

Praca doktorska: "Hybrydowe metody eliminowania mikrozanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków"

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono szereg nowych propozycji dotyczących badań eksperymentalnych oraz nowych materiałów (w tym nanomateriałów) umożliwiających eliminację małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych z fazy wodnej, w procesach o charakterze hybrydowym. Wstęp pracy zawiera opis problemu mikrozanieczyszczeń w różnych kontekstach oraz usuwanie tych substancji w procesach technologicznych oczyszczania ścieków komunalnych. Jako mikrozanieczyszczenia wybrano oraz badano cztery barwniki: Błękit Brylantowy, Zieleń Malachitową, Żółcień Pomarańczową i Czerwień Koszenilową. Praca opisuje szereg badań w/w barwników w różnych warunkach, włączając w to techniki rozdzielania oraz organizmy żywe (osad czynny, rzęsa wodna). Jako materiały aktywne będące aktywnymi składnikami wielowariancyjnych eksperymentów hybrydowych użyto: węgiel aktywny, liofilizowany tlenek grafenu, β -cyklodekstrynę, puch mniszka lekarskiego, pyłek sosnowy, celulozę mikrokrystaliczną oraz dwa rodzaje Błękitu Egipskiego. W pracy opisano modyfikowane procedury syntezy dwóch nanomateriałów: liofilizowanego tlenu grafenu oraz mikronizowanego Błękitu Egipskiego. Jakość otrzymanych produktów była sprawdzona poprzez badania fizykochemiczne, obejmujące analizy SEM, EDS, widma Ramana i FTIR. Dodatkowo opracowano metody analityczne (jakościowe oraz ilościowe) oznaczania barwników w trakcie procesów eliminacji z fazy wodnej, w oparciu o techniki kolorymetryczne oraz rozdzielania na płytkach mikro-TLC. Za pomocą chromatografii elektroplanarnej zbadano oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy adsorbentami nieorganicznymi, różnymi biopolimerami (różne formy celulozy, mąka ziemniaczana, agar odżywczy, komercyjne płytki do TLC pokryte celulożą, poliamidem, żelem krzemionkowym typ 60 W, płytki do HPTLC pokryte żelem krzemionkowym typ RP-18W), jak również dodatkami nanocząsteczek (tlenek grafenu), a wybranymi jonami barwników. Uzyskane rezultaty umożliwiają szybki dobór aktywnych matryc do eliminacji mikrozanieczyszczeń w postaci jonów organicznych z fazy wodnej, wykorzystując zjawisko barierowania. Dodatkowo, uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania warstw celulozowych, modyfikowanych tlenkiem grafenu, jako efektywnych i selektywnych adsorbentów do zastosowań analitycznych (analiza ilościowa mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych).

W opisanej pracy eksperymentalnej zaproponowano dwa doświadczenia, umożliwiające analizę wielowariancyjną otrzymanych wyników: test 24 godzinny oraz 16 dniowy. Uzyskane dane ilościowe były analizowane przy pomocy algorytmów analizy czynnikowej (PCA, FA, AHC). Przeprowadzone badania kolorymetryczne, z wykorzystaniem próbek testu 24 godzinnego z barwnikami BB, P4R oraz MG wykazały, że cząsteczki BB są najmniej podatne na usuwanie z fazy wodnej. Wyniki analizy chemometrycznej, grupowania obiektów w oparciu o PCA i AHC, sugerują potencjalną możliwość eliminacji BB poprzez dodatki tlenku grafenu, celulozy mikrokrystalicznej, pyłku sosnowego, błękitu egipskiego oraz rzęsy wodnej. Wykazano, że w warunkach prowadzenia eksperymentu najbardziej efektywnym dodatkiem jest β -cyklodekstryna w obecności rzęsy wodnej. Zjawisko to może wynikać z tworzenia kompleksów inkluzyjnych i zwiększonej bioadsorpcji takich kompleksów z wody. W ocenie Autorki, przeprowadzone wyniki badań umożliwią w przyszłości projektowanie dedykowanych systemów hybrydowych do usuwania z wody i ścieków różnych mikrozanieczyszczeń organicznych.

Lucyna Lewandowska

PhD Thesis: "*Hybrid methods enabling elimination of organic micropollutants in water and sewage*"

This PhD manuscript contains new concepts focusing on experimental protocols and a proposal of new materials/nanomaterials for hybrid methodologies allowing for the elimination of low-molecular-mass organic micropollutants from the water phase. The introduction to the manuscript consists of a problem overview and extensive discussion of current literature in the field of micropollutants and technological processes for their removal. As target micropollutants, four common dyes were selected and investigated: Brilliant Blue, Malachite Green, Sunset Yellow and Ponceau 4R. Various experiments involving these chemicals were proposed including separation science and biological investigations (activated sludge, duckweed organisms). As active matrices, a number of both simple and complex substances were investigated, namely: active carbon, lyophilized graphene oxide, β -cyclodextrin, raw dandelion pappus, microcrystalline cellulose, raw pine pollen, and Egyptian Blue mineral pigments (1.1.1. and 1.1.1a.). A new approach for the synthesis of the selected nanomaterials were described in the details concerning lyophilised Graphene Oxide and Egyptian Blue dye. These materials were extensively characterized using a number of different physicochemical methods such as SEM, EDS, Raman and FTIR. In addition, new simple analytical protocols based on direct colorimetry and/or microplanar chromatographic separation for the fast estimation and quantification of target micropollutants during elimination studies were elaborated. Molecular interactions between inorganic adsorbents and various biopolymers (cellulose in different forms, potato starch, nutrient agar, TLC cellulose, TLC polyamide, TLC silica gel 60 W, HPTLC silica gel RP-18W), nanoparticle additives (graphene oxide) and selected charged micropollutants (organic dyes ions) were investigated using electroplanar separation protocols. The results of these studies enabled the rapid and preliminary selection of further active matrices in ion form for elimination from the water phase. As a side effect of the conducted research, it has been found that cellulose coated with graphene oxide can be applied as an efficient adsorbent for the analytical application of micropollutants.

Using a number of active additives described in this PhD dissertation, two experiments were proposed and performed as multivariate procedures in different modes (24-hour and 16-day). Due to the multivariate nature of the proposed experiments, quantitative data were explored with chemometric tools including AHC

(agglomerative hierarchical clustering), PCA (principal component analysis), and FA (factor analysis). Based on a simple colorimetric test (24h) involving three dyes: BB, P4R, MG, Brilliant Blue dye was selected for follow up investigations due to its high stability. Multivariate data analysis resulting from PCA and AHC object grouping may suggest a potential effect of the given additive on BB elimination, particularly in the cases of graphene oxide, microcrystalline cellulose, duckweed, pine pollen, and Egyptian Blue pigment. Experimental data and multivariate calculations revealed that BB is strongly resistant to biodegradation, however, inclusion complex formations with β -cyclodextrin may induce degradation of this dye in the presence of duckweed. It is hoped that the results of the experimental work performed can be used in the design of future experiments for the fast screening of different additives and the improvement of technological processes focusing on the purification of sewage and water from micropollutants.

Luayme Leuandouske