noman M.T., Amor N., Petru M., Mahmood A., Kezlar P. (2021): *Photocatalytic Behaviour of Zinc Oxide Nanostructures on Surface Activation of Polymeric Fibres*, Polymers, 13, 1227.

- [218] Zhao W., Adeel M., Zhang P., Zhou P., Huang L., Zhao Y., Ahmad M.A., Shakoor N., Lou B., Jiang Y., Lynch I., Rui Y. (2022): *A Critical Review on Surface-Modified Nano-Catalyst Application for the Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds*, *Environmental Science: Nano*, 9,61-80.
- [219] Zhang Q., Dandeneau C.S., Zhou X., Cao G. (2009): *ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells*, *Advanced Materials*, 21, 4087–4108.
- [220] Sushma A., Anoop Y. (2020): *Biological and physicochemical combination processes*, *Micro and Nano Technologies*, 361-372.
- [221] Huszla K., Wysokowski M., Zgoła Grześkowiak A., Staszak M., Janczarek M., Jesionowski T., Wyrwas B. (2021): *UV light photocatalytic degradation of non ionic surfactants using ZnO nanoparticles*, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 173–188.
- [222] Kanmani S., Sundar K.P. (2019): *Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review*, *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 135-150.
- [223] Jallouli N., Pastrana-Martínez L.M., Ribeiro A.R., Moreira N.F.F., Faria J.L., Hentati O., Silva A.M.T., Ksibi M. (2018): *Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system*, *Chemical Engineering Journal*, 334, 976-984.
- [224] Bertagna Silva B.D., Buttiglieri G., Babić S. (2021): *State-of-the-art and current challenges for TiO₂/UV-LED photocatalytic degradation of emerging organic micropollutants*, *Environmental Science and Pollution Research* 28, 103–120.
- [225] Oluwole A.O., Omotola E.O., Olatunji O.S. (2020): *Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation*, *BMC Chemistry*, 14, 62.
- [226] Padovan R.N., Sponton de Carvalho L., de Souza Bergo P.L., Xavier Ch., Leitão A., dos Santos Neto A.J., Lanças F.M., Azevedo E.B. (2021): *Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO₂-photocatalysis: Optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 6, 106442.

- [227] Miguel N., Ormad M. P., Mosteo R., Ovelleiro J. L. (2012): *Photocatalytic Degradation of Pesticides in Natural Water: Effect of Hydrogen Peroxide*, International Journal of Photoenergy, 1–11.
- [228] Mohamed A., Yousef S., Nasser W.S. et al. (2020): *Rapid photocatalytic degradation of phenol from water using composite nanofibers under UV*, Environmental Sciences Europe, 32, 160.
- [229] Lee S.Y., Kang D., Jeong S., Do H.T., Kim J.H. (2020): *Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation*, ACS Omega, 5, 8, 4233-4241.
- [230] Shetti N.P., Malode S.J., Nayak D.S., Bagihalli G.B., Kalanur S.S., Malladi R.S., Reddy C.V., Aminabhavi T.M., Reddy K.R. (2019): *Fabrication of ZnO nanoparticles modified sensor for electrochemical oxidation of methdilazine*, Applied Surface Science, 496, 143656.
- [231] Syukron A., Wahyuono R., Sawitri D., Risanti D. (2014): *The Effect of Paste Preparation and Annealing Temperature of ZnO Photoelectrode to Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) Performance*, Advanced Materials Research, 896, 183.
- [232] Da Silva W.L., Lansarin M.A., Livotto P.R., dos Santos J.H.Z. (2015): *Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue*, Powder Technology, 279, 166–172.
- [233] Oyama T., Aoshima A., Horikoshi S., Hidaka H., Zhao J., Serpone N. (2004): *Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation*. Solar Energy, 77, 525-532.
- [234] Siwińska-Ciesielczyk K., Świgoń D., Rychtowski P., Moszyński D., Zgoła-Grześkowiak A., Jesionowski T. (2020): *The performance of multicomponent oxide systems based on TiO₂, ZrO₂ and SiO₂ in the photocatalytic degradation of Rhodamine B: mechanism and kinetic studies*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 586, 124272.
- [235] Ferrari-Lima A.M., Marques R.G., Fernandes-Machado N.R.C, Gimenes M.L. (2013): *Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant*, Catalysis Today, 209, 2013, 79-83.

- [236] Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Musta B., Sarjadi M.S., Elilarasi L. (2021): *Application of Plasmonic Metal Nanoparticles in TiO₂-SiO₂ Composite as an Efficient Solar-Activated Photocatalyst: A Review Paper*, *Frontiers in Chemistry*, 8, 568063.
- [237] Yang L., Yu L.E., Ray M.B. (2008): *Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis*, *Water Research*, 42(13), 3480-8.
- [238] Kimura T., Yoshikawa N., Matsumura N., Kawase Y. (2004): *Photocatalytic degradation of nonionic surfactants with immobilized TiO₂ in an airlift reactor*, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(11-12), 2867-81.
- [239] Choi Y., Futagami K., Fujitani T., Nakamura J. (2001): *The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts — morphology effect or active site model?*, *Applied Catalysis A: General*, 1–2, 163-167.
- [240] Tian C., Zhang Q., Wu A., Jiang M., Liang Z., Jiang B., Fu H. (2012): *Cost-effective largescale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation*, *Chemical Communications*, 48, 2858–2860.
- [241] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. (2014): *Zinc Oxide— from synthesis to application: a review*, *Materials*, 7, 2833–2881.
- [242] Ong C.B., Ng L.Y., Mohamad A.W. (2018): *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.
- [243] Özgür Ü., Avrutin V., Morkoç H. (2018): *Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam epitaxy*. In: Henini M (ed) *Molecular Beam Epitaxy (MBE): From Research to Mass Production*, Elsevier, Amsterdam.
- [244] Dimapilis E.A.S., Hsu C.S., Mendoza R.M.O., Lu M.C. (2018): *Zinc oxide nanoparticles for water disinfection*, *Sustainable Environment Research*, 28, 47–56.
- [245] van Heerden J.L., Swanepoel R. (1997): *XRD analysis of ZnO thin flms prepared by spray pyrolysis*, *Thin Solid Films*, 299, 72–77.

- [246] Bindu P., Thomas S. (2014): *Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis*, Journal of Theoretical and Applied Physics, 8, 123–13.
- [247] Krishnakumar T., Jayaprakash R., Pinna N., Singh V.N., Mehta B.R., Phani A.R. (2009): *Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures*, Materials Letters, 63, 242–245.
- [248] Al-Gashani R., Radiman S., Daud A.R., Tabet N., Al-Douri Y. (2013): *XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods*, Ceramics International, 39, 2283–2292.
- [249] Cychoz K.A., Thommes M. (2018): *Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials*, Engineering, 4, 559–566.
- [250] Pourrahimi A.M., Liu D., Andersson R.L., Ström V., Gedde U.W., Olsson R.T. (2016): *Aqueous synthesis of (210) oxygen-terminated defect-free hierarchical ZnO particles and their heat treatment for enhanced reactivity*, Langmuir, 32(42), 11002–11013.
- [251] Kaczerewska O., Martins R., Figueiredo J., Loureiro S., Tedim J. (2020): *Environmental behaviour and ecotoxicity of cationic surfactants towards marine organisms*, Journal of Hazardous Materials, 15, 392, 122299.
- [252] Ding W.H., Fujita Y., Aeschmann R., Reinhard M. (1996): *Identification of organic residues in tertiary effluents by GC/EI-MS; GC/CI-MS and GC/TSQ-MS*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 354(1), 48–55.
- [253] Staples C.A., Naylor C.G., Williams J.B., Gledhill W.E. (2001): *Ultimate biodegradation of alkylphenolethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates*, Environmental Toxicology and Chemistry, 20(11), 2450–2455.
- [254] Wołowicz A., Staszak K., Hubicki Z. (2022): *Removal of Copper(II) in the Presence of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate from Acidic Effluents Using Adsorption on Ion Exchangers and Micellar-Enhanced Ultrafiltration Methods*, Molecules 27(8), 2430.
- [255] Kalam S., Abu-Khamsin S., Kamal M.S., Patil S. (2021): *Surfactant Adsorption Isotherms: A Review*, ACS Omega, 6, 32342–32348.

- [256]. Doan T.H.Y., Le T.T., Nguyen T.M.T., Chu T.H., Pham T.N.M., Nguyen T.A.H., Pham T.D. (2021): *Simultaneous adsorption of anionic alkyl sulfate surfactants onto alpha alumina particles: Experimental consideration and modeling*, Environmental Technology and Innovation, 24, 101920.
- [257] Zhang Y., Wan Y. (2014): *Heterogeneous photocatalytic degradation of Triton X-100 in aqueous TiO₂ suspensions*, American Journal of Environmental Protection, 3(1), 28-35.
- [258] Huang K., Liang J., Wang J., Ouyang Y., Wang R., Tang T., Luo Y., Tao X., Yin H., Dang Z., Lu G. (2020): *Effect of nitrate on the phototreatment of Triton X-100 simulated washing waste containing 4,4' dibromodiphenyl ether: Kinetics, products and toxicity assessment*, Science of the Total Environment, 732, 139247.
- [259] Kaya Y., Aydinler C., Barlas H., Keskinler B. (2006): *Nanofiltration of single and mixture solutions containing anionics and nonionic surfactants below their critical micelle concentrations (CMCs)*. Journal of Membrane Science 282, 401-412.
- [260] Šostar-Turk S., Petrić I., Simonič M. (2005): *Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration*. Resources, Conservation and Recycling 44, 185-196.
- [261] Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A. (2005) *Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study*. Colloids and Surfaces A 254, 165–171.
- [262] Shami S., Dash R.R., Verma A.K., Dash A.K., Pradhan, A. (2020): *Adsorptive removal of surfactant using dolochar: A kinetic and statistical modelling approach*. Water and Environmental Research, 92,222-235.
- [263] Duman O., Ayranci E., (2010): *Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy*. Journal of Hazardous Materials, 174, 359-367.
- [264] Borghi C.C., Fabbri M., Fiorini M., Mancini M., Ribani P.L. (2011): *Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders*. Separation and Purification Technology 83, 180–188.

[265] El-Lateef H.M.A., Khalaf Ali M.M., Saleh M.M. (2018): *Adsorption and removal of cationic and anionic surfactants using zero-valent iron nanoparticles*. Journal of Molecular Liquids 268, 497-505.

[266] Lizama C., Bravo C., Caneo C, Ollino M. (2010) *Photocatalytic degradation of surfactants with immobilized TiO₂: comparing two reaction systems* Environmental Technology, 26, 909-914.

[267] Onder E., Koparal A.S., Öğütveren Ü. B. (2007) *An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation*. Separation and Purification Technology 52, 527-532

VI. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Schemat struktury związków powierzchniowo czynnych.....	15
Rysunek 2. Podział surfaktantów na podstawie właściwości polarnych cząsteczki	16
Rysunek 3. Wzór strukturalny SDBS	17
Rysunek 4. Wzór strukturalny SDS	17
Rysunek 5. Wzór strukturalny Manoxolu OT	17
Rysunek 6. Wzór strukturalny C ₁₂ E ₁₀	18
Rysunek 7. Wzór strukturalny Polisorbatu 80.....	18
Rysunek 8. Wzór strukturalny Tritonu X-100.....	19
Rysunek 9. Wzór strukturalny Rokopolu 30p10	19
Rysunek 10. Wzór strukturalny BAC.....	20
Rysunek 11. Wzór strukturalny CTAB	20
Rysunek 12. Wzór strukturalny ABS	20
Rysunek 13. Wzór strukturalny DDAC	20
Rysunek 14. Wzór strukturalny betainy kokamidopropylowej.....	21
Rysunek 15. Wzór strukturalny laurylosulfobetainy.....	21
Rysunek 16. Wzór strukturalny kokamidoproylohydroksysulfobetainy.....	22
Rysunek 17. Schemat usuwania brudu z tkaniny	23
Rysunek 18. Schemat powstawania piany	24
Rysunek 19. Schemat powstawania emulsji.....	26
Rysunek 20. Schematyczne przedstawienie zwilżalności.....	27
Rysunek 21. Schemat ułożenia miceli w wodzie	28
Rysunek 22. Produkcja ZPC wraz z mydłem w Polsce w latach 2000-2021.....	33
Rysunek 23. Schemat obiegu ścieków	36
Rysunek 24. Zakres promieniowania elektromagnetycznego.....	46
Rysunek 25. Schemat budowy lampy UV-Vis.....	47
Rysunek 26. Schemat budowy diody LED	48
Rysunek 27. Schematycznie przedstawiony mechanizm fotokatalizy	50
Rysunek 28. Schemat procesu fotokatalitycznego	51
Rysunek 29. Schemat działania fotokatalizatora.....	52
Rysunek 30. Schemat oznaczania anionowych surfaktantów	60
Rysunek 31. Schemat oznaczania niejonowych surfaktantów	61
Rysunek 32. Schemat oznaczania kationowych surfaktanów	62
Rysunek 33. a) Wzorzec dyfrakcji rentgenowskiej przygotowanych nanocząstek ZnO b) Spektrum FT-IR przygotowanych nanocząstek tlenku cynku	73

Rysunek 34. Spektra XPS dla a) Zn 2p; b) O 1s; c) C 1s zarejestrowane dla syntezowanych nanocząstek ZnO	75
Rysunek 35. Katalizator ZnO: a) obraz SEM; b) obraz TEM; c) widmo EDS	76
Rysunek 36. Izotermy adsorpcji/desorpcji N ₂ nanocząstek ZnO	77
Rysunek 37. Skuteczność usuwania: a) Triton X-100; b) C ₁₂ E ₁₀ pod wpływem promieniowania UV-Vis z ZnO (kolor fioletowy) i bez ZnO (kolor pomarańczowy)	78
Rysunek 38. (a) Dyfraktogram uzyskany dla katalizatora CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) oraz (b) izotermy adsorpcji/desorpcji N ₂	83
Rysunek 39. a) Zdjęcie kompozytu CuO-ZnO (1:2) wykonane techniką TEM w jasnym polu, b,c) wizualizacja rozkładu pierwiastków wzdłuż badanej próbki wykonana techniką EDS d) obraz HRTEM oraz e) uzyskana transformata Fouriera	84
Rysunek 40. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (100 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy), CuO (kolor zielony), CuO-ZnO (1:1 cz. wag.) (kolor żółty), CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) (kolor czerwony) i CuO-ZnO (1:4 cz. wag.) (kolor niebieski)	85
Rysunek 41. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (100 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) (kolor czerwony) i bez katalizatora (kolor fioletowy) ...	85
Rysunek 42. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (1000 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy), CuO (kolor zielony), CuO-ZnO (1:1 cz. wag.) (kolor żółty), CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) (kolor czerwony) i CuO-ZnO (1:4 cz. wag.) (kolor niebieski)	86
Rysunek 43. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (1000 mg/L) pod wpływem promieniowania UV-Vis z katalizatorem CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) (kolor czerwony) i bez katalizatora (kolor fioletowy).	86
Rysunek 44. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 275 nm z wykorzystaniem panelu płaskiego (kolor czerwony), okrągłego (kolor niebieski) i połączonych paneli (kolor zielony)	87
Rysunek 45. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 400 nm z wykorzystaniem panelu płaskiego (kolor czerwony), okrągłego (kolor niebieski) i połączonych paneli (kolor zielony)	87
Rysunek 46. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 275 nm z katalizatorem ZnO (kolor niebieski) i bez katalizatora (kolor czerwony)	88
Rysunek 47. Skuteczność usuwania C ₁₂ E ₁₀ (10 mg/L) pod wpływem diod LED o długości fali 400 nm z katalizatorem ZnO (kolor fioletowy) i bez katalizatora (kolor czerwony)	89
Rysunek 48. Model Langmuira- Hinshelwooda dla katalizowanej i referencyjnej-niekatalizowanej fotodegradacji a) Triton X-100 i b) C ₁₂ E ₁₀	91

Rysunek 49. Model Langmuira-Hinshelwooda dla związku katalizowanego oraz porównawczego modelu niekatalizowanego dla fotodegradacji a) Tritonu X-100 i b) $C_{12}E_{10}$	93
Rysunek 50. Funkcja pomocnicza $C(x)$ używana do dopasowania kinetyki Langmuira-Hinshelwooda.....	102
Rysunek 51. Szybkość reakcji zgodnie z kinetyką Langmuira-Hinshelwooda.....	103
Rysunek 52. Kinetyka Langmuira-Hinshelwooda	104
Rysunek 53. Kinetyka pseudopierwszego rzędu	105
Rysunek 54. Kinetyka pseudodrugiego rzędu.....	106
Rysunek 55. Widma masowe Tritonu X-100 i produktów jego degradacji (lewa strona) oraz $C_{12}E_{10}$ i produktów jego degradacji (prawa strona) uzyskane po 60 min degradacji. Surowe środki powierzchniowo czynne w (a) i (e), środki powierzchniowo czynne zakończone grupą karboksylową w (b) i (f), poli(glikole etylenowe) w (c) i (g) oraz jednostronnie zakończone karboksylem poli(glikole etylenowe) w (d) i (h)	108
Rysunek 56. Spektra masowe A) produktów degradacji SDS, B) SDBS i jego produktów degradacji, C) Manoxol OT i jego produktów degradacji oksydacyjnej, D) produktów degradacji oksydacyjnej przez rozszczepienie Manoxol	110
Rysunek 57. Spektra masowe A) Triton X-100, B) produktów degradacji aldehydu i alkoholu Triton X-100, C) produktów degradacji PEG Triton X-100.....	112
Rysunek 58. Spektra masowe A) $C_{12}E_{10}$ (etoksylogowany dodekanol, tetradekanol i heksadekanol), B) karboksylowane produkty degradacji $C_{12}E_{10}$ (karboksylowane etoksyloalkohole dodecyłowe), C) produkty degradacji PEG $C_{12}E_{10}$	113
Rysunek 59. Spektra masowe dla $C_{12}E_{10}$ w a) początkowych próbkach, b) próbkach po procesie adsorpcji i c) po zakończonej fotodegradacji	116
Rysunek 60. Spektra masowe $C_{12}E_{10}$ a-d) homologów pierwotnych związków: PEG, $C_{12}EO_n$, $C_{14}EO_n$ i $C_{16}EO_n$, e-g) zidentyfikowane pochodne karboksylowe.....	117
Rysunek 61. Spektrum masowe dla $C_{12}E_{10}$	118
Rysunek 62. Wskaźnik kiełkowania nasion sorgo po 7 dniach ekspozycji na początkowe roztwory środka powierzchniowo czynnego (jasne słupki) oraz roztwory poddane fotodegradacji przez 60 minut (ciemne słupki).....	119

VII. SPIS TABEL

Tabela 1. Surfaktanty wykorzystane w badaniach	56
Tabela 2. Skuteczność usuwania różnych rodzajów surfaktantów ze środowiska wodnego dla różnych poziomów stężeń bez fotokatalizatora i z fotokatalizatorem ZnO po 60 minutach	81
Tabela 3. Wyniki dla reakcji katalizowanej przez ZnO zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda.....	92
Tabela 4. Wyniki dla niekatalizowanej reakcji porównawczej zgodnie z modelem równowagi ...	92
Tabela 5. Wyniki dla etapu ciemnego reakcji dla kinetyki pierwszego rzędu kq1 oraz drugiego rzędu kq2 (Równanie 7) i (Równanie 8)	97
Tabela 6. Wyniki równowagi dla etapu ciemnego (adsorpcji) układu eksperymentalnego	98
Tabela 7. Wyniki reakcji etapu ZnO+UV-Vis (degradacja fotokatalityczna) dla kinetyki pierwszego rzędu kq1 oraz kinetyki drugiego rzędu kq2 (Równanie 7) i (Równanie 8)	99
Tabela 8. Kinetyka reakcji tylko z UV-Vis - bez katalizatora, Równanie 6	100
Tabela 9. Wartości wyznaczonych parametrów a, b, c, d, e.....	101
Tabela 10. Wartości kinetyki Langmuira-Hinshelwooda	103
Tabela 11. Wartości k_1 i k_2 po procedurze minimalizacji dla zmiennych minimalizujących	105

VIII. DOROBEK NAUKOWY

Na dorobek składają się 3 publikacje, jeden rozdział w książce oraz 2 wystąpienia na konferencjach krajowych i 9 wyników opublikowanych w formie materiałów konferencyjnych:

Publikacje naukowe:

- **Huszla K.**, Cierniak D., Wysokowski M., Wyrwas B*. (2018): *Niebiologiczne metody degradacji surfaktantów niejonowych w środowisku wodnym*, Przemysł Chemiczny, 97(12), 2022-2025.

IF: 0,428

- **Huszla K.***, Wysokowski M., Zgoła-Grześkowiak A., Staszak M., Janczarek M., Jesionowski T., Wyrwas B. (2021): *UV-light photocatalytic degradation of non-ionic surfactants using ZnO nanoparticles*. International Journal of Environmental Science and Technology vol. 18.

IF: 2,540

W recenzji:

- **Wysokowska K.***, Cupiał Z., Staszak M., Zgoła-Grześkowiak A., Koziółek J., Ławniczak Ł., Wysokowski M., Wyrwas B.: *Photocatalytic degradation of non-ionic, anionic, and cationic surfactants – from batch experiments through equilibrium/kinetic study to ecotoxicology analysis*. Chemical Papers, **IF: 2,146**

Rozdział w monografii:

- **Huszla K.**, Wyrwas B. (2020): *Niebiologiczne metody degradacji surfaktantów niejonowych w środowisku wodnym*. Najnowsze doniesienia z zakresu ochrony środowiska i nauk pokrewnych, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL.

Wystąpienia na konferencjach krajowych:

- **Huszla K.**, Cierniak D., Wysokowski M., Wyrwas B.: *Fotokatalityczny rozkład anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych*. 62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6 września 2019.

- **Huszla K.**, Wyrwas B.: *Fotokatalityczny rozkład wybranych związków powierzchniowo czynnych*. Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Ochrona środowiska – rozwiązania i perspektywy”, Lublin 04.09.2020.

Opublikowanie wyników w formie materiałów konferencyjnych:

- Wyrwas B., Cierniak D., **Huszla K.**: *Zawartość anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych w rzece Warcie w latach 1989÷2019*. BioOrg III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 12 grudnia 2019, Materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-0-8, s. 65- 67.
- Szeplińska K., Cierniak D., **Huszla K.**, Wyrwas B.: *Oznaczanie niejonowych związków powierzchniowo czynnych z zastosowaniem kapilary PTFE*. BioOrg III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 12 grudnia 2019, Materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-0-8, s. 115- 117.
- **Huszla K.**, Cierniak D., Wyrwas B.: *Efektywność usuwania anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych wybranych oczyszczalni ścieków na terenie Wielkopolski*. BioOrg III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 12 grudnia 2019, Materiały konferencyjne, ISBN 978-83-955437-0-8, s. 250-252.
- Cierniak D., Frankowski R., **Huszla K.**, Zgoła-Grześkowiak A., Szymański A.: *Estry alifatyczne i mieszaniny estrowo-alkoholowe jako rozpuszczalniki osadów par jonowych oksyetylenowanych tert-oktylofenoli z tetrajodobizmutanem (III) baru*. 62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6 września 2019, Materiały zjazdowe: Część 1: Książka Abstraktów, ISBN 978-83-60988-29-9, S03 P23, s. S03-56 (264).
- **Huszla K.**, Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Makała A., Cierniak D., Wyrwas B.: *Usuwanie związków powierzchniowo czynnych z wód powierzchniowych w procesie sztucznej infiltracji*. 62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6 września 2019, Materiały zjazdowe: Część 1: Książka Abstraktów, ISBN 978-83-60988-29-9, S10 P08, s. S10-35 (608).
- **Huszla K.**, Szeplińska K., Cierniak D., Wyrwas B.: *Optymalizacja procesu elektrotleniania anionowych związków powierzchniowo czynnych*. X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań, 30 listopada 2018, Materiały konferencyjne, ISBN 978-83- 62108-44-2, S3 P28, s. 248-249.

- **Huszla K.**, Cierniak D., Wyrwas B.: *Optymalizacja procesu elektroustalenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych*. X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań, 30 listopada 2018, Materiały konferencyjne, ISBN 978-83-62108-44-2, S3 P29, s. 250-251.
- Cierniak D., **Huszla K.**, Szeflińska K., Wyrwas B.: *Ocena efektywności usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych za pomocą wybranych niebiologicznych metod degradacji*. 61. Zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, 17-21 września 2018, Materiały zjazdowe Część 1: Streszczenia, ISBN 978-83-60988-27-5, S05 P16, s. S05-20.
- Cierniak D., Szeflińska K., **Huszla K.**, Wyrwas B.: *Ocena efektywności usuwania anionowych związków powierzchniowo czynnych za pomocą wybranych niebiologicznych metod degradacji*. 61. Zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, 17-21 września 2018, Materiały zjazdowe Część 1: Streszczenia, ISBN 978-83-60988-27-5, S05 P17, s. S05-20.

IX. STRESZCZENIE

Związki powierzchniowo czynne, czyli surfaktanty są obecne praktycznie w każdej dziedzinie współczesnego życia, stanowiąc jego nieodłączny element. Właściwości oraz zróżnicowana budowa tych związków przekładają się na ich szerokie zastosowanie począwszy od przemysłu kosmetycznego, farmaceutycznego, spożywczego, włókienniczego, petrochemicznego, aż po rolnictwo. Jednocześnie tak szerokie stosowanie surfaktantów ma również skutki negatywne i przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska. Niniejsza rozprawa dotyczy fotodegradacji jako niebiologicznej metody usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego. W części teoretycznej skupiono się na przedstawieniu literaturowym związków powierzchniowo czynnych, ich budowy, podziału, właściwości i zastosowania. Następnie przedstawiono wpływ surfaktantów na środowisko i organizmy w nim żyjące. Na koniec opisano metody usuwania związków powierzchniowo czynnych, zarówno biologiczne jak i niebiologiczne oraz dokładnie omówiono fotokatalizę, fotodegradację i katalizatory używane w tych procesach.

Część doświadczalna zawiera szereg eksperymentów dotyczących fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych. W badaniach wykorzystano modelowe roztwory wybranych, różniących się istotnie od siebie budową surfaktantów. W celu oznaczenia ich zawartości w pobranych próbkach wykorzystano metody MBAS, DBAS oraz BiAS-tio, odpowiednio odpowiadające oznaczeniom kationowych, anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Zsyntetyzowano nanocząstki ZnO oraz ZnO-CuO o trzech równych udziałach surfaktantów i użyto jako katalizatorów w celu degradacji kationowych, niejonowych i anionowych surfaktantów. Przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną ZnO, ZnO-CuO (1:2 cz. wag.) w tym analizę XRD, widma FT-IR, XPS. Obliczono również modele BET w celu obliczenia powierzchni właściwej fotokatalizatorów.

W pracy eksperymentalnej wykorzystano nie tylko klasyczne światło UV-Vis, ale również diody LED. Wykonano dwa zestawy LED, odpowiednio 275 nm oraz 400 nm i przeprowadzono degradację niejonowych związków powierzchniowo czynnych.

Wyznaczono parametry kinetyczne dla procesów degradacji z wykorzystaniem ZnO oraz CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) jako katalizatorów oraz lampy UV-Vis. Znalezione odpowiednie modele kinetyczne i obliczono je dla analizowanych przypadków fotodegradacji. Uwzględniono różne modele, porównano parametry kinetyczne oraz przeanalizowano parametry postępu szybkości procesu fotodegradacji z zastosowaniem katalizatorów.

Ostatnim zadaniem wykonanym w ramach badań do niniejszej rozprawy była identyfikacja związków powstałych podczas procesu degradacji zarówno lampą UV-Vis jak i diodami LED. W tym celu wykorzystano spektrometrię mas i wykonano widma masowe dla wszystkich wykorzystanych surfaktantów. Wykonano także analizę potencjalnej toksyczności związków pozostałych po fotodegradacji i określono fitotoksyczność przed i po procesie degradacji.

X. ABSTRACT

Surfactants, also known as surface-active agents, are present in practically every aspect of modern life, constituting an integral element of it. The properties and diverse structures of these compounds result in their wide-ranging applications, spanning from the cosmetic, pharmaceutical, food, textile, petrochemical, to agricultural industries. However, the extensive use of surfactants also has negative consequences and contributes to environmental pollution. The present dissertation concerns photodegradation as a non-biological method for removing surface-active compounds from the aquatic environment.

The theoretical part of the study focuses on a literature review of surfactants, including their structures, classification, properties, and applications. The impact of surfactants on the environment and the organisms inhabiting it is then presented. Finally, both biological and non-biological methods of surfactant removal are described, with a detailed discussion of photocatalysis, photodegradation, and the catalysts used in these processes.

The experimental section comprises a series of experiments related to the photodegradation of surfactants. Model solutions of selected surfactants, differing significantly in their structures, were used in the research. The MBAS, DBAS, and BiAS-thio methods were employed to determine the surfactant content in the collected samples, corresponding to the measurements of cationic, anionic, and nonionic surfactants, respectively.

ZnO and ZnO-CuO nanoparticles with equal proportions of surfactants were synthesized and used as catalysts for the degradation of cationic, nonionic, and anionic surfactants. The physicochemical characterization of ZnO and ZnO-CuO (1:2 by weight) was conducted, including XRD analysis, FT-IR spectra, and XPS. BET models were also calculated to determine the specific surface area of the photocatalysts.

In the experimental work, not only UV-Vis light but also LED diodes were utilized. Two sets were prepared, with wavelengths of 275 nm and 400 nm, respectively, to degrade nonionic surfactants. Kinetic parameters for degradation processes using ZnO and CuO-ZnO (1:2 by weight) as catalysts and UV-Vis lamps were determined. Suitable kinetic models were found and calculated for the analyzed cases of photodegradation. Various models were considered, kinetic parameters were compared, and the parameters governing the rate of the photodegradation process using catalysts were analyzed.

The final task carried out as part of the research for this dissertation was the identification of compounds formed during the degradation process using both UV-Vis lamps and LED diodes. Mass spectrometry was employed for this purpose, and mass spectra were obtained for all the surfactants used. An analysis of the potential toxicity of the compounds remaining after photodegradation was conducted, and phytotoxicity before and after the degradation process was determined.

XI. ANEKS

Tabela A1. Efektywność usuwania związków powierzchniowo czynnych metodami niebiologicznymi.

L.p.	Metoda	Warunki prowadzenia procesu	Stopień usunięcia [%]	Literatura
1.	Nanofiltracja	Surfaktant anionowy: Alkilobenzenosulfonian Stężenie: 500 mg/L Czas: 240 min Materiał membrany: <ul style="list-style-type: none"> • Poliamid • Polieterosulfon 	85% 93%	[259]
2.	Ultrafiltracja	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 10 mg/L	29%	[260]
3.	Odwrócona osmoza	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 10 mg/L	91%	
4.	Koagulacja i adsorpcja	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 10 mg/L	95%	
5.	Adsorpcja	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 120 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: tlenek glinu	94%	[261]
6.	Adsorpcja	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 120 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: popiół	98%	[262]
7.	Adsorpcja	Surfaktant kationowy: BDDAC Stężenie: 120 mg/L Czas: 300 min Adsorbent: popiół	90%	[263]
8.	Adsorpcja	Surfaktant kationowy: DDAB Stężenie: 4,2 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: magnetyt	90%	[264]
9.	Adsorpcja	Surfaktant anionowy SDS Stężenie: 4,2 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: magnetyt	20%	[264]
10.	Adsorpcja	Surfaktant niejonowy Triton X100 Stężenie: 4,2 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: magnetyt	40%	[264]
11.	Adsorpcja	Surfaktant anionowy SDS Stężenie: 50 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: magnetyt	92%	[265]
12.	Adsorpcja	Surfaktant anionowy SDS Stężenie: 400 mg/L Czas: 60 min Adsorbent: magnetyt	65%	

Tabela A1. Ciąg dalszy.

13.	Fotokataliza	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 47 mg/L Czas: 60 min Katalizator: TiO ₂ (P25) Reaktor przepływowy	80%	[266]
14.	Fotokataliza	Surfaktant niejonowy: Brij-35 Stężenie: 100 mg/L Czas: 75 min Katalizator: TiO ₂	95%	[196]
15.	Fotokataliza	Surfaktant anionowy: SDS Stężenie: 30 mg/L Czas: 60 min Katalizator: TiO ₂ (P25)	85%	[167]
16.	Fotokataliza	Surfaktant kationowy: BDDAC Stężenie: 35 mg/L Czas: 60 min Katalizator: TiO ₂ (P25)	60%	[167]
17.	Elektrochemiczna koagulacja	Surfaktant anionowy: Alkilobenzenosulfonian Stężenie: 50 mg/L Moc nominalna 16.8 mA/cm ²	86%	[267]