© Agnieszka Tomczyk

INSTYTUT AGROFIZYKI IM. BOHDANA DOBRZAŃSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Agnieszka Tomczyk

Biowęgle jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel-metal oraz gleba-biowęgiel-metal

Biochars as copper and silver adsorbents in biochar-metal and soil-biocharmetal systems

Rozprawa doktorska

Doctoral thesis

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem Promotora: prof. dr hab. Zofii Sokołowskiej oraz Promotora pomocniczego: dr Patrycji Boguty

Lublin 2021

OŚWIADCZENIE PROMOTORA ROZPRAWY

Oświadczam, że niniejsza rozprawa została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data..... Podpis promotora rozprawy.....

OŚWIADCZENIE PROMOTORA POMOCNICZEGO ROZPRAWY

Oświadczam, że niniejsza rozprawa została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data..... Podpis promotora pomocniczego rozprawy.....

OŚWIADCZENIE AUTORA ROZPRAWY

Świadomy odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona rozprawa nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza rozprawa jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data.....

Podpis autora rozprawy.....

Badania częściowo przeprowadzono w ramach projektu pt. "*Woda w glebie - monitoring satelitarny w poprawie retencji wodnej przy użyciu biowęgla* (nr umowy BIOSTRATEG3/345940/7/NCBR/2017) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo" BIOSTRATEG

Składam podziękowania mojej Promotor prof. dr hab. Zofii Sokołowskiej i Promotor pomocniczej dr Patrycji Boguta za opiekę naukową, wsparcie i cenne uwagi oraz wszystkim pracownikom z Zakładu Fizykochemii Materiałów Porowatych, którzy służyli mi pomocą.

Streszczenie

Miedź (Cu) i srebro (Ag) to pierwiastki śladowe, zwane zwyczajowo metalami ciężkimi, które występują naturalnie w glebie lub też dostają się do gleby w sposób antropogeniczny. Obecność tych metali w glebach wpływa na rośliny, mikroorganizmy oraz jakość wód powierzchniowych. Naturalne związki metali ciężkich pochodzą od skał macierzystych, ale ich zbyt duża kumulacja może doprowadzić do nieprawidłowości w ekosystemie. Metale pochodzące ze źródeł antropogenicznych charakteryzują się dużą mobilnością, przez co mogą stanowić zagrożenie dla flory i mikroflory.

Dotychczas opracowano wiele konwencjonalnych metod oraz technologii wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń metali ciężkich z układów ciało stałe/roztwór. Najbardziej odpowiednią, szybką, uniwersalną oraz tanią metodą jest proces adsorpcji. Należy jednak nadmienić to, że wydajność procesu adsorpcji w dużej mierze zależy od rodzaju adsorbentu. Na rynku dostępne są różne naturalne jak i syntetyczne adsorbenty. Jednakże najwięcej korzyści w usuwaniu nieorganicznych zanieczyszczeń wykazały–węglowe adsorbenty (np. biowęgiel). Porowata struktura i powierzchnia właściwa biowęgli są najważniejszymi właściwościami fizycznymi i są one także odpowiedzialne za przebieg różnych procesów w glebie. Biowęgiel charakteryzuje się znacznie rozwiniętą porowatością, co wpływa zdolności adsorpcyjne oraz retencję składników pokarmowych w glebie.

Celem rozprawy doktorskiej było opisanie: i) wpływu temperatury pirolizy i rodzaju biomasy na zdolności adsorpcyjne wybranych biowęgli; ii) wpływu wartościowości metali ciężkich oraz ich postaci na proces adsorpcji na biowęglach; iii) potencjału wybranego biowęgla do modyfikacji zdolności adsorpcyjnych względem jonów miedzi gleby płowej oraz bielicowej w różnym pH.

Materiałem badawczym było 16 biowęgli wytworzonych z różnej biomasy i w różnej temperaturze oraz dwie gleby mineralne **Haplic Podzol** i **Haplic Luvisol**. Podstawowe charakterystyki fizyczne i chemiczne (zawartość popiołu, pH, całkowita zawartość węgla oraz węgla organicznego, gęstość właściwa, powierzchna właściwa) badanych materiałów wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. Wykonano również oznaczenia ilości powierzchniowych grup funkcyjnych, zmiennego ładunku powierzchniowego oraz stosunków H/C oraz O/C. Badania wykazały, że biowęgle różniły się właściwościami fizyko-chemicznymi, co przekładało się na ich powinowactwo adsorpcyjne względem badanych metali.

Proces adsorpcji metali ciężkich na biowęglach zależał od wartościowości metali ciężkich oraz ich postaci. Metale jednowartościowe były usuwane z lepszą wydajnością niż metale dwuwartościowe np. wydajność adsorpcji jonów miedzi na biowęglu otrzymanym z pirolizy łusek słonecznika w temperaturze 600°C wynosiła 52,6%, a jonów srebra 99,4%. Nanocząstki adsorbowały się według innego mechanizmu i pokrywały powierzchnię w inny sposób niż jony metali ciężkich. Jony srebra mogły adsorbować się na powierzchni biowęgla zgodnie z pięcioma różnymi mechanizmami, natomiast nanocząstki srebra adsorbowały się poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu w powierzchniowych grupach kwasowych adsorbentu a grupami –OH obecnymi w nanocząstkach srebra. Adsorpcja jonów srebra różniła się tym, że jony utworzyły monowarstwę na powierzchni biowęgla, a nanocząstki srebra zaadsorbowały się tworząc skupiska.

Zdolność adsorpcyjna gleby, w odniesieniu do badanych metali, wzrosła po dodatku biowęgla i zależała od jej rodzaju oraz pH środowiska. Wzrost dawki biowęgla przyczynił się do zwiększenia powierzchni właściwej gleb i wzrostu wydajności usuwania jonów miedzi z badanych gleb, ale było to bardziej widoczne w przypadku gleby typu **Haplic Podzol** niż **Haplic Luvisol**. Wzrost pH prowadził do wyższej adsorpcji jonów i efekt ten został zaobserwowany dla obu rodzajów gleb. Jony miedzi były najsilniej adsorbowane przy pH 6,5. Uzyskane wyniki wykazały, że biowęgiel był skutecznym adsorbentem do immobilizacji jonów miedzi w glebach.

Słowa kluczowe: biowęgiel, adsorpcja, miedź, srebro, dekontaminacja gleb

Abstract

Copper (Cu) and silver (Ag) are trace elements, commonly known as heavy metals, which occur naturally in soil or get into the soil through anthropogenic ways. The presence of these metals in soils affects plants, microorganisms and the quality of surface waters. Natural compounds of heavy metals come from the rocks, but their excessive accumulation can lead to abnormalities in the ecosystem. Metals from anthropogenic sources are characterized by high mobility, which may pose a threat to flora and microflora.

Many conventional methods and technologies have been developed for removing heavy metal contaminants from solid/solution systems. The most suitable, fast, universal and cheap method is the adsorption process. It should be noted, that the efficiency of the adsorption process largely depends on the type of adsorbent. Various natural and synthetic adsorbents are available. However, carbon adsorbents (e.g. biochar) exhibit the greatest benefits in removing inorganic contaminants. The porous structure and surface area of biochar are the most important physical properties and are responsible for the course of various processes in the soil. Biochar is characterized by a significantly developed porosity, which affects adsorption capacity and retention of nutrients in the soil.

The aim of the doctoral thesis was to describe: i) influence of pyrolysis temperature and biomass type on the selected biochars adsorption capacity; ii) influence of the valance of heavy metals and their form on the process of adsorption on biochars; iii) the potential of the selected biochar to modify the adsorption capacity towards copper ions in lessive and podzolic soil at different pHs.

The research materials were 16 biochars produced from different biomass and at different temperatures, and two mineral soils, **Haplic Podzol** and **Haplic Luvisol**. Basic physical and chemical characteristics (ash content, pH, total carbon and organic carbon content, density, specific surface area) of the tested materials were made using methods commonly used in soil science. The determination of surface functional groups, variable surface charge, H/C and O/C ratio were also made.

The research exhibits that the characteristics of the tested biochars differed in their physico-chemical properties, which translated into their adsorption affinity for the tested metals.

The process of heavy metals adsorption on biochars depended on the valence of heavy metals and their form. Monovalent metals were removed with better efficiency than divalent metals, e.g. the adsorption efficiency of copper ions on biochar obtained from the pyrolysis of sunflower husks at the temperature of 600°C was 52,6% and of silver ions 99,4%. The nanoparticles adsorbed by a different mechanism and covered the surface in a different way than heavy metal ions. Silver ions could adsorb on the surface of biochar by five different mechanisms, while silver nanoparticles by the formation of hydrogen bonds between oxygen atoms in the surface acid groups of the adsorbent and the -OH groups present in silver nanoparticles. The adsorption of silver ions differed in that they formed a monolayer on the surface of the biochar, and the silver nanoparticles adsorbed to form clusters.

The adsorption capacity of the soil increased after the addition of biochar and depended on soil type and environmental pH. The increase in the dose of biochar contributed to an increase in the specific surface area and an increase in the efficiency of copper ions removal from the studied soils, but it was more visible in **Haplic Podzol** than **Haplic Luvisol**. The obtained results showed that biochar was an effective adsorbent for the immobilization of copper ions in soils.

Key words: biochars, adsorption, copper, silver, decontamination of soils

Lista publikacji wchodzących w skład niniejszej rozprawy doktorskiej

Podstawą rozprawy doktorskiej jest pięć publikacji naukowych oraz dwa rozdziały w monografiach naukowych, których kopie zamieszczono w **Rozdziale 7**.

P1: **Tomczyk**, **A.**, Sokołowska, Z., Boguta, P., 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 19 (1), 191-215.

IF₂₀₁₉: 4.957 Punkty MNSiW: 140

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na dokonaniu przeglądu literatury, interpretacji danych literaturowych, napisaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój wkład procentowy szacuję na 80%.

P2: Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P., Szewczuk-Karpisz, K., 2020. Comparison of Monovalent and Divalent Ions Removal from Aqueous Solutions Using Agricultural Waste Biochars Prepared at Different Temperatures-Experimental and Model Study. International Journal of Molecular Sciences 21, 5851.

IF₂₀₁₉: 4.556 Punkty MNSiW: 140

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy oraz współudział w określeniu zakresu planowanych doświadczeń, przygotowaniu próbek, dokonaniu charakterystyki fizykochemicznej materiału badawczego, wykonaniu pomiaru kinetyki i adsorpcji równowagowej jonów na materiale badawczym, opracowaniu wyników z zastosowaniem równań i izoterm do opisu danych doświadczalnych, interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu, dokonaniu przeglądu literatury oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój wkład procentowy szacuję na 75%.

P3: **Tomczyk**, **A.**, Sokołowska, Z., Boguta, P., 2020. Biomass type effect on biochar surface characteristic and adsorption capacity relative to silver and copper. Fuel 278, 118168.

IF₂₀₁₉: 5.578 Punkty MNSiW: 140

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy oraz współudział w określeniu zakresu planowanych doświadczeń, przygotowaniu próbek, dokonaniu charakterystyki fizykochemicznej materiału badawczego, wykonaniu pomiaru kinetyki i adsorpcji równowagowej jonów na materiale badawczym, opracowaniu wyników z zastosowaniem równań i izoterm do opisu danych doświadczalnych, interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu, dokonaniu przeglądu literatury oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój wkład procentowy szacuję na 75%.

P4: **Tomczyk, A.,** Szewczuk-Karpisz, K., Sokołowska, Z., Kercheva, M., Dimitrov, E., 2020. Purification of aqueous media by biochars: Feedstock type effect on silver nanoparticles removal. Molecules 25(12), 25122930.

IF₂₀₂₀: 3.267 Punkty MNSiW: 100

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy oraz współudział w określeniu zakresu planowanych doświadczeń, przygotowaniu próbek, dokonaniu charakterystyki fizykochemicznej materiału badawczego, otrzymaniu roztworu nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej, wykonaniu pomiaru kinetyki i adsorpcji równowagowej nanocząstek na materiale badawczym, opracowaniu wyników z zastosowaniem równań i izoterm do opisu danych doświadczalnych, interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu, dokonaniu przeglądu literatury oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój wkład procentowy szacuję na 75%. **P5**: **Tomczyk, A.,** Boguta, P., Sokołowska, Z., 2019. Biochar efficiency in copper removal from Haplic soils. International Journal of Environmental Science and Technology 16(8), 4899-4912.

IF₂₀₁₉: 2.540 Punkty MNSiW: 70

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na: współtworzeniu koncepcji pracy oraz współudział w określeniu zakresu planowanych doświadczeń, przygotowaniu próbek, dokonaniu charakterystyki fizykochemicznej materiału badawczego, wykonaniu pomiaru kinetyki i adsorpcji równowagowej jonu na materiale badawczym, opracowaniu wyników z zastosowaniem równań i izoterm do opisu danych doświadczalnych, oznaczeniu zawartości całkowitego węgla organicznego w roztworach poadsorpcyjnych, interpretacji danych, przygotowaniu manuskryptu, dokonaniu przeglądu literatury oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój wkład procentowy szacuję na 75%.

R1: **Tomczyk, A.,** Sokołowska, Z., Boguta, P., 2019. Zastosowanie biowęgla jako sorbenta do usuwania mineralnych i organicznych zanieczyszczeń z wody i gleby. Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Ochrona Środowiska Część I (Red. Baran M., Nyćkowiak J.), ISBN 978-83-66139-18-3, 76-81.

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na dokonaniu przeglądu literatury, interpretacji danych literaturowych oraz napisaniu tekstu. Mój wkład procentowy szacuję na 80%.

R2: **Tomczyk, A.,** Sokołowska, Z., 2020. Modele kinetyki adsorpcji oraz równowagowej adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na biowęglach. W: Wybrane zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej i procesowej (Red. Mołdoch Mendoń I., Talarek K.); Wydawnictwo Naukowe Tygiel ISBN 978-83-66489-25-7, 217-226.

Mój indywidualny wkład w powstawaniu tej publikacji polegał na dokonaniu przeglądu literatury, interpretacji danych literaturowych oraz napisaniu tekstu. Mój wkład procentowy szacuję na 80%.

Spis treści

1. Wstęp13
1.1. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi14
1.1.1. Miedź
1.1.2. Srebro
1.2. Metody dekontaminacji metali ciężkich16
1.3. Adsorpcja17
1.3.1. Kinetyka adsorpcji równowagowej18
1.3.2. Izotermy adsorpcji równowagowej20
1.4. Biowęgiel 23
1.4.1. Wpływ temperatury pirolizy 24
1.4.2. Wpływ rodzaju biomasy25
2. Cel i założenie badawcze rozprawy doktorskiej
3. Materiał badawczy i metodyka badań29
3.1. Materiał badawczy29
3.2. Metodyka badań 30
3.2.1. Określenie właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych materiału badawczego 30
3.2.2. Synteza nanocząstek srebra oraz określenie ich rozmiaru 33
3.2.3. Metodyka wyznaczenie eksperymentalnej kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji równowagowej 33
4. Omówienie wyników przeprowadzonych badań
4.1. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych badanych materiałów (Publikacja nr 2, 3, 4 i 5) 35
4.2. Wpływ rodzaju biowęgla (temperatury pirolizy i rodzaju biomasy), wartościowości i postaci metali ciężkich na kinetykę adsorpcji i adsorpcję równowagową (Publikacja nr 2, 3 i 4)
4.3. Modyfikacja właściwości adsorpcyjnych gleby płowej oraz bielicowej za pomocą biowęgla w kierunku usuwania jonów miedzi (Publikacja nr 5) 60
5. Podsumowanie i wnioski
6. Bibliografia
7. Teksty publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej87

1. Wstęp

Bezpośrednią przyczyną pogarszania się właściwości użytkowych gleb jest emisja przemysłowych zanieczyszczeń, które zawierają toksyczne substancje chemiczne, w tym także metale śladowe (zwane potocznie metalami ciężkimi). Do gleby metale te dostają się wraz z mokrymi i suchymi opadami atmosferycznymi, a także wprowadzane są do niej wraz z nawozami i środkami ochrony roślin. W XXI wieku procesy degradacji gleb oraz środowisk wodnych stanowią poważny problem w skali całego świata. Rolnictwo i zapotrzebowanie żywnościowe należą do najistotniejszych przyczyn degradacji i zanieczyszczenia środowiska, utraty różnorodności biologicznej i emisji gazów cieplarnianych (Goździewicz-Biechońska, 2018). Prognozy przewidują, że produkcja rolna na całym świecie do 2050 roku wzrośnie o 60% w porównaniu do lat 2005-2007 (Alexandratos i Bruinsma, 2012). Obecne systemy rolnicze sięgają granic swoich możliwości, w wyniku czego dochodzi do nadmiernej eksploatacji przyrody i globalnych szkód ekologicznych.

Na podstawie danych przedstawionych przez FAO (Food and Agriculture Organzation) stwierdzono, że około 25% gruntów na świecie jest wysoko zdegradowanych, około 46% jest umiarkowanie zdegradowanych, a 10% słabo zdegradowanych. Ponadto szacuje się, że globalnie około 38% gruntów rolnych jest zdegradowanych przez człowieka, w tym 6% jest silnie zdegradowanych, a 20% umiarkowanie (FAO, 2011).

Rozpoczęty proces degradacji powoduje lawinowo pogorszenie się stanu gleb m.in. poprzez destabilizacje równowagi jonowej, nadmierne zakwaszenie lub alkalizacje środowiska, zasolenie, przesuszenie, przewilgocenie, wymywanie składników pokarmowych oraz próchnicy, zanieczyszczenie mechaniczne, biologiczne oraz chemiczne, zniekształcenie struktury lub rzeźby terenu, itp. W wyniku degradacji coraz częściej dochodzi do zubożenia gleb w materię organiczną, która jest jednym ze wskaźników żyzności gleb (Obalum i in., 2017). Wpływ materii organicznej na praktycznie wszystkie właściwości gleb jest powszechnie znany (Esmaeilzadeh i Ahangar 2014; Krull i in., 2004). Ubytek materii organicznej w glebie może być wynikiem jej nasilonej mineralizacji (Sapek i Sapek, 2006), a także tworzeniem ruchliwych połączeń składników mineralnych z rozpuszczalnym węglem organicznym i ich wymywaniem do wód gruntowych (Conen i in., 2003). Skutkiem tego jest pogorszenie właściwości fizykochemicznych gleby, jej zdolności buforujących oraz sorpcyjnych. Ponadto substancje zanieczyszczające, w tym metale ciężkie, przedostają się do cieków wodnych oraz wód gruntowych i tym samym rozprzestrzeniają się w środowisku.

Obecnie mamy do czynienia z koncepcją, w której biowęgiel, ze względu na swoje właściwości fizyczne, chemiczne oraz fizykochemiczne, może być odpowiedzią na wiele problemów dotyczących rolnictwa i ochrony środowiska. Zagadnienia związane z biowęglem, jego produkcja oraz liczne możliwości zastosowań do celów innych niż energetyczne stanowią wiodący obszar badawczy w świecie (Ippolito i in., 2020; Li i in., 2018; Muhammad i in., 2018; Nartey i Zhao, 2014; Omondi i in., 2016; Palansooriya i in., 2019; Panwar i in., 2019; Saletnik i in., 2019; Tisserant i Cherubini 2019; Vijayaraghavan, 2019; Vijayaraghavan, 2020; Wang i in., 2020; Xie i in., 2015; Yang i in., 2019; Yuan i in., 2019). Należy jednak zaznaczyć, że wprowadzenie do gleby biowęgla może być również ryzykowne i niekorzystne, na co zwracają uwagę niektórzy badacze (Kavitha i in., 2018; Novotny i in., 2015; Sigmund i in., 2017).

1.1. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi

Metale ciężkie występują naturalnie w glebie lub też dostają się do gleby w sposób antropogeniczny. Spośród wszystkich metali ciężkich, traktowanych jako zanieczyszczenie gleb uprawnych, w niniejszej pracy skupiono się na miedzi (Cu) oraz srebrze (Ag). Obecność tych metali w glebach wpływa na rośliny, mikroorganizmy oraz jakość wód powierzchniowych. Naturalne związki metali ciężkich pochodzą od skał macierzystych, ale ich zbyt duża kumulacja może doprowadzić do nieprawidłowości w ekosystemie. Metale pochodzące ze źródeł antropogenicznych charakteryzują się dużą mobilnością, przez co mogą stanowić zagrożenie dla flory i mikroflory (Kabata-Pendias, 2010).

Zarówno w Polsce jak i na świecie najczęściej obserwuje się schorzenia u istot żywych wywołane nadmierną akumulacją związków metali ciężkich, które wykazują tendencję do biologicznej akumulacji w tkankach żywych. Organizmy żywe posiadają bariery biologiczne, które ochraniają je przed nadmiernym stężeniem pierwiastków chemicznych. Przy osłabionym działaniu tych barier, następuje kumulatywna koncentracja, skutkująca gromadzeniem się metali ciężkich w ostatnim ogniwie łańcucha pokarmowego - jakim jest człowiek. Poprzez spożywanie skażonych produktów roślinnych i zwierzęcych, dochodzi do odkładania nadmiernych ilości metali w postaci mało aktywnych związków w tkankach, które biorą niewielki udział w metabolizmie. Ten proces jest swoistym mechanizmem ochronnym, zachodzącym w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Czynniki chorobowe oraz stres chemiczny, a w przypadku człowieka również stres psychiczny, mogą w bardzo krótkim czasie włączyć te pierwiastki w procesy metaboliczne.

Chemiczne zanieczyszczenie metalami ciężkimi dotyka głównie terenów silnie uprzemysłowionych oraz znajdujących się w pobliżu autostrad czy też innych dużych szlaków komunikacyjnych. Dodatkowo związki metali produkowane są m.in. przez koncerny przemysłowe: rolnictwo (pestycydy, nawozy mineralnie), górnictwo odkrywkowe i podziemne, transport samochodowy, winiarnie, gospodarkę komunalną, przemysł energetyczny, metalurgiczny, chemiczny, cementowo-wapienniczny (Eckelman i Graedel, 2007; Sotiriou i Pratsinis, 2010).

1.1.1. Miedź

Jednym z najczęściej występującym zanieczyszczeniem w glebie jest miedź (Dz.U. z 2016 r. poz. 672, 831, 903 i 1250), która silnie wiąże się ze związkami organicznymi oraz minerałami ilastymi. W glebie materia organiczna odgrywa główną rolę w wiązaniu tego metalu, ponieważ jej pojemność sorpcyjna w stosunku do miedzi jest bardzo duża i to od niej zależy przyswajalność metalu przez rośliny. Limit miedzi w powierzchniowej warstwie gleby wynosi 150 mg/kg (Dz.U. z 2016r. poz.672, 831, 903 i 1250). Kumulacja miedzi w glebie oraz w wodach gruntowych prowadzi w roślinach do różnych zaburzeń metabolicznych, m.in. do ograniczenia wzrostu i rozwoju, uszkodzenia DNA, ograniczenia procesów fotosyntezy. Nadmiar miedzi odkłada się głównie w korzeniach oraz w liściach roślin. Do najbardziej zanieczyszczonych i zagrożonych zanieczyszczeniem miedzią należą obszary w pobliżu kopalń oraz hut metali kolorowych. Zbyt duży opad pyłu atmosferycznego może doprowadzić do degradacji ekosystemów. Innymi źródłami dostarczającymi miedź do środowiska jest przemysł nawozów sztucznych, elektroniczny, wodociągowy, farmaceutyczny, gumowy, farbiarski, tekstylny, spalanie węgla czy produkcja środków do ochrony roślin (Kabata-Pendias, 2010).

1.1.2. Srebro

Drugim pierwiastkiem, którego proces adsorpcji był badany, jest srebro. Srebro posiada szerokie spektrum zastosowań m.in. w produkcji biżuterii, odzieży, w stomatologii, w przemyśle spożywczym (Eckelman i Graedel, 2007), w środkach bakterio- grzybo-, prątko- i wirusobójczych, w nawozach mineralnych, w środkach do ochrony roślin (Sotiriou i Pratsinis, 2010). Wynikiem, coraz częstszego wykorzystywania srebra, jest wzrost jego stężenia w ściekach oraz w wodach gruntowych (Yao i in., 2015), co skutkuje odnotowaniem lokalnego, środowiskowego występowania skażenia srebrem (Lombi i in., 2014). Limit srebra w wodzie pitnej jest ustalony na 100 ppb, a w powierzchniowej warstwie gleb poniżej 4 mg/kg (Zhou i in., 2014). W organizmie ludzkim kumulacja srebra może powodować chorobę zwaną "srebrzycą" oraz nadmierne niszczenie flory bakteryjnej.

Obecnie powszechne staje się stosowanie srebra w postaci nanocząstek. Prognozy przewidują, że produkcja nanocząstek srebra może osiągnąć ponad 58 000 ton rocznie w latach 2011-2020 (Jo i in., 2012). Zwraca się jednak uwagę, że ich nadmierne stosowanie i pojawienie się w środowisku może mieć szkodliwy wpływ na jakość środowiska i obecnych w nim mikroorganizmów (Zhu i in., 2009). Nanocząstki srebra traktuje się jako nowy rodzaj zanieczyszczenia środowiska, którego źródłem są produkty konsumenckie (Krzyżewska i in., 2016). Nanocząstki srebra, obecne w tekstyliach, kosmetykach lub lekach, są uwalniane do wód powierzchniowych i gruntowych (Stensberg i in., 2012; Syberg i Hansen, 2016) i wówczas docierają również do gleby i organizmów w niej żyjących (Samarajeewa i in., 2016). Ze względu na mały rozmiar nanocząstek nowoczesne systemy oczyszczania ścieków nie usuwają ich całkowicie (Gottschalk i in., 2011). Przepisy dotyczące jakości wody opisują jedynie dopuszczalne stężenia metali, takich jak miedź, srebro czy cynk w wodzie powierzchniowej, gruntowej oraz pitnej i nie obejmują nanopostaci tych pierwiastków. Przypuszcza się, że nanocząstkowe analogi tych metali ciężkich moga mieć podobną toksyczność do formy jonowej (Bicho i in., 2017; Krzyżewska i in., 2016). Niewielki rozmiar i reaktywność nanocząstek umożliwiają penetrację do tkanek i zakłócanie procesów biochemicznych (Schlich i in., 2016; Uchimiya i in., 2017).

1.2. Metody dekontaminacji metali ciężkich

Dotychczas opracowano wiele konwencjonalnych metod oraz technologii wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń metali ciężkich z układów ciało stałe/roztwór m.in. metody chemicznej precypitacji, wymiany jonowej, chemicznego utleniania i redukcji, filtracji, technologii membranowej, odwrotnej osmozy, neutralizację, elektrodializę, flotację (Mohan i in., 2014). Jednak, kiedy stężenie metali ciężkich wykazuje zbyt niską wartość, wiele z tych metod staje się nieefektywne i zbyt

drogie. Dowiedziono, że spośród różnych technologii najbardziej odpowiednią, szybką oraz tanią metodą jest proces adsorpcji. Należy jednak nadmienić, że proces adsorpcji w dużej mierze zależy od rodzaju adsorbentu. Na rynku dostępne są różne naturalne jak i syntetyczne adsorbenty. Jednakże najbardziej korzystne w usuwaniu nieorganicznych zanieczyszczeń okazały się węglowe adsorbenty (np. węgiel aktywny, biowęgiel).

W rozdziale **R1**, będącym jednym z elementów składowych niniejszej rozprawy doktorskiej, przedstawiono zwięzły przegląd wykorzystania biowęgla do usuwania różnorodnych zanieczyszczeń z gleb i wód na drodze procesu adsorpcji. W tym przeglądzie uwzględniono m. in. różne rodzaje biowęgli, różne rodzaje zanieczyszczeń oraz parametry, które wpływają na ich adsorpcję. Prostota przygotowania biowęgli, ich niska cena, dostępność na szeroką skalę, właściwości fizyko-chemiczne i powierzchniowe oraz wysoka zdolność adsorpcji decydują o tym, że są one jednym z najbardziej użytecznych i ekonomicznych sorbentów.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, w niniejszej rozprawie doktorskiej biowęgle wytworzone z różnej biomasy i w różnej temperaturze były badane jako adsorbenty dla miedzi i srebra.

1.3. Adsorpcja

Zjawisko adsorpcji można opisać jako proces polegający na zmianie stężenia (gęstości) adsorbatu substancji na powierzchni adsorbentu w porównaniu z jej stężeniem (gęstością) w fazie objętościowej. Czynnikiem, powodującym gromadzenie się substancji na granicy faz, są niezrównoważone siły powierzchniowe (tj. siły ze strony graniczących faz). Ze względu na rodzaj graniczących faz rozpatruje się proces adsorpcji w następujących układach: gaz-ciecz, ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz oraz ciecz-ciecz (Dąbrowski, 2001).

Równanie na określenie ilości zaadsorbowanego adsorbatu (np. w mg/g) w roztworach wodnych ma następującą postać:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m},\tag{1}$$

gdzie C_0 to początkowe stężenie adsorbatu (mg/L), C_e to równowagowe stężenie adsorbatu (mg/L), *m* to naważka adsorbentu (mg) i *V* to objętość roztworu wodnego (L). Przy stałej temperaturze *T* zależność tę określa się mianem izotermy adsorpcji. Adsorpcja może być procesem fizycznym (tzw. adsorpcja fizyczna), w którym biorą udział siły van der Waalsa czy też wiązania wodorowe, lub procesem polegającym na tworzeniu związków chemicznych z atomami/grupami atomów (centra adsorpcyjne) na powierzchni (tzw. chemisorpcja lub adsorpcja chemiczna) (Dąbrowski, 2001).

Proces adsorpcji w układzie ciało stałe/roztwór składa się z trzech etapów: i) dyfuzja zewnątrzcząstkowa (tj. transport cząsteczek adsorbatu z objętości roztworu do zewnętrznej powierzchni adsorbentu poprzez dyfuzję przez warstwę graniczną); ii) dyfuzja wewnątrzcząstkowa (tj. dyfuzja cząsteczek adsorbatu w porach adsorbentu); iii) adsorpcję cząsteczek adsorbatu na centrach aktywnych powierzchni adsorbentu.

Krótki przegląd modeli zastosowanych do opisu procesu kinetyki adsorpcji jonów metali na biowęglu przedstawiono w rozdziale monografii naukowej **R2**.

1.3.1. Kinetyka adsorpcji równowagowej

Szybkości reakcji (kinetyka reakcji) to zmiana stężenia reagentów lub produktów reakcji w czasie i zależy ona od temperatury, pH roztworu, rodzaju rozpuszczalnika, porowatości adsorbentu oraz budowy i wielkości cząsteczek adsorbatu (Dąbrowski, 2001). W literaturze funkcjonuje wiele modeli opisujących kinetykę adsorpcji z roztworów na biowęglach np. równania pseudo-pierwszego czy pseudo-drugiego rzędu (Kołodyńska i in., 2012).

W 1907 roku do opisu kinetyki adsorpcji kwasu szczawiowego oraz kwasu malonowego na węglu drzewnym Lagergren zaproponował następujące równanie:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \tag{2}$$

gdzie: q_e to zdolność usuwania adsorbatu w stanie równowagi (mg/g), q_t (mg/g) to zdolność usuwania adsorbatu po upływie czasu t (min), k_1 jest stałą szybkości adsorpcji (1/min).

W 1999 roku zaproponowano kinetyczny model pseudo-drugiego rzędu, w którym założono, że szybkość zajmowania dostępnych miejsc aktywnych przez cząsteczki adsorbatu jest proporcjonalna do kwadratu liczby miejsc niezajętych (Ho i McKay, 1999).

Równanie modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu w formie liniowej ma postać:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

gdzie: q_e to zdolność usuwania adsorbatu w stanie równowagi (mg/g), q_t (mg/g) to zdolność usuwania adsorbatu po upływie czasu t (min), k_2 jest stałą szybkości adsorpcji (g/mg·min).

Wykorzystując model tzw. dyfuzji wewnętrznej możliwe jest zbadanie mechanizmu kontrolującego kinetykę procesu adsorpcji jonów na porowatych adsorbentach (Weber i Morris, 1963).

Zgodnie z założeniami tego modelu, szybkość transferu masy jest wyrażona jako funkcja pierwiastka kwadratowego czasu i opisana jest równaniem:

$$q_t = k_D \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \tag{4}$$

gdzie: k_D jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej (g/mg·min^{1/2}), *C* jest stałą wprost proporcjonalną do grubości warstwy granicznej (mg/g).

Do opisu kinetyki adsorpcji jonów często stosuje się także równanie drugiego rzędu zaproponowane przez Ritchiego (1977):

$$y = \frac{t}{N(t)} = b + at;$$
 $gdzie: b = \frac{1}{\alpha N_{\infty}}, a = 1/N_{\infty}$ (5)

gdzie: N(t) (mg/g) to ilość zaadsorbowanych jonów w czasie t (min), N_{∞} to ilość zaadsorbowanych jonów w stanie równowagi (mg/g), a stałą szybkości α oceniono jako $\alpha = a/b$.

Powyższe modele i równania zostały wykorzystane w Publikacjach **P2-P5** do opisu procesu kinetyki adsorpcji metali ciężkich na biowęglach, glebach i glebach z dodatkiem biowęgla.

1.3.2. Izotermy adsorpcji równowagowej

Adsorpcja równowagowa w układzie ciało stałe/roztwór jest procesem, w którym adsorpcji ulegają zarówno cząsteczki substancji rozpuszczonej, jak i cząsteczki rozpuszczalnika na powierzchni adsorbentu. Cechą najbardziej charakterystyczną w procesie adsorpcji z roztworów wodnych jest to, że składniki roztworu przy zmianie stężenia wypierają się wzajemnie z warstwy powierzchniowej (Dąbrowski, 2001).

Konstrukcja modeli adsorpcji równowagowej ma na celu określenie prostej zależności pomiędzy ilością zaadsorbowaną a stężeniem metalu ciężkiego w roztworze wodnym, znajdującymi się w równowadze, w stałej temperaturze (Jaroniec, 1983). Taka zależność nosi nazwę izotermy adsorpcji równowagowej (Dąbrowski, 2001).

W roku 1916 zaproponowano pierwszy, teoretyczny opis adsorpcji monowarstwowej zlokalizowanej (Langmuir, 1916). Teoria Langmuira opiera się na następujących założeniach: i) proces adsorpcji prowadzi do równowagi dynamicznej, podczas której liczby zaadsorbowanych i desorbowanych cząsteczek adsorbatu w czasie dłuższym od czasu ustalania się równowagi są stałe; ii) adsorbent ma ściśle określoną liczbę miejsc aktywnych (proporcjonalnych do wielkości powierzchni); iii) tworzy się monowarstwa adsorbatu na powierzchni adsorbentu; iv) oddziaływania boczne pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami są pomijane; v) na jedno miejsce aktywne przypada tylko jedna cząsteczka adsorbatu; vi) centra adsorpcyjne są równocenne energetycznie.

Równanie izotermy Langmuira ma postać:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{6}$$

gdzie: q_e jest ilością zaadsorbowanego adsorbatu (mg/g), która jest funkcją stężenia równowagowego adsorbatu C_e (mg/g), K_L jest miarą powinowactwa adsorbatu do powierzchni (L/mg), Q_m to maksymalna ilość jonów metalu w warstwie monomolekularnej (mg/g).

Dodatkowo wartość parametru K_L wykorzystuje się do oszacowania tzw. bezwymiarowego stałego współczynnika separacji K_R , który służy do przewidywania, czy dany układ adsorpcyjny jest "korzystny" czy "niekorzystny" (Ho i in., 2002). Bezwymiarowy stały współczynnik separacji (K_R) wyraża się jako:

$$K_R = \frac{1}{1 + K_L C_0'},$$
(7)

gdzie C_0 jest początkowym stężeniem danego metalu (mg/L). Jeśli parametr $K_R > 1$ to układ adsorpcyjny jest niekorzystny, $K_R = 1 - \text{liniowy}$, $0 < K_R < 1 - \text{korzystny}$ i $K_R = 0 - \text{nieodwracalny}$.

Plateau każdej izotermy odpowiada monowarstwowemu pokryciu powierzchni przez jony metali i tę wartość tj. Q_m , ostateczną pojemność sorpcyjną przy wysokich stężeniach, można było wykorzystać do oszacowania powierzchni właściwej zajmowanej przez jony metali, S (m²/g):

$$S = \frac{Q_m LA}{M},\tag{8}$$

gdzie *A* to pole przekroju poprzecznego jonu metalu (m²), a *M* to masa cząsteczkowa metalu. Dla jonów miedzi i srebra masy cząsteczkowe wynosiły: 63,5 i 107,9, a pola przekroju poprzecznego: wynosiły 1,58 Å² i 4,01 Å².

Kolejnym empirycznym równaniem, które jest stosowane do opisu procesu adsorpcji równowagowej na ciałach stałych, to równanie Freundlicha. Izoterma Freundlicha ma postać:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{9}$$

gdzie q_e jest ilością zaadsorbowanych jonów metalu w równowadze (mg/g), C_e jest równowagowym stężeniem jonów w roztworze (mg/L), K_F (mg/g(L/mg)^{1/n}) i 1/n (0<1/n<1) są to stałe Freundlicha, które reprezentują odpowiednio pojemność sorpcyjną i tzw. parametr heterogeniczności (Sips, 1950).

Wyznaczenie stałych izotermy Langmuira-Freundlicha oparte jest na zastosowaniu następującego równania (Khare i in., 2017):

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^m = \left(\frac{1}{A_m K_{LF}}\right)^m + \left(\frac{C_e}{A_m}\right)^m \tag{10}$$

gdzie *n* i *m* stanowią parametry niejednorodności energetycznej charakteryzujące kształt rozkładu energii adsorpcji i spełniają warunek: $0 \le n \le 1 \le m \le 1$, q_e jest ilością zaadsorbowanych jonów metalu w równowadze (mg/g), K_{LF} jest stałą danego równania i świadczy o powinowactwie adsorbatu do miejsc aktywnych (L/mg), C_e jest równowagowym stężeniem jonów w roztworze (mg/L), A_m jest pojemnością adsorpcyjną, czyli określa ilość wolnych centrów adsorpcyjnych (mg/g).

Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza, która odpowiada rozkładowi energii Gaussa, ma postać (Jaroniec i Bräuer, 1986):

$$\theta_{i} = e^{\left[\Sigma_{j=1}^{k}B_{j}\left(RTln\left(\frac{C_{e}}{C_{m}}\right)\right)^{j}\right]}$$
(11)

gdzie: C_e/C_m , jest parametrem "przesuwającym" funkcję rozkładu energii adsorpcji, zaś wielkość B_i jest parametrem warunkującym kształt funkcji rozkładu.

Spośród licznych równań izoterm adsorpcji, które zastosowane mogą być do opisu eksperymentalnych danych dotyczących adsorpcji metali ciężkich, w rozprawie doktorskiej przy analizowaniu procesu jonów wykorzystano równania: izotermę Freundlicha (Publikacje nr **P2, P3 i P4**), izotermę Langmuira (Publikacje nr **P2, P3 i P4**), izotermę pierwszego typu tzw. izotermę Langmuira-Freundlicha (Publikacje nr **P2, P3 i P4**), oraz izotermę drugiego typu tzw. izotermę Dubinina-Raduszkiewicza (Publikacja nr **P5**).

Przedstawione w tym podrozdziale równania izoterm adsorpcji zastosowano do opisu adsorpcji równowagowej jonów miedzi i srebra oraz nanocząstek srebra. Także są krótko omówione w rozdziale monografii **R2**.

1.4. Biowegiel

Biowęgiel jest drobnoziarnistym karbonatem o wysokiej zawartości węgla otrzymywanym w procesie pirolizy różnego rodzaju biomasy m.in. roślin energetycznych (np. miskant, wierzba), obornika bydlęcego, odpadów leśnych, biomasy rolniczej (głównie kukurydzę i rzepak), odpadów z przetwórstwa spożywczo-rolniczego (np. łuski ryżowe, słonecznikowe), w temperaturze od 100 do 900°C (Malińska, 2012; Wang i in., 2019).

Istotnymi cechami charakteryzującymi biowęgle są: alkaliczne pH (Cely i in., 2015; Tomczyk i in., 2020), rozwinięta powierzchnia właściwa (od poniżej 1 m²/g aż do kilkuset m²/g) (Tomczyk i in., 2020) oraz struktura porowata o rozmiarach od nano- do mikrometrów (Hernandez-Mena i in., 2014; Lu i Zong, 2018). Porowata struktura biowęgla powstaje w wyniku uwalniania par podczas pirolizy biomasy (Jindo i in., 2014). Makropory są bardzo ważne dla poprawy jakości gleby, ponieważ stanowią siedliska dla mikroorganizmów symbiotycznych (Lehmann i in., 2011). Natomiast mikropory polepszają zdolności adsorpcyjne gleb wobec gazów oraz roztworów (Verheijen i in., 2009).

W związku z tym, że biowęgiel produkowany jest z różnorodnych odpadów, pozwala to na odpowiednie zagospodarowanie wszelkiego rodzaju odpadów, w tym również śmieci, znajdujących się na wysypiskach i odzysku z nich energii (Cheah i in., 2016). Biowęgiel wykorzystuję się w wielu sferach życia np. jako adsorbent dla różnego rodzaju zanieczyszczeń (Fdez-Sanromán i in., 2020; Thomas i in., 2020; Tomczyk i in., 2020), jako odnawialne paliwo w elektrociepłowniach oraz w elektrowniach ze względu na jego wysoką wartość opałową (Lewandowski i in., 2010), jako dodatek poprawiający jakość gleby poprzez optymalizacje kompostowania, ograniczenie emisji amoniaku, sekwestrację węgla czy też retencję i wymianę substancji pokarmowych w glebie (Cheng i in., 2020). Przyczyną tego, że znajduje on różnorodne zastosowanie, są jego właściwości fizykochemiczne oraz powierzchniowe.

W publikacji **P1** oraz rozdziale **R1** przedstawiono przegląd literatury opisujący wpływ procesów pirolizy, głównie temperatury pirolizy i rodzaju biomasy, na właściwości fizykochemiczne, powierzchniowe i strukturę biowęgla.

1.4.1. Wpływ temperatury pirolizy

Proces produkcji biowegla składa się z trzech etapów: pirolizy wstępnej, pirolizy głównej i tworzeniu węglowych produktów (Lee i in., 2017). W pierwszym etapie (zakres od temperatury otoczenia do 200°C) zachodzi odparowanie wilgoci i lekkich substancji lotnych (Cárdenas-Aguiar i in., 2017). Drugi etap (od 200 do 500°C) polega na szybkim odgazowaniu oraz rozkładzie hemicelulozy i celulozy (Ding i in., 2014). Ostatnim etapem (powyżej 500°C) jest degradacja ligniny i pozostałej materii organicznej o silniejszych wiązaniach chemicznych (Cárdenas-Aguiar i in., 2017). Wzrost temperatury jest czynnikiem odpowiedzialnym za odwodnienie grup hydroksylowych oraz termiczną degradacje celulozy i ligniny (Nowicki i in., 2020; Zhang i in., 2019). Niskotemperaturowe biowegle zawierają nietrwałe związki hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe i acetalowe, podczas gdy wysokotemperaturowe biowęgle głównie zawierają piranony, etery i chinony (Bourke i in., 2007).

Wzrost temperatury pirolizy powoduje zmiany w powierzchni i porowatości biowęgla (Bonelli i in., 2007), które są wynikiem rozkładu ligniny (Katyal i in., 2003) i zniszczeniem alifatycznych grup alkilowych i estrowych (Chen i Chen, 2009; Gezahegn i in., 2019). Ghani i in. (2013) wykazali, że w niższych temperaturach (poniżej 500°C) biowęgiel wykazuje charakter bardziej hydrofilowy. Natomiast w temperaturach wyższych niż 500°C biowęgiel staje się bardziej hydrofobowy z dobrze zorganizowanymi warstwami węglowymi (Ahmad i in., 2014b; Uchimiya i in., 2011). **Rys. 1** przedstawia wizualizacje tego procesu.



Rys. 1. Wpływ temperatury pirolizy na strukturę biowęgla: A – struktura amorficzna; B – struktura turbostratyczna; C – struktura grafitowa (Źródło: Opracowanie własne).

Wysokotemperaturowe biowęgle (otrzymane powyżej 500°C) charakteryzują się mniejszą zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych (zawierających H i O) w skutek odwodnienia i deoksygenacji biomasy (Ahmad i in., 2014a; Jindo i in., 2014; Uchimiya i in., 2011). Grupy funkcyjne działają jako donory lub akceptory elektronów, co może prowadzić do powstawania współistniejących obszarów, których właściwości mogą wahać się od kwaśnego do alkalicznego lub od hydrofilowego do hydrofobowego (Amonette i Joseph, 2009; Duwiejuah i in., 2020). Z kolei biowęgiel produkowany w niższych temperaturach (poniżej 500°C) wykazuje bardziej zróżnicowany charakter ze względu na występowanie struktur typu alifatycznego i celulozowego (Glaser i in., 2002; Novak i in., 2009a).

1.4.2. Wpływ rodzaju biomasy

Biomasa to złożony biologiczny materiał pochodzący z żywych lub niedawno żyjących organizmów (Mohan i in., 2006). Różne rodzaje odpadów: makulatura, szlam i wiele odpadów przemysłowych, również są traktowane jako biomasa, ponieważ, podobnie jak biomasa naturalna, odpady te są również mieszaniną związków organicznych i nieorganicznych i mogą być przetwarzane w energetyce (Tripathi i in., 2016). Biomasę można podzielić na zdrewniałą i niezdrewniałą. Pierwszy typ biomasy składa się głównie ze zdrewniałych pozostałości np. drzew, krzewów (Jafri i in., 2018). Ten rodzaj biomasy charakteryzuje się niską wilgotnością, niską zawartością popiołu i wysoką wartością opałową (Jafri i in., 2018). Biomasa niezdrewniała głównie pochodzi z roślin uprawnych i pozostałości rolniczych, odpadów zwierzęcych, miejskich i przemysłowych odpadów stałych (Jafri i in., 2018). Ten rodzaj biomasy charakteryzuje wysoka wilgotność, wysoka zawartość popiołu i niska wartość opałowa (Jafri i in., 2018).

Jednym z głównych czynników wpływających na strukturę i właściwości biowęgla jest zawartość ligniny i celulozy w biomasie (Dieguez-Alonso i in., 2018; Kloss i in., 2012). Zawartość tych składników jest zależna od typu biomasy. Jak raportują El-Gamal i in. (2017) zawartość celulozy i hemiceluloz w wytłokach z trzciny cukrowej była wyższa niż w łuskach ryżowych, które charakteryzowały się wyższą zawartością ligniny i popiołu. Lignina jest bezpostaciowym i hydrofobowym polimerem o dużej masie cząsteczkowej i licznych grupach funkcyjnych (Lee i in., 2013b). Celuloza i hemicelulozy składają się z monomerów cukrów prostych, które rozkładają się w temperaturze poniżej 450°C (Lee i in., 2013b). Dwie ostatnie grupy związków

posiadają niższą masę cząsteczkową niż lignina i są łatwo uwalniane w postaci oparów podczas pirolizy (Lee i in., 2013a), podczas gdy lignina jest bardzo odporna na degradację termiczną. Wysoki skład ligniny w surowcu spowoduje większe jego zwęglenie (Demirbas, 2004; Shariff i in., 2016). Obecna w biomasie celuloza pomaga w tworzeniu się tzw. smoły (mieszanina ketonów, aldehydów oraz innych ciekłych związków organicznych), a wysoka zawartość ligniny sprzyja produkcji węgla w postaci stałej (Tripathi i in., 2016; Yu i in., 2014).

2. Cel i założenie badawcze rozprawy doktorskiej

Z przedstawionego powyżej przeglądu literatury wynika, że o właściwościach biowęgla decydują: rodzaj biomasy oraz warunki jego produkcji, głównie temperatura pirolizy. Porowata struktura i powierzchnia właściwa są najważniejszymi właściwościami fizycznymi wpływającymi na proces adsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych na bioweglach, glebach czy glebach z dodatkiem biowegla. Oczywiście, proces adsorpcji metali ciężkich zależy od rodzaju, właściwości fizykochemicznych i wielkości wprowadzonej do gleby dawki biowegla, rodzaju i wartościowości metalu ciężkiego, rodzaju gleby oraz pH środowiska. Ta wielość czynników mających wpływ na proces adsorpcji jonów jedno- i dwuwartościowych metali ciężkich oraz nanocząstek metali ciężkich z roztworów wodnych wymaga kompleksowego podejścia do problemu. Pomimo znacznej liczby publikacji dotyczących wykorzystania biowegla do dekontaminacji gleb i wód, niewiele jest prac uwzględniających wszystkie lub większość tych czynników. Natomiast wybór srebra oraz miedzi jest uwarunkowany tym, że metale te w postaci jonów i nanocząstek są bardzo często używane w środkach do ochrony roślin, nawozach mineralnych, w preparatach do dezynfekcji i w tekstyliach.

Dlatego też celem rozprawy doktorskiej była analiza wpływu najważniejszych czynników wpływających na proces adsorpcji metali ciężkich, a także wykazanie możliwości dekontaminacji metali ciężkich z gleb z wykorzystaniem procesu adsorpcji i biowęgla jako ich adsorbentu.

Na podstawie przedstawionego przeglądu literatury można postawić następujące hipotezy badawcze:

- Biowęgiel może być adsorbentem dla metali ciężkich, a temperatura pirolizy oraz rodzaj biomasy warunkują jego zdolności adsorpcyjne.
- Przebieg procesu adsorpcji metali ciężkich na biowęglach warunkowany jest wartościowością metali oraz ich formą chemiczną.
- Biowęgiel poprawia właściwości adsorpcyjne gleby, a efektywność jego działania zależy od rodzaju gleby oraz pH środowiska.

Postawione cele badawcze zostaną zweryfikowane:

 ✓ analizą właściwości powierzchniowych oraz fizykochemicznych biowęgli otrzymanych z różnych biomas oraz w różnych temperaturach pirolizy,

27

- ✓ porównaniem wielkości adsorpcji jedno i dwuwartościowych jonów oraz nanocząstek na biowęglach w środowisku wodnym,
- wyznaczeniem zdolności adsorpcyjnych wybranego biowęgla wobec jonów miedzi na glebie płowej i bielicowej z dodatkiem biowęgla oraz w różnym pH.

Rozprawa doktorska stanowi cykl składający się z pięciu publikacji i dwóch rozdziałów w monografiach naukowych.

W publikacji przeglądowej (**P1**) dokonano zwięzłego opisu wpływu procesów pirolizy (temperatury pirolizy i rodzaju biomasy) na właściwości fizykochemiczne, powierzchniowe i strukturę biowęgli oraz ich zastosowania jako modyfikatora glebowego. W rozdziale monografii naukowej (**R1**) opisano zastosowanie biowęgla jako adsorbentu do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, natomiast w kolejnym rozdziale monografii (**R2**) opisano modele, równania oraz izotermy, które zostały wykorzystane do opisu eksperymentalnych danych adsorpcyjnych. Informacje zawarte w publikacji **P1** oraz w rozdziałach **R1** i **R2** oparte są na danych literaturowych.

Pozostałe cztery publikacje naukowe (**P2-P5**) odnoszą się do przedstawionego celu i hipotez badawczych. W publikacjach **P2-P4** badano wpływ temperatury pirolizy oraz rodzaju biomasy na właściwości powierzchniowe i zdolności adsorpcyjne biowęgli względem metali ciężkich w postaci jonów i nanocząstek w roztworach wodnych. W publikacji **P5** badano wpływ biowęgla na właściwości powierzchniowe i zdolności adsorpcyjne gleby płowej oraz bielicowej względem jonów miedzi w środowisku wodnym o różnym pH.

3. Materiał badawczy i metodyka badań

3.1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym było 16 biowęgli wytworzonych z różnych biomas i w różnej temperaturze (Uwaga: zamieszczone w nawiasach oznaczenia biowęgli są zgodne z oznaczeniami tych materiałów w publikacjach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej).

Biowęgle były otrzymane w temperaturze 300, 400, 500 i 600°C z łusek słonecznika (SH3, SH4, SH5 i BC1), mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku (SR3, SR4, SR5 i BC2) oraz ze zrębków drzew iglastych (WW3, WW4, WW5 i BC3). Biowęgle były wyprodukowane przez Politechnikę Częstochowską w 30 minutowej autotermicznej pirolizie biomasy (w postaci peletu), w warunkach ograniczonej ilości tlenu. Proces został przeprowadzony w reaktorze w warunkach ciśnienia i przepływu zapewniających maksymalne tempo nagrzewania rozdrobnionej biomasy. Szczegóły na temat procesu pirolizy zostały opublikowane przez producentów tych biowęgli (Bis i in., 2018; Kacprzak i in., 2011; Kacprzak i in., 2013; Kobyłecki i Bis, 2016; Kobyłecki i in., 2013).

Kolejna grupą były biowęgle otrzymane z łóz winogronowych (**BV**), tytoniu (**BT**) i ze zrębków drzewa Paulownia (*Paulownia elongata*) (**BP**) metodą "double barrel". Biowęgle te zostały wyprodukowane w Zakładzie Fizyki, Erozji oraz Bioty Glebowej (Instytut Gleboznawstwa, Agrotechnologii i Ochrony Roślin "N. Poushkarov" w Sofii (Bułgaria)). Metoda "double barrel" została dokładnie opisana przez Deal i in. (2012). Podczas otrzymywania biowęgli nie była mierzona temperatura osiągana w piecu. Z doniesień literaturowych wynika, że najwyższa temperatura osiągnięta wewnątrz takiego dwubębnowego pieca w wyniku powolnej pirolizy wynosiła od 400 do 600°C na górze i od 600 do 800°C na dole (Deal i in., 2012).

W badaniach był wykorzystany również biowęgiel, który jest produktem komercyjnym wyprodukowanym ze zrębków drzew iglastych w temperaturze 650°C przez spółkę FLUID S.A w Sędziszowie (<u>http://fluid.pl/en/offer/production-and-sales-of-biocarbon-fluid-brand-for-the-power-industry-and-agriculture/</u>). Oryginalna linia technologiczna umożliwiła przeprowadzenie autotermicznej waloryzacji paliw z węgla brunatnego oraz różnego rodzaju biomasy, a proces odbywał się w reaktorze, który łączył operacje podsuszania, odgazowania, termolizę i spalania gazów pizolitycznych.

Przed pomiarami powietrznie suche biowęgle zostały przesiane przez sito o wielkości oczek 2 mm.

Badania były prowadzone na dwóch glebach mineralnych: **Haplic Podzol** wytworzonej z piasku (Sobieszyn 51°35[°]N, 22°9[°]E) oraz **Haplic Luvisol** wytworzonej z lessu (Felin/Lublin 51°13[°]N, 22°38[°]E). Gleby były pobrane z wierzchniej warstwy 0-20 cm. Przed pomiarami gleby zostały powietrznie wysuszone, roztarte w moździerzu i przesiane przez sito o wielkości oczek 2 mm.

3.2. Metodyka badań

3.2.1. Określenie właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych materiału badawczego

Biowęgle i gleby zostały scharakteryzowane pod kątem ich właściwości fizykochemicznych (zawartość popiołu, pH, całkowita zawartość węgla oraz węgla organicznego, gęstość właściwa) oraz powierzchniowych (wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego, wielkość powierzchni właściwej i ilościowa zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych). Dodatkowo określono stosunki H/C oraz O/C i strukturę chemiczną biowęgli.

Zawartość popiołu (*A*) została określona poprzez spopielenie w piecu muflowym (*FCF 12 SP, Czylok*). Próbki gleby były spalane przez 5 godzin w temperaturze 550°C (Sarkar, 2015), a próbki biowęgla przez 6 godzin w temperaturze 750°C (Lee i in., 2013a).

Wartość pH zmierzono elektrochemicznie za pomocą pH-metru (*Wielofunkcyjny pH-metr CX-505, Elmetron, Zabrze, Poland*). Próbki biowęgla były zmieszane z wodą dejonizowaną w stosunku 1:10, wytrząsane przez 1 godzinę, a następnie dokonano pomiaru pH. Próbki gleby były zmieszane z wodą dejonizowaną w stosunku 1:5, a po 2 i 24 godzinach mierzono pH suspensji (Lee i in., 2013b).

Całkowita zawartość węgla organicznego (C_{org}) w biowęglu została określona metodą Altena (Hoffmann i in., 2012), natomiast w glebie metodą Tiurina (Hoffmann i in., 2012). Całkowita zawartość węgla (C_{tot}) w materiale badawczym została oznaczona z wykorzystaniem analizatora C/N (*TOC Multi N/C 2000, AnalitykJena, Germany*).

Gęstość właściwa (*d*) materiału badawczego została określona metodą piknometryczną za pomocą helowego piknometru (*Ultrapycnometer 1000, Quantachrome*), a rozkład granulometryczny gleb areometrycznie metodą Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego (PN-R-04032, 1998).

Powierzchnia właściwa materiału badawczego (S_{BET}), objętość mikroporów oraz średni promień mikroporów zostały określone metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu z wykorzystaniem analizatora ASAP (*ASAP 2020*) oraz metodą grawimetryczną adsorpcji/desorpcji pary wodnej zgodnie z polską metodą normalizacyjną (PN-Z-19010-1, 1997). Do wyznaczenia wartości powierzchni właściwej był zastosowany model BET (Sokołowska, 2011). Objętość mikroporów oraz średni promień porów zostały wyznaczone na podstawie danych desorpcji pary wodnej z wykorzystaniem równania Kelvina (Józefaciuk, 2009) oraz z danych desorpcji azotu korzystając z oprogramowania będącego na wyposażeniu aparatu ASAP (*ASAP 2020*).

Ilość kwasowych grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych i laktonowych) na powierzchni biowęgla i gleb została obliczona z danych miareczkowania Boehm'a (Schönherr i in., 2018).

Struktura chemiczna biowęgli została zweryfikowana za pomocą spektrometru FTIR (*Tensor 27, Bruker, Billerica, MA, USA*), który umożliwił uzyskanie widm w podczerwieni z transformacją Fouriera.

Wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego (*Q*) przy pH=9 materiału badawczego określono za pomocą miareczkowania potencjometrycznego przy wykorzystaniu biurety automatycznej *Titrino 702 SM (Metrohm, Herisau, Switzerland)* (Józefaciuk, 2002). Materiał badawczy został zmiareczkowany za pomocą zasady sodowej o stężeniu 0.1 M.

Skład elementarny biowęgli wyznaczono za pomocą analizatora CHNS (2400 CHNS/O Analyzer Series II, PerkinElmer, Waltham, MA, USA). Stosunki H/C (określający hydrofobowy charakter ciała stałego) oraz O/C (określający obecność funkcyjnych grup tlenowych) zostały obliczone ze składu elementarnego biowęgla.

 Tabela 1 jest podsumowaniem informacji dotyczących badanych właściwości biowęgli i gleb.

Materiał Badawczy	Parametry	Publikacja
Haplic Podzol Haplic Luvisol	 skład granulometryczny pH ilościowa zawartość grup powierzchniowych d Q A S_{BET} C_{tot} C_{org} 	Р5
	• pH	• P2, P3, P5
	 jakościowa zawartość grup powierzchniowych 	• P2, P3, P4
	 ilościowa zawartość grup powierzchniowych 	• P2, P3, P4, P5
	• <i>d</i>	• P5
	• Q	• P2, P3, P4, P5
Biowęgle	• A	• P3, P5
	• <i>S_{BET}</i> • <i>V_r</i>	• P2. P3. P4. P5
	• r_{sr}	
	• C _{tot}	• P5
	• Corg	• P5
	• <i>H</i> / <i>C</i>	• P3
	• <i>O/C</i>	• P3

Tabela 1. Charakterystyka materiału badawczego (Źródło: Opracowanie własne).

• O/C• **P3** d – gęstość; Q – zmienny ładunek powierzchniowy; A – popielność; S_{BET} – powierzchnia właściwa; V_p – objętość mikroporów; r_{sr} – średni promień mikroporów; C_{tot} – całkowita zawartość węgla; C_{org} – całkowita zawartość węgla organicznego

3.2.2. Synteza nanocząstek srebra oraz określenie ich rozmiaru

Nanocząstki srebra zostały otrzymane w wyniku redukcji chemicznej azotanu srebra (prekursor metalu) kwasem askorbinowym (reduktor), a stabilizatorem reakcji był poliwinylopirolidon (Zielińska i in., 2009). Metodą tą uzyskuje się zielony koloidalny roztwór nanocząstek o stężeniu 500 mg/L. Widmo UV-VIS uzyskanego roztworu nanocząstek srebra zostało zarejestrowane w zakresie 300-700 nm z użyciem aparatury *Jasco V-530 UV/VIS (Tokio, Japonia*). Dokładny opis metody znajduje się w publikacji **P4.**

Rozmiar nanocząstek srebra został określony za pomocą analizatora wielkości cząstek *CPS* (*CPS Instruments, Anaheim, CA, USA*). W metodzie tej wykorzystano zjawisko różnej prędkości poruszania się cząstek w gradiencie gęstości. Po rozdziale i dotarciu do detektora rozdzielonych cząstek, ich średnica była obliczana na podstawie zmian absorbancji programem komputerowym będącym na wyposażeniu aparatu.

3.2.3. Metodyka wyznaczenia eksperymentalnej kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji równowagowej

Szczegółowy opis metody i sposobu postępowania podczas pomiaru kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji równowagowej jonów i nanocząstek na glebach i biowęglach (Publikacje nr **P2-P5**) były identyczne.

Pierwszym krokiem było przygotowanie szeregu roztworów o różnym stężeniu metalu ciężkiego (0-300 mg/L dla jonów i 0-500 mg/L dla nanocząstek). Następnie za pomocą kwasu solnego lub wodorotlenku sodu było ustalane pH roztworu. Odpowiednie pH było czynnikiem warunkującym stabilność form jonowych, brak procesów redukcji (w przypadku nanocząstek) i wytrącania wodorotlenków. Suspensje były wytrząsane i przesączane. W klarownym filtracie stężenia niezaadsorbowanych jonów miedzi i srebra były określone za pomocą aparatury AAS (Absorpcyjna Spektrometria Atomowa - *Atomic Absorption Spectrometry, contrAA 300, AnalitykJena, Germany*). Stężenia jonów miedzi były mierzone przy długości fali 328 nm. Natomiast stężenia niezaadsorbowanych nanocząstek srebra przy długości fali 440 nm. Dodatkowo powierzchnię biowęgla przed i po procesie adsorpcji nanocząstek srebra poddano analizie EDS przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (*Phenom ProX, Thermo Fisher Instruments, Somerset, NJ, USA*). Także dokonano pomiaru zawartości węgla organicznego *TOC* na glebie z

dodatkiem biowęgla po adsorpcji jonów miedzi (TOC Multi N/C 2000, AnalitykJena, Germany).

Eksperymentalne dane dotyczące kinetyki adsorpcji oraz sporządzone na ich podstawie krzywe kinetyczne pozwoliły na ustalenie czasu adsorpcji równowagowej. Natomiast modele, które zostały zastosowane do z analizy wyników kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji równowagowej, zostały szczegółowo opisane w **Rozdziale 1.3.** Dodatkowo za pomocą programu Excel oraz SciDavis została obliczona powierzchnia (parametr *S*) zajmowana przez dany jony, współczynnik K_R oraz efektywność danego adsorbentu do usuwania danego metalu ciężkiego z roztworu.

4. Omówienie wyników przeprowadzonych badań

4.1. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych badanych materiałów (Publikacja nr 2, 3, 4 i 5)

W **Tabeli 2** oraz **3** zostały zestawione wyniki charakteryzujące badane adsorbenty zamieszczone w **Publikacjach P2 - P5**. Otrzymane wyniki pozwalają na uzyskanie bardziej szczegółowej charakterystyki powierzchniowej oraz fizykochemicznej, pomocnej dla oceny zdolności adsorpcyjnej danego adsorbentu.

	Skład gra	anulometry	d	C	C		
Typ gleby	Piasek [%]	Pył [%]	Ił [%]	[g/cm ³]	[%]	[%]	
Haplic Luvisol	29	64	7	2,6	1,9	1,6	
Haplic Podzol	91	8	1	2,6	1,6	1,2	

Tabela 2. Podstawowe właściwości gleb mineralnych (Źródło: Opracowanie własne).

d - gęstość, C_{tot} – całkowita zawartość węgla, C_{org} – całkowita zawartość węgla organicznego

Z analizy danych zawartych w **Tabeli 2** wynika, że badane gleby różniły się właściwościami fizykochemicznymi oraz powierzchniowymi. Gleba **Haplic Luvisol** charakteryzuje się odczynem obojętnym (pH=6,9), niską zawartością frakcji piasku, większą powierzchnią oraz nieco wyższą zawartością węgla ogólnego i organicznego w porównaniu do gleby **Haplic Podzol**. Natomiast zmienny ładunek powierzchniowy, gęstość i zawartość popiołu w obu glebach były na podobnym poziomie. Liczba wszystkich typów grup funkcyjnych była wyraźnie wyższa w przypadku gleby **Haplic Luvisol**, co jest związane z większą zawartością materii organicznej. Mimo tych różnic należy podkreślić, że obie gleby były ubogie w węgiel organiczny, przez co ich walory agroużytkowe były stosunkowo niskie i ewentualny wpływ biowęgla na ich właściwości powinien być widoczny.

Dane zawarte w **Tabeli 3** zostaną szczegółowo omówione poniżej, ponieważ w poszczególnych publikacjach analizowano tylko te biowęgle i ich właściwości, które dotyczyły badania konkretnego zagadnienia będącego tematem publikacji. W tym podrozdziale biowęgle zostały potraktowane jako jeden zbiór materiałów wytworzonych z różnej biomasy, w różnej temperaturze i różnymi metodami.

Analiza danych dotyczących biowęgli (**Tabela 3**) wyraźnie wskazuje na znaczący wpływ temperatury procesu pirolizy i rodzaju biomasy na ich właściwości fizykochemiczne oraz powierzchniowe.

Tabela	3.	Charakterystyka	powierzchniowa	oraz	fizykochemiczna	materiału	badawczego
(Źródło:	Op	racowanie własne	e).				

	T [°C]	рН	S _{BET} [m²/g]	V _p [µL/g]	r _{śr} [nm]	A [%]	Q [cmol/kg]	H/C	O/C	Grupy funkcyjne [cmol/kg]		
Nazwa próbki*										Karboksylowe	Laktonowe	Fenolowe
Biowęgiel z łusek słonecznika												
SH3	300	9,9	71,7	58,2	9,1	-	141,2	0,90	0,37	30	110	190
SH4	400	10,5	78,8	56,0	8,5	-	132,2	0,63	0,24	30	90	190
SH5	500	11,1	85,6	68,2	10,6	-	108,8	0,40	0,21	20	100	130
BC1	600	11,5	92,9	300,6	13,2	54,1	103,9	-	-	30	120	91
Biowęgiel z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku												
SR3	300	10,1	73,1	312,9	12,9	-	281,6	1,03	0,74	5	185	205
SR4	400	11,2	74,1	301,9	12,9	-	237,1	0,81	0,34	5	135	125
SR5	500	11,3	91,8	223,6	14,6	-	203,6	0,41	0,16	5	105	145
BC2	600	11,7	111,4	231,7	12,5	55,3	199,1	-	-	2	105	145
				Biowę	giel ze	zrębk	xów drzew i	iglasty	vch			
WW3	300	8,1	53,1	61,8	11,4	-	127,9	0,70	0,30	40	130	140
WW4	400	9,5	66,1	77,9	11,1	-	87,2	0,55	0,23	30	140	110
WW5	500	10,1	70,3	60,8	11,5	-	96,2	0,44	0,16	30	110	140
BC3	600	10,9	83,6	53,5	8,8	50,8	79,5	-	-	0	110	90
FLUID	650	8,25	69,9	45,8	5,16	43,2	107,8	-	-	18	165	228
	E	Biowę	giel ze z	rębków	drzew	a Pau	lownia (<i>Pa</i> i	ulown	ia elor	ıgata)**		
BP	-	-	83,9	34,4	1,9	-	66,7	-	-	14	10	92
Biowęgiel z łóz winogronowych**												
BV	-	-	98,9	37,1	2,0	-	99,7	-	-	27	35	104
					Biow	vęgiel	z tytoniu**					
BT	-	-	1,9	1,5	19,9	-	48,6	-	-	7	24	21
Gleby mineralne												
-------------------	---	-----	------	---	---	------	-----	---	---	---	---	---
Haplic Luvisol	-	6,9	12,7	-	-	97,1	8,2	-	-	3	4	1
Haplic Podzol	-	5,8	3,1	-	-	98,1	9,3	-	-	1	2	1

*oznaczenia biowęgli występujących w Publikacjach nr P2-P5; ** metoda "double barrel"; nie oznaczano; Q – zmienny ładunek powierzchniowy; A – popielność; S_{BET} – powierzchnia właściwa oznaczona na podstawie danych adsorpcji pary wodnej (SH3, SH4, SH5, BC1, SR3, SR4, SR5, BC2, WW3, WW4, WW5, BC3, FLUID, gleby) oraz danych adsorpcji azotu (BP, BV, BT); V_p – objętość mikroporów wyznaczona na podstawie danych desorpcji pary wodnej (SH3, SH4, SH5, BC1, SR3, SR4, SR5, BC2, WW3, WW4, WW5, BC3, FLUID) oraz danych desorpcji azotu (BP, BV, BT); r_{sr} – średni promień porów wyznaczony na podstawie danych desorpcji pary wodnej (SH3, SH4, SH5, BC1, SR3, SR4, SR5, BC2, WW3, WW4, WW5, BC3, FLUID) oraz danych desorpcji azotu (BP, BV, BT)

Biowegle charakteryzowały się wysoka wartościa pH i było ono wyraźnie skorelowane z temperaturą pirolizy oraz rodzajem biomasy. Dla biowęgli otrzymanych w temperaturze 300-400°C pH było w granicach 8,1-10,5 i było niższe w porównaniu do pH biowegli wytworzonych w wysokich temperaturach (ok. 8,25-11,7). Generalnie, pH biowęgli otrzymanych z łusek słonecznika (9,9-11,5) oraz z łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku (10,1-11,7) było wyższe niż biowegli wyprodukowanych ze zrębków drewnianych (8,1-10,1). W badaniach Wystalskiej i in. (2018) dla biowegla wytworzonego z peletu z łusek słonecznikowych w temperaturze 480 i 580°C pH wynosiło 9,4-10,3, w badaniach Askeland'a i in. (2019) dla biowęgla z trocin sosnowych i słomy grochowej (temp. 350-750 °C), pH wynosiło odpowiednio 5,5-8 oraz 7,5-11, natomiast dla biowęgla ze słomy kukurydzianej 7,7-9,8 (Rafiq i in., 2016), a z drewna eukaliptusa 5,9-7,9 (Domingues i in., 2017). Również frakcje wydzielone z biowęgla mogą się różnić wartością pH. Dla biowęgla ze zrębków drzew iglastych (Cybulak i in., 2019) i dla jego frakcji <0,5 mm pH wynosiło 8,18, dla frakcji >5 mm 7,88, a dla wyjściowego materiału 8,25. Prasad i in. (2020) analizowali cztery komercyjne biowegle (między innymi ze zrębków drewna) i ich frakcje także stwierdzili, że pH drobnej frakcji było wyższe (9,08) w porównaniu z frakcją grubą (8,71). Fidel i in. (2017) badali zasadowy charakter biowegla i przedstawili zestaw procedur pozwalających na jego ilościowe ujęcie. W literaturze (Fidel i in., 2017, Domingues i in., 2017) wyróżnia się cztery ogólne rodzaje zasadowości biowegla: powierzchniowe, organiczne grupy funkcyjne (jako zasady sprzężone), rozpuszczalne związki organiczne słabych kwasów (także zasady sprzężone), węglany (sole wodorowęglanów i węglanów) i inne zasady nieorganiczne, które mogą obejmować tlenki, wodorotlenki, siarczany, siarczki i ortofosforany. Rozróżnienie między tymi rodzajami jest istotne do zrozumienie krótko- i długoterminowego wpływu biowęgla na pH gleby. Niektórzy autorzy (Kawamoto i Saka, 2003; Mukome i in., 2013; Ronsse i in., 2012; Spokas i in., 2012; Zhao i in., 2017) wiążą zasadowy charakter biowęgli z procesem pirolizy biomasy, podczas którego dochodzi do utworzenia węglanów. Zawartość węglanów (np. węglanów wapnia) wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i zawartością hemicelulozy oraz celulozy w biomasie. Węglany wapnia obecne w biowęglu (od 0,5 do 33%) mogą powodować wzrost pH gleby (Novak i in., 2009b). O zróżnicowanym pH biowęgli otrzymanych z różnej biomasy świadczą także wyniki opublikowane przez Li i in. (2013) oraz Tag'a i in. (2016), którzy wiążą ten efekt z ilością struktur aromatycznych o skondensowanych pierścieniach i wiązaniami typu C–O, redukcją grup karboksylowych podczas pirolizy, deprotonacją do sprzężonych zasad pozostałych grup kwasowych, co skutkowało bardziej zasadowym pH biowęgli.

Badane biowęgle charakteryzowały się także różną zawartością popiołu. Zawartość popiołu w biowęglach wytworzonych z łusek słonecznika i ich mieszaniny z wytłokami (ok. 54-55,3%) była wyższa niż w bioweglach wytworzonych z biomasy drzewnej (ok. 43,2-50,8%). Również i te rezultaty mieszczą się w granicach zawartości popiołu raportowanych przez innych badaczy. Na przykład Mukome i in. (2013) wykazali, że biowegiel drzewny ma niższą zawartość popiołu (7,0%) w porównaniu do biowęgla niedrzewnego (50,0%). Zhang i in. (2019) zaobserwowali, że popielność była najniższa w biowęglach drzewnych (1,5-3,0%), a najwyższa w biowęglach z łupin orzeszków ziemnych (7,0-12,0%). Według Raveendran'a i Ganesh'a (1998) jest to związane z różną zawartością ligniny oraz celulozy w biomasie. Keiluweit i in. (2010) badali biomase oraz biowegle z biomasy traw i drewna. Badacze zaobserwowali, że biomasa ze zrębków drzewnych często ma wyższą zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny niż biomasa z gatunków zielnych lub traw. Innym czynnikiem jest termiczna degradacja biomasy podczas procesu pirolizy, tj. uwalnianie się substancji lotnych i postępująca koncentracja składników nieorganicznych (Chen i in., 2015; Zhao i in., 2017).

Wielkość powierzchni właściwej badanych biowęgli obliczona z danych adsorpcji pary wodnej (**Tabela 3**) była poniżej 120 m²/g. Najwyższą wartością powierzchni właściwej charakteryzowały się biowęgle otrzymane z różnej biomasy w temp. 600°C, a **BC2** to biowęgiel o najwyższej powierzchni właściwej (111,4 m²/g).

Powierzchnia właściwa biowęgli otrzymanych w temperaturze 300-400°C była mniejsza (ok. 53-79 m²/g) w porównaniu do powierzchni właściwej biowęgli wytworzonych w wysokich temperaturach (ok. 70-110 m²/g). Natomiast powierzchnia właściwa biowęgli wyprodukowanych metodą "double barrel" zawierała się w granicach od 1,9 do 100 m²/g, a biowęgiel **BT** był biowęglem o najmniejszej wielkości powierzchni (1,9 m²/g). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że powierzchnia właściwa tych biowęgli została wyznaczona metodą adsorpcji azotu. Na podobną zależność pomiędzy powierzchnią właściwą a temperaturą procesu pirolizy wskazuje np. publikacja Sun'a i in. (2014), którzy dowiedli, że biowęgle otrzymane w 300°C miały niższą S_{BET} (5,2 m²/g) niż biowęgle wyprodukowane w 450°C (13,6 m²/g).

Średnia wartość powierzchni właściwej wynosiła dla naszych biowęgli: z łusek słonecznika 63 m²/g, z mieszaniny łusek słonecznika z wytłokami rzepakowymi 87,6 m²/g, ze zrębków drzewnych 68,3 m²/g. W przypadku wszystkich badanych biowęgli ze zrębków drzewnych, tj. biowęgli oznaczonych jako **WW3**, **WW4**, **WW5**, **BC3** i biowęgla–średnia wartość powierzchni właściwej wynosiła 68,2 m²/g. Wyniki te są zgodne z wielkościami powierzchni właściwej biowęgli z innych zrębków drzewnych (Askeland i in., 2019; Tomczyk i in., 2020). Również wyniki przedstawione przez Fryda i Visser (2015) i dotyczące, miedzy innymi, wielkości powierzchni właściwej otrzymanej metodą adsorpcji azotu oraz dwutlenku węgla dla szeregu biowęgli są zgodne z naszymi wynikami. O zróżnicowaniu wielkości powierzchni właściwej z biomasy zdrewniałej i niezdrewniałej świadczą także wyniki opublikowane przez El-Gamal'a i in. (2017) oraz Ahmad'a i in. (2012), którzy wiążą ten efekt z wyższą zawartością celulozy i hemicelulozy w biomasie niezdrewniałej.

Objętość mikroporów oraz średni promień porów badanych biowęgli zmieniały się w granicach od 1,5 do 313 μ L/g i 1,9 do 19,9 nm. Najwyższą objętość mikroporów i średni promień porów wykazywały biowęgle wytworzone z mieszaniny łusek słonecznika z wytłokami rzepakowymi (**SR3-SR5, BC2**), następnie biowęgle z łusek słonecznika (**SH3-SH5, BC1**), ze zrębków drzewnych (**WW3-WW5**) i biowęgiel FLUID. Dla biowęgli otrzymanych w temperaturze 300-400°C obie te wielkości były większe (ok. 56–312,9 μ L/g i 8,5-12,9 nm) w porównaniu do objętości mikroporów i średniego promienia porów biowęgli wytworzonych w wysokich temperaturach (ok. 53,5–300,6 μ L/g i 8,8-14,6 nm). Na podobne zależności pomiędzy objętością mikroporów i średnim promieniem porów a temperaturą procesu pirolizy wskazuje np.

publikacja Zhao i in. (2017), którzy dowiedli, że biowęgle otrzymane w 300°C miały niższą V_p (0,13 µL/g) niż biowęgle wyprodukowane w 600°C (37,9 µL/g) oraz publikacja Waqas'a i in. (2018), którzy wykazali, że biowęgle wyprodukowane w 250°C miały niższy r_{sr} (1,22 nm) niż biowęgle otrzymane w 450°C (1,91 nm). Efekt ten jest wynikiem tego, że wraz ze wzrostem temperatury pirolizy substancje blokujące pory są usuwane i związki organiczne (głównie celuloza i lignina) ulegają degradacji termicznej (Rafiq i in. 2016; Zhao i in., 2017).

Biowęgiel wyprodukowany z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków wykazywał wyższą wartość V_p (ok. 223,6–312,9 µL/g) i r_{sr} (12,5 – 14,6 nm) niż wartość V_p (ok. 53,5–300,6 µL/g) i r_{sr} (8,5 – 13,2 nm) biowęgli otrzymanych ze zrębków drzew iglastych czy z łusek słonecznika. Natomiast objętość mikroporów i średni promień porów biowęgli wyprodukowanych metodą "double barrel" zawierały się w granicach od 1,5 do 37,1 µL/g i 1,9-19,9 nm. Biowęgiel **BT** był biowęglem o najmniejszej objętości mikroporów (1,7 m²/g), a biowęgiel **BP** o najmniejszym średnim promieniem porów (1,9 nm). O zróżnicowaniu objętości mikroporów i ich średniego promienia dla biowęgli wyprodukowanych z biomasy zdrewniałej czy niezdrewniałej świadczą także wyniki opublikowane przez Sokołowską i in. (2020) oraz Lu i Zong (2018), którzy wiążą ten efekt z wyższą zawartością celulozy i hemicelulozy w biomasie niezdrewniałej oraz różnicami w strukturze, kształcie i wielkości komórek obecnych w biomasie (tj. roślinach zielnych, drzew iglastych czy liściastych).

Badane biowęgle posiadały wysoki zmienny ładunek powierzchniowy Q oraz zróżnicowaną ilość powierzchniowych grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe, fenolowe czy laktonowe (**Tabela 3**). Zmienny ładunek powierzchniowy badanych biowęgli przyjmował wartości w granicach od 49 do 282 cmol/kg. Najwyższy ładunek powierzchniowy wykazywały biowęgle wytworzone z mieszaniny łusek słonecznika z wytłokami rzepakowymi (**SR3-SR5, BC2**), następnie biowęgle z łusek słonecznika (**SH3-SH5, BC1**), ze zrębków drzewnych (**WW3-WW5**), biowęgiel z łóż winogronowych (**BV**) i biowęgiel FLUID. Zmienny ładunek powierzchniowy w każdej z grup biowęgli malał wraz ze wzrostem temperatury pirolizy biomasy. Dla biowęgli otrzymanych w temperaturze 300-400°C był większy (ok. 87,2–281,6 cmol/kg) w porównaniu do zmiennego ładunku powierzchniowego biowęgli wytworzonych w wysokich temperaturach (ok. 79,5–203,6 cmol/kg). Biowęgiel wyprodukowany z mieszaniny łusek słonecznika oraz wytłoków wykazywał wyższą wartość Q (ok. 199,1–281,6 cmol/kg) niż wartość Q (ok. 66,7–141,2 cmol/kg) biowęgli otrzymanych ze

zrębków drzew iglastych czy z łusek słonecznika. Ujemny ładunek powierzchniowy biowęgla jest wynikiem obecności na jego powierzchni tlenowych grup funkcyjnych i jest ściśle związany z pH. Wraz ze wzrostem pH ładunek rośnie, bowiem rośnie deprotonacja powierzchniowych grup funkcyjnych.

Pod względem obecności powierzchniowych grup karboksylowych badane biowęgle charakteryzowała raczej podobna, chociaż zróżnicowana, zawartość tych grup funkcyjnych, a wpływ temperatury procesu produkcji biowęgli nie był znaczący. Całkowita zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych (karboksylowych, laktonowych i fenolowych) biowęgli otrzymanych w temperaturze 500-650°C była mniejsza (ok. 200–411 cmol/kg) w porównaniu do zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych biowęgli wytworzonych w niższych temperaturach (ok. 265–395 cmol/kg). Podobną zależność wykazali Chen i Chen (2009). Usunięcie powierzchniowych grup funkcyjnych oraz spadek wartości wysokiego zmiennego ładunku powierzchniowego było spowodowane stopniową deoksygenacją, odwodnieniem oraz dekarboksylacją biomasy przy coraz wyższej wartości temperatury pirolizy (Mia i in., 2017).

Generalnie, biowęgle charakteryzowały się małą zawartością powierzchniowych grup karboksylowych (2-40 cmol/kg) oraz nawet 5 razy większą zawartością grup laktonowych (10-185 cmol/kg) i fenolowych (21-228 cmol/kg). Najmniejszą zawartością powierzchniowych grup karboksylowych cechowały się biowęgle wytworzone z mieszaniny łusek słonecznika z wytłokami rzepakowymi (SR3-SR5, BC2) oraz biowęgiel z odpadów tytoniowych (BT). Dla powyższego zbioru biowęgli zawartość tych grup powierzchniowych była w granicach od 2 do 7 cmol/kg. Natomiast największą ilością grup karboksylowych, w granicach 14-40 cmol/kg, charakteryzowały się biowegle otrzymane z łusek słonecznika (SH3-SH5, BC1), ze zrębków drzewnych (WW3-WW5) i łóz winogronowych (BV). Natomiast w bioweglach wyraźnie wieksze było zróżnicowanie ilości powierzchniowych grup funkcyjnych laktonowych i fenolowych, w porównaniu z zawartością grup karboksylowych. Większą ilością grup laktonowych i fenolowych charakteryzowały się biowęgle wytworzone z mieszaniny łusek słonecznikowych i wytłoków rzepakowych (SR3-SR5, BC2). Przyczyną tych różnic był fakt, że alkalia i metale alkaliczne w niezdrewniałej biomasie sprzyjały tworzeniu się powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen (Tag i in., 2016).

Należy podkreślić, że takie właściwości jak ładunek i zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych biowęgli **BV**, **BP** i **BT** różnią się wyraźnie w

porównaniu do pozostałych biowegli. Najprawdopodobniej wynika to z metody ich otrzymywania. Jak wspomniano wcześniej (rozdział Materiały i Metody) biowegle te otrzymano metoda "double barrel", w której podczas procesu nie ma kontroli temperatury osiaganej w piecu. Z doniesień literaturowych wynika, że najwyższa temperatura osiągnięta wewnątrz takiego dwubębnowego pieca, w wyniku powolnej pirolizy, wynosi od 400 do 600°C na górze i od 600 do 800°C na dole (Deal i in., 2012). Niestety, ze względu na brak danych doświadczalnych i publikacji zawierających informacje o badanych w niniejszej rozprawie właściwościach fizykochemicznych biowegli otrzymanych metodą "double barrel", nie jest możliwe porównanie naszych wyników z danymi literaturowymi i potwierdzenie naszej hipotezy. Przykładowo, praca Huang'a i in. (2017), a także literatura tam cytowana wskazują na zależność pomiędzy metoda produkcji i właściwościami biowegla. Autorzy podkreśli w niej, że biowegiel wyprodukowany metoda upłynnienia biomasy ("liquefaction of biomass") może być inny niż ten wyprodukowany metodą pirolizy. Właściwości sorpcyjne biowegla wyprodukowanego metodą upłynnienia biomasy wynikają bardziej z reaktywności jego powierzchni niż porowatości. Biowegiel otrzymany metoda upłynnienia biomasy często ma bardzo małą powierzchnię właściwą, ale zazwyczaj jest bogaty w grupy funkcyjne, które są potencjalnymi centrami adsorpcyjnymi.

Na podstawie znajomość stosunków między poszczególnymi pierwiastkami można wnioskować o zróżnicowaniu chemicznej struktury badanych biowegli. Stosunek O/C pozwala na porównanie zasobności biowegli w tlenowe grupy funkcyjne (Lee i in., 2010), a wiec także na ocene polarności materiału. Natomiast stosunek H/C opisuje aromatyczność biowegla i jego stabilność (Novak i in., 2009a; Wiedemeier i in., 2015). Stosunek H/C badanych biowęgli zawierał się w granicach 0,4-1,03, a stosunek O/C w granicach 0,16-0,74. Wyższe wartości tych stosunków atomowych stwierdzono dla grupy biowęgli wytworzonych z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków rzepakowych (SR3-SR5), a najniższe dla biowegli otrzymanych ze zrębków drzewnych (WW3-WW5). Wskazuje to, że rodzaj biomasy miał wpływ na wielkość tych stosunków. Stosunki H/C oraz O/C biowęgla malały również wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Dla biowęgli otrzymanych w temperaturze 500°C były mniejsze (H/C=0,40-0,44; O/C=0,16-0,21) w porównaniu do biowęgli wytworzonych w niższych temperaturach (H/C=0,55-1,03; O/C=0,23-0,74). Dla biowegli SH3, SR3, SR4 i WW3 stosunek C/H był w przedziale 0,7-1,03 co sugeruje występowaniu w bioweglach układów aromatycznych sprzężonych z łańcuchem alifatycznym (Břendováa i in., 2012). Według Břendováa i in. (2012) niski stosunek H/C wskazuje na przewagę struktur alifatycznych nad aromatycznymi, a stosunek H/C w przedziale 0,7-1,5 świadczy o występowaniu układów aromatycznych sprzężonych z łańcuchem alifatycznym. Biowęgle **SH5**, **SR5**, **WW4**, **WW5** charakteryzowały się stosunkami O/C i H/C odpowiednio, poniżej 0,4 i 0,6. Zgodnie z sugestią Ippolito i in. (2020) sugeruje to ich dobre właściwości jako materiałów przydatnych do sekwestracji węgla w środowisku. Generalnie, obniżenie stosunków H/C i O/C wraz ze wzrostem temperatury sugeruje, że powierzchnia materiału organicznego jest bardziej hydrofobowa i mniej hydrofilowa (Chen i in., 2011; Keiluweit i in., 2010; Sun i in., 2014; Zhao i in., 2017). Według Ghani i in. (2013) wynika to z tego, że lignina, która znajdowała się w biomasie biowęgla, nie uległa przemianie w hydrofobowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w temperaturach poniżej 500°C.

Zmiany stosunków atomowych O/C i H/C wskazują na stopień deoksygenacji biomasy zachodzący poprzez procesy dekarboksylacji, odwodnienia lub demetanacji. Uważa się, że obniżenie stosunku O/C jest związane głównie z odwodnieniem i dekarboksylacją, podczas gdy obniżenie stosunku H/C jest związany z odwodnieniem i zwiększonym stopniem aromatyzacji (Liu i in., 2010). Wygodną metodą porównania biowęgli jest diagram Van Krevelena (**Rysunek 2**) (Van Krevelen, 1950). Diagram Van Krevelena przedstawia zmiany stosunków H/C w funkcji stosunku O/C otrzymanych w różnych temperaturach oraz z różnej biomasy.



Rys. 2. Diagram Van Krevelena.

Wykres ten wyjaśnia stopień aromatyczności i układy wiązań powstałe podczas termochemicznej konwersji biomasy. Oba stosunki wskazują na stopień karbonizacji i przemiany termochemiczne, które prowadzą do skondensowanej struktury pierścieni aromatycznych w materiale. Jak podaje Van Krevelen (1950) wartości stosunku H/C około 0,3 są charakterystyczne dla związków o wysoko skondensowanych pierścieniach aromatycznych, wartości H/C około 0,7 – dla weglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych, wartości stosunku H/C w przedziale 0,7-1,5 dla układów aromatycznych sprzężonych z łańcuchem alifatycznym do 10 atomów węgla, a w przedziale 1,5-1,7 – dla węglowodorów alicyklicznych. Jak wynika z Rysunku 2 badane biowegle skupiają się w grupy biowegli otrzymanych w danej temperaturze. Najniższymi wartościami stosunków H/C i O/C charakteryzują się biowęgle otrzymane w temperaturze 500°C, następnie biowegle otrzymane w 400°C i biowegle otrzymane w temperaturze 300° C. Współczynniki determinacji \mathbf{R}^2 zależności pomiędzy współczynnikiem H/C i O/C dla biowęgli wytworzonych z jednorodnej biomasy były wysokie i wynosiły: dla biowegli SH - 0.91, dla biowegli SR - 0.94, a dla biowegli WW – 0.99. Natomiast dla wszystkich badanych biowęgli bez uwzględnienia rodzaju biomasy \mathbf{R}^2 wynosił tylko 0,77. O podobnej zależności pomiędzy współczynnikami H/C i O/C raportuje Bakshi i in. (2020), którzy badali zależność między zawartością tlenu w bioweglach produkowanych z czystych związków, a temperaturą pirolizy, wydajnością biowegla i stosunkami H/C i O/C. Bakshi i in. (2020) znaleźli istotne liniowe korelacje $(\mathbf{R}^2 > 0.95)$ między stosunkami molowymi H/C i O/C dla składników czystych biowegli. Wyniki dla czystych składników biowegli pokazuja, że różne surowce mają unikalne nachylenia H/C względem O/C, które są charakterystyczne dla właściwości surowca, z którego wytworzony został biowęgiel.

Wartość stosunku H/C nie tylko pozwalają wnioskować o stopniu aromatyzacji związku organicznego, ale jest także jednym z parametrów charakteryzujących biowęgiel dopuszczony do wykorzystania w rolnictwie (IBI, 2015; Meyer i in., 2017).

Widma FTIR badanych biowęgli zostały przedstawione na **Rysunku 3**. Widma FTIR pozostałych biowęgli zostały opublikowane w publikacjach **P3** oraz **P4**.



Rys. 3. Wpływ temperatury pirolizy oraz rodzaju biomasy na strukturę chemiczną badanych biowęgli otrzymanych w temperaturze 300, 400 i 500°C (**SH3, SH4, SH5** - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; **SR3, SR4, SR5** - biowęgle otrzymane z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **WW3, WW4, WW5** - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych) (Źródło: Opracowanie własne).

Spektroskopia FTIR pozwala na identyfikację grup funkcyjnych, a także na określenie struktury ogólnej związku, a formalny opis widma polega na podaniu charakterystycznych pasm absorpcji: liczby falowej, intensywności oraz (ewentualnie) kształtu.

Widma FTIR odzwierciedlały zmiany w strukturze chemicznej biowegli uzyskanych w różnych temperaturach i z różnych biomas. Pasma, które zostały zaobserwowane na widmach, dotyczyły drgań m.in. grup -OH (~3500 cm⁻¹). wiazań metylowych C-H (~2930 cm⁻¹), wiązań metylenowych (~2860 cm⁻¹), wiązań aromatycznych C=C i C=O obecnych w ketonach i chinonach (~1600 cm⁻¹), wiązań typu C=C i C-O-C obecnych w eterach arylowych (~1430 cm⁻¹), a także grup O-H obecnych w związkach fenolowych powstałych z degradacji ligniny (~1238 cm⁻¹). Obecność pasm, charakterystycznych dla drgań wiązań typu C-O-C i -OH w grupach estrowych (~1130 cm⁻¹) oraz drgań wiązań typu C-H (~815 cm⁻¹), wynikała z degradacji celulozy i hemicelulozy. Zaobserwowane pasma absorpcyjne były typowe dla adsorbentów typu bioweglowego (Zhao i in., 2017). Intensywność pasma odpowiadająca grupom hydroksylowym zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Pasma, przypisywane drganiom wiązań metylowych, metylenowych i aromatycznych, zmniejszały się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, ale intensywność pasm przy 1430 cm⁻¹ i 815 cm⁻¹ wzrosła. Pasmo 1138 cm⁻¹ było charakterystyczne dla biowęgli SR. W przypadku biowęgli wyprodukowanych ze zrębków drzewnych występowało również widoczne pasmo przy 1238 cm⁻¹, które przypisano powierzchniowym funkcyjnym grupom -COOH. Zmniejszająca się intensywność tego pasma sugerowała spadek polarnych kwasowych grup funkcyjnych przy zwiększaniu wartości temperatury pirolizy (Zhao i in., 2017). Biowęgle, który były wytworzone w temperaturze >500°C, wykazywały największą utratę grup funkcyjnych.

Poniżej krótko przedstawiono charakterystykę nanocząstek srebra. Zsyntetyzowane nanocząstki srebra miały postać koloidalnego roztworu o barwie zielonej (**Rysunek 4A**). Roztwór został scharakteryzowany za pomocą analizy spektrofotometrycznej UV–Vis (**Rysunek 4B**) oraz analizy rozmiaru cząstek za pomocą aparatury CPS (**Rysunek 4A**).



Rys. 4. Charakterystyka nanocząstek srebra: (**A**) liczba cząstek a średnica cząstek; (**B**) widmo absorpcji UV-VIS (Źródło: Opracowanie własne).

Widmo UV-Vis charakteryzowało się obecnością maksymalnego sygnału absorbancji 440 Na podstawie przy nm. uzyskanej barwy roztworu, spektrofotometrycznej analizy oraz przeglądu literatury (Zielińska i in., 2009), zostało zweryfikowane, że nanocząstki w koloidalnym roztworze miały kształt sześcianu. Wyniki analizy CPS wskazały, że w badanej próbce najliczniej występowały cząstki o średnicy 46 nm i nie tworzyły agregatów (również po 70 minutach odpowiadających czasowi adsorpcji). Roztwór nanocząstek był stabilny przez 4 dni (po tym czasie srebro ulegało redukcji).

4.2. Wpływ rodzaju biowęgla (temperatury pirolizy i rodzaju biomasy), wartościowości i postaci metali ciężkich na kinetykę adsorpcji i adsorpcję równowagową (Publikacja nr 2, 3 i 4)

W publikacjach **P2-P4** analizowano proces kinetyki adsorpcji i adsorpcji równowagowej miedzi oraz srebra na biowęglach. Uwzględniono czynniki determinujące właściwości adsorpcyjne biowęgla, które mają wpływ na kinetyką i adsorpcję jonów, tj. rodzaj biomasy i temperaturę pirolizy podczas produkcji biowęgli oraz wartościowość i postać metali ciężkich będących adsorbatem w tych procesach.

Przykładowe izotermy kinetyki adsorpcji jonów miedzi i srebra, a także nanocząstek srebra zostały przedstawione na **Rysunku 5** oraz na **Rysunku 6**. Kinetykę ustalania się równowagi adsorpcyjnej badano dla stężenia jonów miedzi 100 mg/L, jonów srebra 100 mg/L i nanoczastek srebra 500 mg/L. Pozostałe krzywe kinetyczne znajdują się w publikacji **P2**.



Rys. 5. Krzywe kinetyki adsorpcji jonów srebra (**A**) oraz jonów miedzi (**B**) na biowęglach wyprodukowanych w temperaturze 600°C wraz z dopasowaniem modelu pseudo-drugiego rzędu (**BC1** - biowęgiel otrzymany z łusek słonecznika; **BC2** - biowęgiel otrzymany z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **BC3** - biowęgiel otrzymany ze zrębków drzew iglastych). Punkty na rysunkach to dane doświadczalne, a krzywe to dopasowania do danych doświadczalnych (Źródło: Opracowanie własne).



Rys. 6. Krzywe kinetyki adsorpcji nanocząstek srebra na biowęglach wraz z dopasowaniem modelu pseudo-drugiego rzędu (**BV, BP, BT** - biowęgle otrzymane z łóz winogronowych, tytoniu i ze zrębków drzewa Paulownia (*Paulownia elongata*) metodą "double barrel"). Punkty na rysunkach to dane doświadczalne, a krzywe to dopasowania do danych doświadczalnych (Źródło: Opracowanie własne).

Krzywe kinetyczne mają typowy kształt, wraz ze wzrostem czasu początkowo następuje szybki wzrost ilości zaadsorbowanego metalu, a następnie powolne osiągnięcie plateau świadczące o ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej. Taki przebieg krzywej jest wynikiem silnych oddziaływań między miejscami aktywnymi obecnymi na powierzchni biowęgla a jonami czy nanocząstkami metali ciężkich. Wraz z upływem czasu nastąpiło całkowite wysycenie miejsc aktywnych na powierzchni i krzywe doświadczalne osiągnęły plateau. Z analizy krzywych na **Rysunku 5** i **6** wynika, że dla badanych biowęgli czas ustalania się równowagi adsorpcji jonów miedzi oraz srebra wynosi 60 minut, a 70 minut dla nanocząstek srebra.

Porównanie przebiegu krzywych kinetycznych przedstawionych na **Rysunku 5** i **6** wskazuje na inny mechanizm ustalania się równowagi adsorpcyjnej w układach biowęgiel - jony miedzi lub srebra w porównaniu z układem biowęgiel-nanocząstki srebra.

Dane eksperymentalne izoterm kinetycznych zostały opisane trzema teoretycznymi modelami adsorpcji: modelem pseudo-pierwszego rzędu (Równanie 2), pseudo-drugiego rzędu (Równanie 3) i modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (model IPD) (Równanie 4). Parametry dopasowania modeli do danych doświadczalnych zostały zestawione w **Tabeli 4, 5** oraz **6**.

Nazwa	Pseudo-pierwszy rząd			Pseudo-	drugi rzą	įd	Model IPD			
próbki	k ₁ ·10 ⁻² [1/min]	q _e [mg/g]	R ²	k₂·10 ⁻² [g/mg·min]	q _e [mg/g]	\mathbf{R}^2	$\frac{k_D \cdot 10^{-2}}{[g/mg \cdot min^{1/2}]}$	q _e [mg/g]	R ²	
SH3	0,01	6,0	0,9	4,5	9,0	0,99	6,6	5,7	0,98	
SH4	0,09	5,8	0,8	8,1	9,2	0,99	6,6	5,7	0,98	
SH5	0,15	5,9	0,9	8,2	9,6	0,99	7,4	5,7	0,91	
BC1	0,2	8,7	0,8	8,7	9,9	0,99	8,9	8,8	0,96	
SR3	0,11	6,7	0,9	3,5	9,0	0,99	8,2	6,4	0,94	
SR4	0,19	7,8	0,8	7,3	9,4	0,99	12,7	6,8	0,91	
SR5	0,35	8,5	0,9	11,0	9,6	0,99	13,5	7,6	0,93	
BC2	0,4	8,9	0,8	11,7	9,9	0,99	15,4	9,9	0,96	
WW3	0,09	4,6	0,9	1,1	6,3	0,99	7,3	4,2	0,94	
WW4	0,12	4,9	0,8	1,2	6,3	0,99	8,8	5,6	0,93	
WW5	0,12	5,0	0,9	1,9	7,2	0,99	9,2	7,6	0,93	
BC3	0,2	6,9	0,8	2,5	10,2	0,99	11,8	8,8	0,94	

Tabela 4. Parametry kinetyki adsorpcji jonów miedzi na biowęglach wyprodukowanych z różnej biomasy w temperaturze 300, 400, 500 i 600°C (Źródło: Opracowanie własne).

 q_e - zdolność usuwania metalu ciężkiego w stanie równowagi; k_I , k_2 , k_D - stałe szybkości reakcji; SH3, SH4, SH5, BC1 - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; SR3, SR4, SR5, BC2 - biowęgle z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; WW3, WW4, WW5, BC3 - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych

Tabela 5.	Parametry	kinetyki a	adsorpcji j	onów s	srebra na	biowęglach	wyproduko	wanych z	różnej
biomasy v	<i>w</i> temperatu	rze 300, 4	400, 500 i	$600^{\circ}C$	(Źródło:	Opracowani	e własne).		

Nazwa	Pseudo-pierwszy rząd			Pseudo-	drugi rzą	įd	Model IPD			
próbki	k ₁ ·10 ⁻² [1/min]	q _e [mg/g]	R ²	k₂·10 ⁻² [g/mg·min]	q _e [mg/g]	\mathbf{R}^2	$\frac{k_D \cdot 10^{-2}}{[g/mg \cdot min^{1/2}]}$	q _e (mg/g)	\mathbf{R}^2	
SH3	0,02	9,1	0,9	4,2	9,9	0,99	2,4	7,3	0,92	
SH4	0,02	9,1	0,9	5,2	10,0	0,99	4,6	7,9	0,96	
SH5	0,08	9,1	0,9	6,1	10,0	0,98	8,3	8,7	0,92	
BC1	0,1	9,2	0,9	7,5	10,1	1	9,2	8,8	0,95	
SR3	0,04	9,1	0,9	5,1	9,1	0,99	10,1	6,9	0,97	
SR4	0,06	9,1	0,8	7,9	9,1	0.99	12.9	7,7	0,93	
SR5	0,14	9,3	0,9	8,3	10,1	0,99	14,7	8,5	0,93	
BC2	0,2	9,6	0,9	9,6	10,1	0,99	18,4	8,9	0,98	
WW3	0,05	5,2	0,8	1,5	9,2	0,99	6,7	4,3	0,93	
WW4	0,05	8,2	0,9	2,1	10,0	0,99	8,4	5,4	0,94	
WW5	0,08	9,0	0,8	2,2	10,0	0,99	12,0	6,1	0,89	
BC3	0,1	9,2	0,9	3,2	10,1	0,99	31,8	6,3	0,94	

 q_e - zdolność usuwania metalu ciężkiego w stanie równowagi; k_1 , k_2 , k_D - stałe szybkości reakcji; SH3, SH4, SH5, BC1 - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; SR3, SR4, SR5, BC2 - biowęgle otrzymane z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; WW3, WW4, WW5, BC3 - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych

Nazwa próbki	Pseud	lo-pierwszy	rząd	Pseudo-drugi rząd				
	k ₁ ·10 ⁻² [1/min]	q _e [mg/g]	\mathbf{R}^2	k₂·10 ⁻² [g/mg·min]	q _e [mg/g]	\mathbf{R}^2		
BV	2,1	45,2	0,69	0,44	88,9	0,99		
BP	1,9	41,2	0,51	0,24	75,2	0,99		
BT	1,5	30,3	0,84	0,10	72,5	0,98		

Tabela 6. Parametry kinetyki adsorpcji nanocząstek srebra na biowęglach wyprodukowanych metodą "double barrel" (Źródło: Opracowanie własne).

 q_e - zdolność usuwania metalu ciężkiego w stanie równowagi; k_1 , k_2 - stałe szybkości reakcji; **BV, BP, BT** - biowęgle otrzymane z łóz winogronowych, tytoniu i ze zrębków drzewa Paulownia (*Paulownia elongata*)

Model pseudo-drugiego rzędu dobrze opisywał wszystkie otrzymane dane eksperymentalne (\mathbb{R}^2 >0,99) w porównaniu do modelu pseudo-pierwszego rzędu (\mathbb{R}^2 >0,51). Jak podkreślili Ho i McKay (1999), model pseudo-drugiego rzędu jest bardziej wszechstronny w opisie kinetyki procesów adsorpcji i łączy ze sobą różne mechanizmy kinetyki adsorpcji, np. tzw. interakcje wiązania powierzchniowego poprzedzające chemisorpcję i wytrącanie. Ponadto wysoka wartość \mathbb{R}^2 dla równania pseudo-drugiego rzędu sugerowała chemisorpcję, wskazując tym samym, że szybkość adsorpcji była zależna od sił walencyjnych (współdzielenie elektronów) lub kowalencyjnych (wymiana elektronów) (Ho i McKay, 1999). W przypadku chemisorpcji, kompleksowanie i wytrącanie wiązało się z adsorpcją jonów metali, podczas gdy rola elektrostatycznej wymiany jonowej była znikoma (Kołodyńska i inni, 2012).

Stałe szybkości kinetyki adsorpcji jonów miedzi oraz jonów srebra na badanych biowęglach wzrastały wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Na przykład wartości k_2 adsorpcji jonów miedzi wzrosły w zakresie od 3,5 do 11,7 \cdot 10⁻² g/mg·min dla biowęgli **SR**, a wartości k_2 adsorpcji jonów srebra wzrosły w zakresie od 4,2 do 7,15 \cdot 10⁻² g/mg·min dla biowęgli **SH** przy jednoczesnym wzroście temperatury pirolizy od 300 do 600°C. Oznaczało to że proces adsorpcji przebiegał najszybciej na biowęglach otrzymanych w temperaturze 600°C. Wartości q_e również wzrastały ze wzrostem temperatury pirolizy, m.in. dla adsorpcji jonów miedzi były w zakresie 9,0–9,9 mg/g dla biowęgli **SR**, a dla adsorpcji jonów srebra w zakresie 9,1–10,1 mg/g. Wzrost szybkości procesu jak i zdolności usuwania jonów był spowodowany wzrostem powierzchni właściwej i wzrostem liczby powierzchniowych centrów adsorpcyjnych (Kołodyńska i in., 2012; Sun i in., 2014). Rodzaj biomasy, z której wyprodukowano biowęgiel, miał również wpływ na parametry kinetyki adsorpcji metali ciężkich. Stwierdzono, że najszybciej adsorpcja przebiegała na biowęglach otrzymanych z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków rzepakowych (np. dla adsorpcji jonów miedzi k_2 = 11,7·10⁻² g/mg·min i dla adsorpcji jonów srebra k_2 = 9,6·10⁻² g/mg·min), a najwolniej na biowęglach otrzymanych z biomasy drzewnej (np. dla adsorpcji jonów miedzi k_2 = 2,5·10⁻² g/mg·min, dla adsorpcji jonów srebra k_2 = 3,2·10⁻² g/mg·min). Różnice wynikały z tego, że biowęgle **SR** posiadały wyższy ładunek powierzchniowy, który wskazuje na obecność ujemnie naładowanych powierzchniowych grup funkcyjnych, a w konsekwencji na większe możliwości przyciągania kationów do powierzchni adsorbentu.

Czynnikiem mających wpływ na szybkość ustalania się równowag adsorpcyjnych, a więc i na proces kinetyki, miała również wartościowość adsorbowanych na biowęglach jonów. Nasze wyniki wykazały, że dwu- i jednowartościowe metale adsorbowały się w różnych przedziałach czasu i z różną efektywnością. Na przykład szybkość adsorpcji jonów miedzi była około 1,22 razy wolniejsza niż szybkość adsorpcji jonów srebra na biowęglu otrzymanym z mieszaniny łusek słonecznika oraz wytłoków z rzepaku w temperaturze 600°C. Ta zmienność wynikała z różnych elektroujemności jonu i jego promienia jonowego.

Ponadto, zaobserwowane zostały także różnice pomiędzy wartościami stałych szybkości adsorpcji nanocząstek srebra a stałymi szybkości adsorpcji jonów srebra. Dla przykładu: adsorpcja nanocząstek srebra na biowęglu wyprodukowanym z łóz winogronowych wynosiła $0,44 \cdot 10^{-2}$ g/mg·min, a adsorpcja jonów srebra na biowęglu wyprodukowanym z łusek słonecznika w temperaturze 600° C oszacowano na $7,5 \cdot 10^{-2}$ g/mg·min. Tak duża różnica wynikała prawdopodobnie z tego, że nanocząski były większe (46 nm) niż jony srebra (0,11 nm) (Antunes i in., 2017) w wyniku czego, jony srebra szybciej poruszały się i adsorbowały na powierzchni biowęgla niż nanocząstki srebra. Mechanizm ten został opisany w dalszej części rozprawy doktorskiej.

Na **Rysunku 7** przedstawiono przykładowe wykresy zdolności usuwania jonów srebra i miedzi w funkcji czasu połowicznego adsorpcji. Modele IPD zostały opisane w publikacjach **P2 i P3**.



Rys. 7. Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (IPD) adsorpcji jonów srebra (A) oraz jonów miedzi (B) na biowęglach otrzymanych w temperaturze 600°C (q_e - zdolność usuwania metalu ciężkiego w stanie równowagi; $t^{1/2}$ - czas połowicznej adsorpcji; **BC1** - biowęgiel z łusek słonecznika; **BC2** - biowęgiel z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **BC3** - biowęgiel otrzymany ze zrębków drzew iglastych (Źródło: Opracowanie własne).

Jak wynika z analizy krzywych na **Rysunku 7** proces wiązania metalu na powierzchni ciała stałego przebiega w trzech etapach (Antunes i in., 2017). Zgodnie z założeniami modelu IDP, pierwszy etap odpowiadał procesowi tzw. film diffusion dyfuzji w warstwie granicznej (film powierzchniowy), drugi etap to tzw. pore diffusion – dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa. Ten rodzaj dyfuzji charakteryzował się wolniejszym tempem ze względu na mniejsze stężenie metalu. Trzeci etap tzw. mass action, który odpowiadał adsorpcji jonów metali na wewnętrznych powierzchniach porów oraz w przestrzeniach kapilarnych biowegla (Cheung i in., 2007). Na podstawie danych eksperymentalnych obliczono, wykorzystując program Excel, trwania czas poszczególnych etapów wiązania metalu na powierzchni ciała stałego. W przypadku adsorpcji jonów miedzi na badanych bioweglach pierwszy etap trwał około 10 minut, drugi etap od 10 do 20 minut, a trzeci etap ponad 30 minut. Natomiast w przypadku adsorpcji jonów srebra pierwszy etap trwał około 20 min, drugi etap od 20 do 50 min i trzeci etap ponad 50 min. Zarówno przeprowadzone pomiary kinetyki adsorpcji jonów na bioweglach jak też parametry dopasowania otrzymanych wyników do modelu IDP sugerują, że mechanizm adsorpcji jonów miedzi oraz jonów srebra na bioweglach jest najprawdopodobniej złożona kombinacja tzw. przenoszenia masy i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej przez makropory i mikropory biowegla.

Kolejnym etapem badań była adsorpcja równowagowa. Przykładowe eksperymentalne izotermy adsorpcji jonów miedzi, jonów srebra i nanocząstek srebra zostały przedstawione na **Rysunku 8** oraz **9**. Pozostałe izotermy adsorpcji równowagowej znajdują się w publikacjach **P2 i P3**.



Rys. 8. Dane eksperymentalne izoterm adsorpcji jonów srebra (**A**) oraz jonów miedzi (**B**) na biowęglach wraz z dopasowaniem izotermy Langmuira–Freundlicha (**BC1** - biowęgiel otrzymany w temperaturze 600° C z łusek słonecznika; **BC2** - biowęgiel otrzymany w temperaturze 600° C z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **BC3** - biowęgiel otrzymany w temperaturze 600° C ze zrębków drzewnych) (Źródło: Opracowanie własne).



Rys. 9 Dane eksperymentalne izoterm adsorpcji nanocząstek srebra na biowęglach wraz z dopasowaniem izotermy Freundlicha (**BV**, **BP**, **BT** - biowęgle otrzymane z łóz winogronowych, tytoniu i ze zrębków drzewa Paulownia (*Paulownia elongata*) metodą "double barrel") (Źródło: Opracowanie własne).

Otrzymane izotermy adsorpcji równowagowej zostały dopasowane do trzech teoretycznych izoterm adsorpcji: izotermy Langmuira (Równanie 6), izotermy Freundlicha (Równanie 9) i izotermy Langmuira-Freundlicha (Równanie 10).

Parametry izoterm obliczone na podstawie tych modeli zostały zestawione w **Tabeli 7, 8** oraz **9.**

Nazwa	Izoterma Freu	Izoterma Langmuira			Izoterma Langmuira- Freundlicha					
próbki	${ m K_F} \ [mg/g(L/mg)^{1/n}]$	1/n	\mathbf{R}^2	K _L [L/mg]	Q _m [mg/g]	\mathbf{R}^2	K _{LF} [L/mg]	A _m [mg/g]	m	\mathbf{R}^2
SH3	2,8	0,3	0,8	0,2	9,9	0,92	0,2	6,4	0,97	0,99
SH4	2,7	0,3	0,8	0,3	11,5	0,95	0,4	7,3	0,94	0,98
SH5	4,5	0,2	0,9	0,5	12,8	0,94	0,4	9,3	0,89	0,99
BC1	5,2	0,2	0,8	0,8	13,2	0,96	1,2	11,2	0,85	0,99
SR3	0,9	0,7	0,8	0,2	14,3	0,94	0,5	3,0	0,98	0,98
SR4	4,1	0,4	0,8	0,4	14,9	0,95	0,5	10,6	0,89	0,99
SR5	5,4	0,4	0,9	0,5	16,2	0,93	1,3	11,5	0,88	0,98
BC2	6,1	0,2	0,9	0,8	17,1	0,94	1,6	12,9	0,78	0,99
WW3	0,5	0,4	0,9	0,1	1,8	0,95	0,3	0,6	0,99	0,99
WW4	0,5	0,4	0,9	0,3	3,5	0,95	0,5	1,1	0,95	0,99
WW5	1,4	0,3	0,8	0,3	3,5	0,94	1,0	1,8	0,94	0,99
BC3	1,6	0,2	0,9	0,6	4,6	0,95	1,1	2,9	0,92	0,98

Tabela 7. Parametry izoterm adsorpcji jonów miedzi na biowęglach otrzymanych w temperaturze 300, 400, 500 i 600°C (Źródło: Opracowanie własne).

 K_F , K_L , K_{LF} , 1/n – stałe; Q_m - maksymalna ilość jonów metalu w warstwie monomolekularnej; A_m - ilość dostępnych miejsc powierzchniowych; m - parametr określający kształt funkcji rozkładu energii; **SH3, SH4, SH5, BC1** - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; **SR3, SR4, SR5, BC2** - biowęgle otrzymane z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **WW3, WW4, WW5, BC3** - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych

Tabela 8. Parametry izoterm adsorpcji jonów srebra na biowęglach otrzymanych w temperaturze 300, 400, 500 i 600°C (Źródło: Opracowanie własne).

Nazwa	Izoterma Freu	Izoterma Langmuira			Izoterma Langmuira- Freundlicha					
próbki	$\frac{K_{\rm F}}{\left[{\rm mg}/{\rm g}{\left({\rm L}/{\rm mg}\right)}^{1/{\rm n}}\right]}$	1/n	\mathbf{R}^2	K _L [L/mg]	Q _m [mg/g]	\mathbf{R}^2	K _{LF} [L/mg]	A _m [mg/g]	m	\mathbf{R}^2
SH3	7,9	0,6	0,8	0,2	10,9	0,94	0,2	14,5	0,99	0,99
SH4	8,1	0,6	0,8	0,3	14,1	0,94	0,8	18,3	0,97	0,98
SH5	9,0	0,4	0,8	0,4	22,3	0,91	1,2	21,7	0,96	0,99
BC1	9,1	0,4	0,9	1,0	22,9	0,96	1,6	25,2	0,95	0,99
SR3	8,4	0,4	0,8	0,3	6,9	0,93	0,8	16,1	0,88	0,99
SR4	9,9	0,3	0,7	0,3	10,6	0,94	0,9	27,9	0,74	0,99
SR5	11,0	0,3	0,8	0,5	14,0	0,93	1,6	46,2	0,62	0,99
BC2	13,9	0,2	0,8	1,0	26,9	0,97	1,8	136,2	0,53	0,98
WW3	3,7	0,5	0,8	0,5	9,6	0,92	0,4	12,1	0,98	0,98
WW4	5,3	0,4	0,8	0,6	14,6	0,90	0,3	19,2	0,83	0,99
WW5	5,7	0,4	0,8	0,7	17,8	0,90	1,0	26,8	0,50	0,99
BC3	6,7	0,3	0,8	0,8	19,1	0,96	1,1	99,2	0,45	0,99

 K_F , K_L , K_{LF} , 1/n – stałe; Q_m - maksymalna ilość jonów metalu w warstwie monomolekularnej; A_m - ilość dostępnych miejsc powierzchniowych; m - parametr określający kształt funkcji rozkładu energii; **SH3, SH4, SH5, BC1** - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; **SR3, SR4, SR5, BC2** - biowęgle otrzymane z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **WW3, WW4, WW5, BC3** - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych

Nazwa próbki	Izoterma Fr	eundlicha	a	Izoterma Langmuira				
	$ m K_{F}$ $[mg/g(L/mg)^{1/n}]$	1/n	\mathbf{R}^2	K _L [L/mg]	Q _m [mg/g]	\mathbf{R}^2		
BV	0,46	0,41	0,97	5,98·10 ⁻³	111,94	0,90		
BP	1,69.10-6	0,72	0,98	$2,74 \cdot 10^{-5}$	12,97	0,69		
BT	6,01·10 ⁻⁹	0,92	0,98	3,39·10 ⁻⁷	4,6	0,95		

Tabela 9. Parametry izoterm adsorpcji nanocząstek srebra na biowęglach otrzymanych metodą "double barrel" (Źródło: Opracowanie własne).

 K_F , K_L , 1/n – stałe; Q_m - maksymalna ilość jonów metalu w warstwie monomolekularnej; **BV**, **BP**, **BT** - biowęgle otrzymane z łóz winogronowych, tytoniu i ze zrębków drzewa Paulownia (*Paulownia elongata*)

Dane eksperymentalne dotyczące adsorpcji równowagowej jonów srebra i jonów miedzi na biowęglach były najlepiej opisywane za pomocą izotermy Langmuira-Freundlicha. Wysoka wartość współczynników korelacji dla danego modelu sugerowała, że model może posłużyć do opisu eksperymentalnej izotermy adsorpcji.

Jak wynika z analizy parametrów równania Langmuira-Freundlicha (**Tabela 7 i 8**) maksimum adsorpcji jonów miedzi i srebra było związane z rodzajem biomasy, z której wyprodukowano biowęgiel oraz z temperaturą procesu pirolizy. Dla adsorpcji jonów miedzi i jonów srebra, wartości A_m wynosiły odpowiednio 12,9 i 136,2 mg/g dla biowęgla **BC2**, a dla biowęgla **BC3** 2,9 i 99,2 mg/g. Stała Langmuira-Freundlicha K_{LF} otrzymana dla adsorpcji jonów miedzi wyniosła 1,6 L/mg dla **BC2** i 1,1 L/mg dla **BC3**, podczas gdy dla adsorpcji srebra wyniosła 1,8 L/mg dla **BC2** i 1,1 L/mg dla **BC3**. Parametr *m* był <1, co świadczyło o niejednorodności powierzchni badanych biowęgli. Piroliza różnych rodzajów biomasy doprowadziła do różnych wartości powierzchni właściwej, różnej zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych i różnych zmiennych wartości ładunku powierzchniowego badanych biowęgli, w związku z czym wykazywały one różną wielkość adsorpcji jonów. Wydajność biowęgla **BC2** w adsorpcji jonów miedzi wyniosła 83,6%, a w adsorpcji jonów srebra 94,5%. Natomiast biowęgiel **BC3** wykazał 22,4% wydajności w usuwaniu jonów miedzi i 73,1% w adsorpcji jonów srebra.

Na wielkość adsorpcji jonów miedzi oraz srebra miała wpływ temperatura pirolizy biowęgla. Pojemność monowarstwy i stała K_{LF} (**Tabela 7 i 8**) wzrastały wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, natomiast parametr heterogeniczności lub związany z heterogenicznością malał. Biowęgle wyprodukowane w wyższej temperaturze pirolizy (>500°C) miały lepsze powinowactwo do adsorpcji obu jonów. Wyższa temperatura

pirolizy przyczyniła się do usunięcia z mikroporów cząstek tzw. smoły (mieszanina ketonów, aldehydów, cieczy organicznych i WWA - wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), co ostatecznie zwiększyło całkowitą objętość porów i wartość S_{BET} . W związku z tym, że wzrosło powinowactwo powierzchni biowęgla do jonów, to również wzrosła wielkość adsorpcji oraz wydajność usuwania jonów. Wydajność wzrastała wraz z temperaturą pirolizy (od 300 do 600°C) np. dla adsorpcji jonów miedzi na biowęglu z łusek słonecznika wzrosła z 40,7% na 51,6%, a dla adsorpcji jonów srebra 93,6% na 99,9%.

Wartości parametrów K_R (**Rysunek 10**) i kształty krzywych wskazywały na to, że układy adsorpcyjne są "korzystne" i badane biowęgle były dobrymi adsorbentami dla jonów srebra i jonów miedzi.



Rys. 10. Wykres parametru K_R (bezwymiarowy stały współczynnik separacji) w funkcji stężenia początkowego metalu ciężkiego C_0 biowęgli wyprodukowanych w temperaturze 300, 400 i 500°C (**SH3, SH4, SH5** - biowęgle otrzymane z łusek słonecznika; **SR3, SR4, SR5** - biowęgle otrzymane z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **WW3, WW4, WW5** - biowęgle otrzymane ze zrębków drzew iglastych).

Wielkość adsorpcji na badanych biowęglach zależała również od wartościowości jonów. Dlatego też, oprócz wyżej wymienionych parametrów, zostały wyliczone powierzchnie zajmowane przez dane jony.

Przykładowe dane powierzchni zajmowanej przez jony miedzi i srebra zostały zestawione w **Tabeli 10**.

Tabela 10. Powierzchnia zajmowana przez dane jony na biowęglach otrzymanych w temperaturze 600°C (Źródło: Opracowanie własne).

	BC1	BC2	BC3
Jony miedzi	2,0	2,6	0,7
Jony srebra	5,1	6,0	4,3

BC1 - biowęgiel otrzymany z łusek słonecznika; **BC2** - biowęgiel otrzymany z mieszaniny łusek słonecznika i wytłoków z rzepaku; **BC3** - biowęgiel otrzymany ze zrębków drzew iglastych

Różnice w wartościach powierzchni zajmowanej przez jony metali oraz w wielkości adsorpcji wynikały z wielkości promienia jonowego (jony miedzi = 0,73 Å; jony srebra = 1,15 Å) i elektroujemności (jony miedzi = 1,9; jony srebra = 1,93). Wartości promieni jonowych badanych kationów zostały podane na podstawie tabeli Shannon'a- Prewitt'a (Shannon i Prewitt, 1969). Elektroujemność tlenu (3,44), który był głównym składnikiem powierzchniowych grup karboksylowych, karbonylowych i hydroksylowych, była wyższa niż elektroujemność jonów użytych w eksperymentach. Różnica elektroujemności między srebrem i tlenem ligandów była wyższa niż między tlenem i miedzią, co może tłumaczyć wyższe powinowactwo srebra do biowęgli. Jony miedzi tworzyły wiązanie z dwoma atomami tlenu sąsiednich grup karboksylową (Antunes i in., 2017; Kołodyńska i in., 2012).

Z literatury wiadomo, że adsorpcja jonów metali w badanych układach z dużym prawdopodobieństwem przebiega według pięciu różnych mechanizmów: adsorpcji powierzchniowej, wytrącania, wymiany jonowej, kompleksowania powierzchni z grupami funkcyjnymi i przyciągania elektrostatycznego (Crini i in., 2019; Kołodyńska i in., 2012). Biowęgiel posiadał powierzchniowe grupy funkcyjne zawierające jedno- lub wielodonorowe atomy (zasady Lewisa), które tworzyły wiązania koordynacyjne z jonami metali (kwasy Lewisa) (Pourret i Houben, 2018). Za adsorpcję odpowiadały powierzchniowe grupy funkcyjne, takie jak grupy karboksylowe obecne głównie w ketonach i estrach oraz grupy polarne na powierzchni, które były widoczne na widmach

FTIR (**Rysunek 2**). Grupy funkcyjne powierzchni biowęgla są monokleszczowymi, podwójnie kleszczowymi lub wielokleszczowymi ligandami (Pourret i Houben, 2018). Należy jednak zauważyć, że grupy -COOH lub -OH były słabymi kwasami Lewisa i każda zawierała jeden atom donora tlenu. Adsorpcja badanych jonów metali opierała się na mechanizmie wymiany jonowej i powstawaniu kompleksów. Wymiana jonowa zachodzi w zakresie pH od 2,0 do 6,0. W pH <2,5 powierzchniowe grupy funkcyjne były protonowane, a jony wodoru nie konkurowały o miejsca aktywne z jonami metali (Chen i in., 2011). Adsorbat wnikał do porów biowęgla podczas procesu adsorpcji, a bliskie sąsiedztwo atomów węgla w mezo- i mikroporach powodowało retencję jonów przez siły van der Waalsa (Marsh i in., 2016). Dodatkowo możliwe było również zjawisko wytrącania (Mohan i in., 2007). Polegał on na tworzeniu się osadów składających się z kationów i anionów m.in PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl⁻ lub SO_4^{2-} , na powierzchni lub w roztworze podczas procesu adsorpcji (Zhou i in., 2017).

Analizując otrzymane wyniki adsorpcji stwierdzono, że adsorpcja nanocząstek srebra na biowęglach różniła się od adsorpcji jonów miedzi i srebra. Analizując punkty teoretyczne i eksperymentalne (**Rysunek 11**) wykazano, że izoterma Freundlicha najlepiej opisuje adsorpcję nanocząstek (\mathbf{R}^2 >0,97), a adsorpcję jonów srebra bardzo dobrze opisywała izoterma Langmuira-Freundlicha (\mathbf{R}^2 >0,99). Wartości 1/n były poniżej 1, co świadczyło o niejednorodności powierzchni biowęgli dla nanocząstek srebra. Różnica w adsorpcji polegała głównie na tym, że mechanizm procesu był inny. Jony srebra mogły adsorbować się na powierzchni biowęgla zgodnie z pięcioma różnymi mechanizmami, natomiast nanocząstki srebra tylko poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu w powierzchniowych grupach kwasowych adsorbentu a grupami –OH obecnymi w nanocząstekach srebra. Źródłem grup hydroksylowych w strukturze nanocząstek srebra. Ugrupowania te były najbardziej dostępnymi grupami nanocząstek i działały jako donory protonów. Z kolei atomy tlenu z grup powierzchniowych biowęgla były akceptorami protonów (Uchimiya i in., 2017).

Adsorpcja nanocząstek srebra na biowęglu została również potwierdzona przez obraz SEM i analizę EDS. Uzyskane obrazy przedstawiono na **Rysunku 11.** Wyniki ilustrują morfologię powierzchni biowęgla przed i po adsorpcji nanocząstek srebra.



Rys. 11. Obrazy SEM powierzchni biowęgla z łóz winogronowych przed (**A**) i po (**B**) adsorpcji nanocząstek srebra oraz wyniki analizy EDS (**C**) biowęgla po adsorpcji (kolor niebieski: węgiel, kolor zielony: tlen, kolor różowy: srebro) (Źródło: Opracowanie własne).

Obrazy SEM pokazały, że biowęgiel ma niejednorodną powierzchnię (A). Po adsorpcji powierzchnia biowęgla została częściowo pokryta skupiskami nanocząstek srebra (**B i C**). Adsorpcja jonów srebra różniła się również tym, że jony ulegając adsorpcji tworzyły monowarstwę na powierzchni biowęgla, a nanocząstki srebra zaadsorbowały się tworząc skupiska.

4.3. Modyfikacja właściwości adsorpcyjnych gleby płowej oraz bielicowej za pomocą biowęgla w kierunku usuwania jonów miedzi (Publikacja nr 5)

Na podstawie analizy właściwości powierzchniowych i fizykochemicznych badanych biowęgli oraz przeanalizowaniu procesu kinetyki adsorpcji i adsorpcji równowagowej badanych metali ciężkich stwierdzono, że biowęgiel wyprodukowany ze zrębków drzewnych w temperaturze powyżej 600°C byłby najbardziej odpowiedni do realizacji ostatniego etapu badań. Wybrano więc biowęgiel FLUID S.A do dalszego badania dotyczącego usuwania jonów miedzi z gleby metodą adsorpcji.

Biowęgiel ten charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą (69,9 m²/g), dużą ilością powierzchniowych grup funkcyjnych (411 cmol/kg) i wysokim zmiennym ładunkiem powierzchniowym (107,8 cmol/kg). Dodatkową przesłanką do wyboru biowęgla FLUID S.A. było to, że jest to ekonomiczny materiał produkowany komercyjnie i jest dostępny na rynku. W publikacji **P5** przedstawiono charakterystykę gleb modyfikowanych biowęglem oraz wyniki badań adsorpcji jonów miedzi na glebie płowej i bielicowej w zależności od pH i dawki biowęgla wprowadzonego do gleb. Otrzymane doświadczalnie wyniki kinetyki adsorpcji i adsorpcji równowagowej analizowano z wykorzystaniem najczęściej wykorzystywanych równań kinetycznych i równań izoterm adsorpcji.

Na **Rysunku 12** przedstawiono zależność pomiędzy wielkością powierzchni właściwej w funkcji wielkości dawki biowęgla dodanej do badanych gleb.



Rys. 12. Zależność wartości powierzchni właściwej S_{BET} **Haplic Luvisol** i **Haplic Podzol** od udziału procentowego dodanego biowęgla (Źródło: Opracowanie własne).

Wzrost procentowej zawartości biowęgla w glebie prowadził do wzrostu S_{BET} . Większa powierzchnia właściwa gleby **Haplic Luvisol** wynikała zarówno z większej zawartości węgla organicznego oraz frakcji pyłu i iłu w porównaniu z **Haplic Podzol** (**Tabela 2**). Glebowe minerały ilaste uczestniczyły w wiązaniu metali, ponieważ posiadały grupy –OH, które brały udział w procesie wymiany jonowej (Nessner Kavamura i Esposito, 2010). W związku z tym można się było spodziewać, że próbki gleby piaszczystej niemodyfikowanej, a także modyfikowanej biowęglem będą wykazywać mniejsze właściwości adsorpcyjne niż adekwatne próbki gleby pylastej i gleby pylastej z biowęglem. Wielkość powierzchni właściwej gleb jest jednym z czynników mających wpływ na wielkość adsorpcji jonów. Jak wiadomo, powierzchnia właściwa to jeden z ważniejszych parametrów wysoce skorelowanych z właściwościami fizycznymi i chemicznymi gleby. Parametr ten jest determinowany nie tylko przez wielkość cząstek glebowych, ale również przez ilość i jakość mineralnych (głównie minerałów ilastych) oraz organicznych (głównie próchnicy) cząstek koloidalnych. Dla pary wodnej centrami adsorpcyjnymi na powierzchni gleby są głównie polarne grupy funkcyjne, pochodzące od związków organicznych (substancji organicznej gleby), glinokrzemianów i tlenków, ulegające hydratacji kationy powierzchniowe oraz ładunki obecne na płaszczyznach i krawędziach cząsteczek minerałów ilastych (Petersen i in., 1996; Sokołowska, 2011).

Rysunek 13 przedstawia krzywe kinetyki adsorpcji jonów miedzi na dwóch gleb modyfikowanych różnymi ilościami biowęgla (0,01 i 0,1%) przy stałym stężeniu jonów miedzi (10 mg/L) i pH = 6,5.



Rys. 13. Izotermy kinetyczne adsorpcji jonów miedzi na **Haplic Luvisol** (a) i na **Haplic Podzol** (b) modyfikowane biowęglem (Źródło: Opracowanie własne).

Eksperymentalne wyniki kinetyki adsorpcji zostały przeanalizowane z wykorzystaniem równań kinetycznych przedstawionych w **Rozdziale 1.3.1.** Spośród wszystkich tych równań, równanie Ritchiego (Równanie 5) najlepiej opisywało dane

eksperymentalne, a współczynnik determinacji dla wszystkich próbek był wyższy niż 0,99. Czas ustalania się równowagi adsorpcji jonów miedzi wynosił 180 minut (krzywe kinetyki po tym czasie osiągnęły plateau).

Na **Rysunku 14** zostały przedstawione izotermy adsorpcji równowagowej jonów miedzi na próbkach gleb niemodyfikowanych i zmodyfikowanych trzema różnymi dawkami biowęgla przy trzech wartościach pH = 3, 5 i 6,5.



Rys. 14. Izotermy adsorpcji równowagowej jonów miedzi na glebie **Haplic Podzol** (Prawy Panel) oraz na glebie **Haplic Luvisol** (Lewy Panel) modyfikowanymi różnymi dawkami biowęgla (Źródło: Opracowanie własne).

Eksperymentalne dane izoterm adsorpcji równowagowej były modelowane za pomocą równania Langmuira-Freundlicha (Równanie 10) oraz równania Dubinina-Raduszkiewicza (Równanie 11). Pierwsze równanie bardzo dobrze opisywało dane adsorpcji jonów miedzi w pH=3 na niemodyfikowanych i modyfikowanych glebach oraz adsorpcji jonów w pH=5 na glebie niemodyfikowanej i modyfikowalnej **Haplic** Luvisol. Natomiast równanie Dubinina-Raduszkiewicza bardzo dobrze opisywało pozostałe dane eksperymentalne.

Parametry izotermy obliczone na podstawie modelu Langmuira-Freundlicha zostały zestawione w **Tabeli 11.**

			Izoterma L	angmuira-Fre	eundlicha
Typ gleby	рН	Dawka biowęgla [%]	K _{LF} (L/mg)	A _m (mg/g)	m
Haplic Luvisol	3	0%	1,73	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,82
		0,01%	1,75	1,99·10 ⁻⁴	0,86
		0,05%	2,83	1,89.10-4	0,93
		0,1%	3,68	1,99.10-4	0,97
Haplic Luvisol	5	0%	2,40	9,33·10 ⁻⁴	0,97
		0,01%	1,78	1,37·10 ⁻³	0,99
		0,05%	13,28	3,45.10-4	1,3
		0,1%	3,68	8,91·10 ⁻⁴	1,2
Haplic Podzol	3	0%	0,19	$1,76 \cdot 10^{-4}$	0,92
		0,01%	0,15	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,90
		0,05%	1,43	7,46.10-5	0,89
		0,1%	0,22	1,86.10-4	0,89

Tabela 11. Parametry izoterm adsorpcji jonów miedzi na glebie **Haplic Luvisol** oraz **Haplic Luvisol** modyfikowanej różnymi dawkami biowęgla (Źródło: Opracowanie własne).

 K_{LF} – stała; A_m - ilość dostępnych miejsc powierzchniowych; *m* - parametr określający kształt funkcji rozkładu energii

Jak wynika z analizy parametrów równań Langmuira-Freundlicha (**Tabela 11**) wraz ze wzrostem dawki biowęgla w glebie **Haplic Luvisol** wzrastała wartość parametru m, który określa kształt funkcji rozkładu energii adsorpcji, co pośrednio wskazuje na obniżenie niejednorodności energetycznej powierzchni biowęgla. Dla gleby **Haplic Podzol** parametr m obniżał swoją wartość, co wskazuje na wzrost

niejednorodności powierzchni. Natomiast wartości K_{LF} nie wykazywały systematycznej zależności ze wzrostem dawki biowęgla. Generalnie, wartości K_{LF} były wyższe przy pH=5 niż przy pH=3 i niższe dla **Haplic Podzol** w porównaniu z **Haplic Luvisol**, co było związane z wyższą zawartością węgla organicznego oraz zawartością frakcji pyłu i iłu w glebie **Haplic Podzol**. Wpływ pH na obliczone wartości równań był wynikiem blokowania przy niższym pH, tlenowych grup funkcyjnych poprzez ich protonowanie, w wyniku czego doszło do zmniejszenia liczby miejsc aktywnych na powierzchni (Kobya i in., 2005).

Na podstawie wyników wielkości adsorpcji równowagowej jonów miedzi (w różnym warunkach pH i dla różnych dawek biowęgla w glebie), obliczono wydajność usuwania jonów miedzi za pomocą biowęgla FLUID S.A. Dla gleby **Haplic Luvisol** ilość zaadsorbowanych jonów miedzi w pH=3 wynosiła 62%, w pH=5 97% i w pH=6,5 aż 98%. Dodatek do gleby biowęgla w dawce 0,01% spowodował zaadsorbowanie jonów miedzi w ilości 72,5% w pH=3, 98% w pH=5 i 98% w pH 6,5. Z kolei przy dodatku do gleby biowęgla w ilości 0,1% skuteczność adsorpcji jonów miedzi wynosiła 74% w pH=3, 98% w pH=5 i 99% w pH 6,5. Niemodyfikowana gleba **Haplic Podzol** zaadsorbowała 32% w pH=3, 64,5% pH=5 i 96% w pH=6,5 jonów miedzi. Dodatek do gleby 0,01% biowęgla spowodował zaadsorbowanie 35% w pH=3, 85,5% w pH=5 i 96% w pH 6,5 jonów miedzi. Z kolei dodatek biowęgla 0,1% sprawił, że sprawność usuwania jonów miedzi wyniosła 36% w pH=3, 88% w pH=5 i 96% w pH=6,5.

Wielkość adsorpcji na **Haplic Luvisol** była znacznie wyższa niż na **Haplic Podzol**. Taki przebieg adsorpcji jonów miedzi związany był z odmiennym charakterem obu gleb. W glebie **Haplic Luvisol** było więcej węgla organicznego, około dwa razy więcej grup funkcyjnych. Gleba ta miała pięciokrotnie większą powierzchnię właściwą i około siedmiokrotnie wyższą zawartość frakcji ilastych i pylastych w porównaniu z **Haplic Podzol**. Jony miedzi tworzyły różne kompleksy nie tylko z powierzchniowymi tlenowymi grupami materii organicznej (głównie z huminami i kwasami humusowymi związanymi z mineralną częścią gleby), ale też kompleksy z częścią rozpuszczonej materii organicznej (niskocząsteczkowe związki organiczne, rozpuszczone kwasy humusowe i fulwowe). Ponadto aktywne tlenowe grupy obecne na powierzchni biowęgla i odpowiedzialne za wiązanie jonów miedzi, mogły oddziaływać i tworzyć wiązania chemiczne z mineralnymi składnikami gleb. Wzrost pH prowadził do wyższej adsorpcji jonów i efekt ten został zaobserwowany dla obu rodzajów gleb. Jony miedzi były najsilniej adsorbowane przy pH 6,5 co wynika z faktu, że wzrost pH prowadził do dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych. Tlenowe grupy funkcyjne generowały ładunek ujemny, przez co adsorbowanie jonów miedzi było szybsze i łatwiejsze. Wzrost pH prowadził również do rozpuszczenia pewnej ilości substancji organicznej, a frakcja ta mogła tworzyć rozpuszczalne kompleksy z jonami miedzi (Boguta i in., 2016). Ponadto przy wyższym pH jony miedzi mogły częściowo wytrącić się w postaci wodorotlenków (Boguta i Sokołowska, 2013). Dodatkowo, aby uzyskać wgląd w to, jak materia organiczna zmienia swój stan i przechodzi z fazy stałej do rozpuszczonej, po przeprowadzeniu eksperymentów adsorpcyjnych, została określona zawartość całkowitego węgla organicznego (*TOC*) w roztworach poadsorpcyjnych. Wyniki zostały przedstawione na **Rysunku 15.**



Rys. 15. Zależność zawartości całkowitego węgla organicznego w roztworze poadsorpcyjnym (*TOC*) i procentowej zawartości biowęgla (*p*). Czarne kółka oznaczają wyniki dotyczące pH = 6,5, czerwone kwadraty - pH = 5, a niebieskie romby - pH = 3. Wypełnione symbole dotyczą danych **Haplic Luvisol**, a puste symbole **Haplic Podzol**.

Proces wymywania materii organicznej był mniej wyraźny dla **Haplic Luvisol** niż dla **Haplic Podzol** i było to spowodowane większą zawartością frakcji pylastych oraz ilastych w **Haplic Luvisol**. Materia organiczna (huminy, kwasy humusowe i fulwowe) stworzyła trwałe wiązania chemiczne z minerałami ilastymi. Minerały ilaste utrudniły uwalnianie wyżej wymienionych związków organicznych do roztworu. Wzrost wartości pH spowodował wzrost całkowitej zawartości węgla organicznego w fazie ciekłej i wynikało to z dysocjacji kolejnych tlenowych grup funkcyjnych. Natomiast wielkość dawki biowęgla wykazała niewielki wpływ na uwalnianie rozpuszczalnych związków organicznych i było to prawdopodobnie spowodowane tym, że ich źródłem w roztworze była materia organiczna zawarta w glebach, natomiast biowęgiel mógł jedynie modyfikować rozpuszczalność "rodzimej" materii organicznej gleby. Stężenie jonów miedzi nie miało jednoznacznego wpływu na uwalnianie rozpuszczalnych związków węgla. Jedynie w przypadku **Haplic Luvisol** nastąpił nieznaczny spadek stężenia węgla organicznego w roztworze przy wzroście początkowego stężenia jonów miedzi i jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez Chotzen i in. (2017), którzy donosili, że adsorpcja kwasu humusowego na minerale ilastym typu kaolin wzrosła w obecności jonów miedzi.

5. Podsumowanie i wnioski

Zanieczyszczenie gleb substancjami organicznymi i nieorganicznymi stanowi zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka. Bardzo niebezpieczny jest trwały charakter zanieczyszczeń metalami ciężkimi (obecnie stosowane nazewnictwo to metale śladowe), a także ich włączanie się do łańcucha pokarmowego. Metale ciężkie, takie jak ołów (Pb), miedź (Cu), chrom (Cr), kadm (Cd), rtęć (Hg) i cynk (Zn), a ostatnio także srebro (Ag) są zaliczane do istotnych antropogenicznych zanieczyszczeń środowiska. Adsorpcja to jedna z najskuteczniejszych metod stosowanych do usuwania substancji toksycznych z roztworów wodnych i gleb. Skuteczność metody uzależniona jest od doboru i ilości odpowiedniego sorbentu. Jednym z takich sorbentów może być biowęgiel. O właściwościach biowęgla decydują rodzaj biomasy oraz warunki jego produkcji, głównie temperatura pirolizy. Porowata struktura i powierzchnia właściwa oraz powierzchniowe grupy funkcyjne są najważniejszymi właściwościami fizykochemicznymi wpływającymi na proces adsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych na bioweglach, glebach czy glebach z dodatkiem biowegla. Oczywiście, proces adsorpcji metali ciężkich zależy także od rodzaju, właściwości fizykochemicznych i wielkości wprowadzonej do gleby dawki biowegla, rodzaju i wartościowości metalu ciężkiego, rodzaju gleby oraz pH środowiska. Przeprowadzone badania nad rolą i wpływem różnych czynników wpływających na proces adsorpcji metali ciężkich pozwoliły na wykazanie możliwości dekontaminacji tych metali z gleb z wykorzystaniem procesu adsorpcji i biowęgla jako ich adsorbentu. Wymagało to przeprowadzenia badań dotyczących charakterystyki biowęgli, czyli poznania ich tekstury (powierzchni właściwej, rozmiaru porów, objętości porów), morfologii oraz struktury powierzchniowych grup funkcyjnych. W niniejszej rozprawie było to 16 biowegli wytworzonych z różnej biomasy w temperaturze 300-650°C. Ponadto niezbędne było zbadanie procesu kinetyki i adsorpcji wybranych jonów metali ciężkich, tj. Cu(II), Ag(I) i nanocząstek Ag na bioweglach oraz wyznaczenie zdolności adsorpcyjnych wybranego biowegla wobec jonów miedzi na glebie płowej i bielicowej z dodatkiem biowęgla oraz w różnym pH.

W toku przeprowadzonych badań zweryfikowane zostały także postawione hipotezy badawcze, a uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie zarówno szczegółowych (dotyczących biowęgli) oraz bardziej ogólnych wniosków. Wnioski dotyczące poszczególnych etapów badań zostały przedstawione w załączonych publikacjach, będących podstawą rozprawy doktorskiej. Generalnie, niżej przedstawione wnioski są ich uogólnieniem i podsumowaniem.

- I. Właściwości fizykochemiczne oraz powierzchniowe biowęgli (m.in. pH, A, H/C, O/C, S_{BET}, zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych, Q) ulegały zmianom pod wpływem rodzaju biomasy i temperatury pirolizy, co wpływało na zdolność adsorpcyjną adsorbentów. Biowęgle wyprodukowane w temperaturze ≥500°C wykazywały najwyższą skuteczność w usuwaniu różnych postaci metali ciężkich.
- II. Dla wszystkich biowęgli pH wynosiło od 8,1 do 11,7, zawartość popiołu od 43,2 do 55,3%, stosunek H/C zawierał się w granicach 0,4-1,03, a stosunek O/C w granicach 0,16-0,74.
- III. Wszystkie biowęgle charakteryzowały się małą zawartością powierzchniowych grup karboksylowych (2-40 cmol/kg) oraz większą zawartością grup laktonowych (10-185 cmol/kg) i fenolowych (21-228 cmol/kg).
- IV. Dla biowęgli wyprodukowanych metodą "double barrel", obliczona z danych adsorpcji azotu, powierzchnia właściwa wynosiła od 1,9 do 98,9 m²/g, objętość mikroporów od 1,5 do 37,1 μL/g, a średni promień porów od 1,9 do 19,9 nm. Dla biowęgli wyprodukowanych metodą pirolizy, obliczona z danych adsorpcji pary wodnej, powierzchnia właściwa wynosiła 53,1-111,4 m²/g, objętość mikroporów 53,55-312,91 μL/g, a średni promień porów 8,49-14,60 nm.
- V. Porównując wartości/wielkość pH, powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, średniego promienia porów, stosunków H/C i O/C, zawartości popiołu, zawartości grup funkcyjnych laktonowych i fenolowych badane biowęgle tworzyły szereg: biowęgle z łusek słonecznika + wytłoki rzepakowe (SR) > biowęgle z łusek słonecznika (SH) > biowęgle ze zrębków drzewnych (WW).
- VI. Zgodnie ze standardami dla biowęgla rekomendowanymi przez International Biochar Initiative (IBI, 2015, O/C<0,4, H/C<0,6) biowęgle otrzymane w temperaturze 500°C z łusek słonecznika (SH5), mieszaniny łusek słonecznika z wytłokami rzepakowymi (SR5), ze zrębków drzewnych (WW5) oraz ze zrębków drzewnych w temperaturze 400°C (WW4) mogą być przydatnych do sekwestracji węgla w środowisku, a wartość stosunku H/C nie wyższa niż 0,6 jest jednym z parametrów charakteryzujących biowęgiel dopuszczony do wykorzystania w rolnictwie.

- VII. Na proces adsorpcji badanych jonów wpływ miała ich wartościowość oraz rodzaj biowęgla. Jony srebra były lepiej adsorbowane niż jony miedzi. Wartość parametru K_L wykorzystuje się do oszacowania tzw. bezwymiarowego stałego współczynnika separacji K_R , który służy do przewidywania, czy dany układ adsorpcyjny jest "korzystny" czy "niekorzystny". Wartości parametrów K_R i kształty krzywych wskazywały na to, że układy adsorpcyjne są "korzystne" i badane biowęgle były dobrymi adsorbentami dla jonów srebra i jonów miedzi. Różnice w wartościach powierzchni zajmowanej przez jony metali oraz w wielkości adsorpcji wynikały z ich wielkości promienia jonowego i elektroujemności.
- VIII. Adsorpcja jonów miedzi oraz jonów srebra była bardzo dobrze opisywana za pomocą izotermy Langmuira-Freundlicha. Porównując wielkości adsorpcji jonów jedno- i dwuwartościowych badane biowęgle utworzyły szereg: biowęgle z łusek słonecznika + wytłoki rzepakowe (SR) > biowęgle z łusek słonecznika (SH) > biowęgle ze zrębków drzewnych (WW).
 - IX. Adsorpcję nanocząstek srebra na biowęglu bardzo dobrze opisuje izoterma Freundlicha. Porównując wielkość adsorpcji nanocząstek badane biowęgle utworzyły szereg: biowęgiel z łóz winogronowych (BV) > biowęgiel ze zrębków drzew Paulownia (BP) > biowęgiel z tytoniu (BT).
 - X. Proces adsorpcji nanocząstek srebra na badanych biowęglach różnił się od procesu adsorpcji jonów srebra. Te pierwsze adsorbowały się poprzez tworzenie agregatów w porach biowęgli, natomiast jony tworząc monowarstwę.
 - XI. Zdolności adsorpcyjne gleby wzrosły po dodatku biowęgla i zależą od rodzaju gleby oraz pH środowiska. Wzrost dawki biowęgla przyczynił się do zwiększenia powierzchni właściwej gleb i wydajności usuwania jonów miedzi Wpływ biowęgla był bardziej widoczny w przypadku gleby typu Haplic Luvisol niż Haplic Podzol. Wzrost pH prowadził do wyższej adsorpcji jonów i efekt ten został zaobserwowany dla obu rodzajów gleb. Jony miedzi były najsilniej adsorbowane przy pH 6,5.

6. Bibliografia

1. Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stoverand peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. Bioresour. Technol. 118, 536–544. DOI:10.1016/j.biortech.2012.05.042

2. Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S., 2014a. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. Chemosphere 95, 433-441. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.09.077

3. Ahmad, M., Rajapaksh, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanager, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014b. Biochar as sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere 99, 19-33. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071

 Alexandratos, N., Bruinsma, 2012. World Agriculture Towards 2030/2050 – the 2012 Revision. ESA Working Paper, 1203, Rome, Food and Agricultural Organization. DOI:10.22004/ag.econ.288998

5. Amonette, J.E., Joseph, S., 2009. Charecteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann J., Joseph S. (edt.), Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscan, London.

6. Antunes, E., Jacob, M.V., Brodie, G., Schneider, P.A., 2017. Ag removal from aqueous solution by biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis. J. Environ. Manage. 203, 264–272. DOI:10.1016/j.jenvman.2017.07.071

7. Askeland, M., Clarke, B., Paz-Ferreiro, J., 2019. Comparative characterization of biochars produced at three selected pyrolysis temperatures from common woody and herbaceous waste streams. PeerJ 7, e6784. DOI:10.7717/peerj.6784

8. Bakshi, S., Banik, C., Laird, D.A., 2020. Estimating the organic oxygen content of biochar. Sci. Rep. 10, 13082. DOI:10.1038/s41598-020-69798-y

Bicho, R.C., Santos, F.C.F., Scott-Fordsmand, J.J., Amorim, M.J.B., 2017. Effects of copper oxide nanomaterials (CuONMs) are life stage dependent-full life cycle in Enchytraeus crypticus. Environ. Pollut. 224, 117-124. DOI:10.1016/j.envpol.2017.01.067

Bis, Z., Kobyłecki, R., Ścisłowska, M., Zarzycki, R., 2018. Biochar – Potential tool to combat climate change and drought. Ecohydrology & Hydrobiology 18, 441-453. DOI:10.1016/j.ecohyd.2018.11.005

11. Boguta, P., D'Orazio, V., Sokołowska, Z., Senesi, N., 2016. Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs. J. Geochem. Explor. 168, 119–126. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.06.004

12. Boguta, P., Sokołowska, Z., 2013. Influence of copper(II) ions on stability of dissolved humic acids: coagulation studies. Acta Agrophys. 20, 253–267.

 Bonelli, P.R., Buonomo, E.L., Cukierman, A.L., 2007. Pyrolysis of sugarcane bagasse and co-pyrolysis with an argentinean subbituminous coal. Energy Sour. Part A 29. 731–740. DOI:10.1080/00908310500281247

14. Bourke, J., Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T., Antal, M.J., 2007. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5954–5967. DOI:10.1021/ie070415u

15. Břendováa, K., Tlustoša, P., Szákováa, J., Jan Habarta, J., 2012. Biochar properties from different materials of plant origin. Eur. Chem. Bull.1, 535-539. DOI:10.17628/ecb.2012.1.535-539

16. Cárdenas-Aguiar, E., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A., 2017. The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil. Int. Biodeterior Biodegrad. 124, 223-232. DOI:10.1016/j.ibiod.2017.05.014

17. Cely, P., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A., 2015. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. J. Anal. Appl. Pyrol. 111, 173-182. DOI:10.1016/j.jaap.2014.11.014

18. Cheah, S., Jablonski, W.S., Olstad, J.L., Carpenter, D.L., Barthelemy, K.D., Robichaud, D.J., Andrews, J.C., Black, S.K., Oddo, M.D., Westover, T.L., 2016. Effects of thermal pretreatment and catalyst on biomass gasification efficiency and syngas composition. Green Chem. 18, 6291-6304. DOI:10.1039/C6GC01661H

19. Chen, B., Chen, Z., 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. Chemosphere 76, 127–133. DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.02.004
20. Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L., 2015. Influence of pyrolysis temperature on characteristic and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. Bioresour. Technol. 164, 47–54. DOI:10.1016/j.biortech.2014.04.048

21. Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. Bioresour. Technol. 102, 8877–8884. DOI:10.1016/j.biortech.2011.06.078

22. Cheng, S., Chen, T., Xu, W., Huang, J., Jiang, S., Yan, B., 2020. Application research of biochar for the remediation of soil heavy metals contamination: a review. Molecules 25(14), 3167. DOI:10.3390/molecules25143167

23. Cheung, W., Szeto, Y., McKay, G., 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. Bioresour Technol. 98, 2897–2904. DOI:10.1016/j.biortech.2006.09.045.

24. Chotzen, R.A., Polubesova ,T., Chefetz, B., Mishael, Y.G., 2017. Adsorption of soil-derived humic acid by seven clay minerals: a systematic study. Clay Miner. 64, 628–638. DOI:10.1346/CCMN.2016.064027

25. Conen, F., Yakutin, M.V., Sambuu, A.D., 2003. Potential for detecting changes in soil organic carbon concentration resulting from climatechange. Global Change Biol. 9, 1515–1520. DOI:10.1046/j.1365-2486.2003.00689.x

26. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., Morin-Crini, N., 2019. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters 17, 195-213. DOI:10.1007/s10311-018-0786-8

27. Cybulak, M., Sokołowska, Z., Boguta, P., Tomczyk, A., 2019. Influence of pH and grain size on physicochemical properties of biochar and released humic substances, Fuel 240, 334-338. DOI:10.1016/j.fuel.2018.12.003

28. Dąbrowski, A., 2001. Adsorption – from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science 93, 135-224. DOI:10.1016/S0001-8686(00)00082-8

29. Deal, C., Brewer, C. E., Brown, R.C., Okure, M.A., Amoding, A., 2012. Comparison of Kiln-Derived and Gasifier-Derived Biochars as Soil Amendments in the Humid Tropics. Biomass Bioenerg. 37, 161-168. DOI:10.1016/j.biombioe.2011.12.017 30. Demirbas, A., 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. J. Anal. Appl. Pyrol. 72, 243-248. DOI:10.1016/j.jaap.2004.07.003

31. Dieguez-Alonso, A., Funke, A., Anca-Couce, A., Rombolà, A.G., Ojeda, G., Bachmann, J., Behrendt, F., 2018. Towards Biochar and Hydrochar Engineering— Influence of Process Conditions on Surface Physical and Chemical Properties, Thermal Stability, Nutrient Availability, Toxicity and Wettability. Energies 11, 496. DOI:10.3390/en11030496

32. Ding, W., Dong, X., Ime, I.M., Gao, B., Ma, L.Q., 2014. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. Chemosphere 105, 68-74. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.12.042

33. Domingues, R.R., Trugilho, P.F., Silva, C.A., de Melo, I.C.N.A., Melo, L.C.A., Magriotis, Z.M., Sánchez-Monedero, M.A., 2017. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. PLoS ONE 12: e0176884. DOI:10.1371/journal.pone.0176884

34. Duwiejuah, A. B., Abubakari, A. H., Quainoo, A. K., Amadu, Y., 2020. Review of Biochar Properties and Remediation of Metal Pollution of Water and Soil. Journal of Health & Pollution 10 (27), 200902. DOI:10.5696/2156-9614-10.27.200902

35. Dz.U. z 2016 r. poz. 672, 831, 903 i 1250.

36. Eckelman, M.J., Graedel, T., 2007. Silver emissions and their environmental impacts: a multilevel assessment. Environ. Sci. Technol. 41, 6283–6289. DOI:10.1021/es062970d

37. El-Gamal, E., Saleh, M., Elsokkary, I., Rashad, M., Abd El-Latif, M.M., 2017. Comparison between Properties of Biochar Produced by Traditional and Controlled Pyrolysis. Alex. Sci. Exch. J. 38, 413–424. DOI:10.21608/ASEJAIQJSAE.2017.3720

38. Esmaeilzadeh, J., Ahangar, A. G., 2014. Influence of soil organic matter content on soil physical, chemical and biological properties. International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences 4(4), 244-252. DOI:10.1080/03650340.2012.697999

39. FAO, 2011. The state of the world's land and water resources for food and agriculture – managing systems at risk. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome and Earthscan, London.

40. Fdez-Sanromán, A., Pazos, M., Rosales, E., Sanromán M. A., 2020. Unravelling the Environmental Application of Biochar as Low-Cost Biosorbent: A Review. Appl. Sci. 10, 7810. DOI:10.3390/app10217810

41. Fidel, R. B., Laird, D. A., Thompson, M. L., Lawrinenko, M., 2017. Characterization and quantification of biochar alkalinity. Chemosphere 167, 367-373. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.09.151

42. Fryda, L., Visser, R., 2015. Biochar for Soil Improvement: Evaluation of Biochar from Gasification and Slow Pyrolysis. Agriculture 5, 1076-1115. DOI:10.3390/agriculture5041076

43. Gezahegn, S., Sain, M., Thomas, S.C., 2019. Variation in Feedstock Wood Chemistry Strongly Influences Biochar Liming Potential. Soil Systems 3(2), 26. DOI:10.3390/soilsystems3020026

44. Ghani, W.A.W.A.K., Mohd, A., de Silva, G., Bachmann, R.T., Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U., Al-Muhtaseb, A.H., 2013. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. Ind. Crop. Prod. 44, 18–24. DOI:10.1016/j.indcrop.2012.10.017

45. Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., 2002. Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal: a Review. Biology and Fertility of Soils 35, 219-230. DOI:10.1007/s00374-002-0466-4

46. Goździewicz-Biechońska, J., 2018. Przeciwdziałanie degradacji ziemi i gleby jako globalne wyzwanie dla prawa. Przegląd Prawa Rolnego 1 (22), 41-57. DOI:10.14746/ppr.2018.22.1.3

47. Hernandez-Mena, L.E., Pecora, A.A.B., Beraldo, A.L., 2014. Slow Pyrolysis of Bamboo Biomass: Analysis of Biochar Properties. The Italian Association of Chemical Engineering 37, 115-120. DOI:10.3303/CET1437020

48. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second-order model for sorption process. Process Biochemistry 34, 451-465. DOI:10.1016/S0032-9592(98)00112-5

49. Ho, Y-S., Huan, C.T., Huang, H.W., 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochemistry 37, 1421-1430. DOI:10.1016/S0032-9592(02)00036-5

50. Hoffmann, K., Huculak-Mączka, M., Popławski, D., 2012. Assessment of efficiency of humic acids extraction process using different fineness of lignite. Ecol. Chem. Eng. A 19(9), 1107-1113. DOI:10.2428/ecea.2012.19(09)106

51. Huang, H., Yuan, X., Wu, G., 2017. Liquefaction of biomass for bio-oil products.
In: Waste Biomass Management - A Holistic Approach. L. Singh, V.C. Kalia (eds.),
Springer Inter. Publish., 231-250. DOI:10.1007/978-3-319-49595-8_11

52. IBI, 2015. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar: that is used in soil [WWW document] URL, http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf

53. Ippolito, J.A., Cui, L., Kammann, K., Wrage-Mönning, Estavillo, J.M., Fuertes-Mendizabal, T., Luz Cayuela, M., Sigua, G., Nonak, J., Spokas, K., Borchard, N., 2020. Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. Biochar 2, 421-438. DOI:10.1007/s42773-020-00067-x

54. Jafri, N., Wong, W.Y., Doshi, Y., Yoon, L.W., Cheah, K.H., 2018. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. Process Saf. Environ. 118, 152-166. DOI:10.1016/j.psep.2018.06.036

55. Jaroniec, M., 1983. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Advances in Colloid and Interface Science 18, 149-225. DOI:10.1016/0001-8686(83)87002-X

56. Jaroniec, M., Bräuer, P., 1986. Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. Surf. Sci. Rep. 6, 65–117. DOI:10.1016/0167-5729(86)90004-X

57. Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M.A., Sonoki, T., 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. Biogeosciences 11, 6613-6621. DOI:10.5194/bg-11-6613-2014

58. Jo, H.J., Choi, J.W., Lee, S.H., Hong, S.W., 2012. Acute toxicity of Ag and CuO nanoparticle suspensions against Daphnia magna: The importance of their dissolved fraction varying with preparation methods. J. Hazard. Mater. 227-228, 301-308. DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.05.066

59. Józefaciuk, G., 2002. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. Clay and Clay minerals 50 (5), 647-656. DOI:10.1346/000986002320679378

60. Józefaciuk, G., 2009. Effect of the size of aggregates on pore characteristics of minerals measured by mercury intrusion and water—Vapor desorption techniques. Clays Clay Miner. 57, 587–602. DOI:10.1346/CCMN.2009.0570507

 Kabata-Pendias, A., 2010. Trace Elements in Soil and Plants, Fourth Edition. CRC Press, London. DOI:10.1201/b10158-25

76

62. Kacprzak, A., Kobyłecki, R., Bis, Z. 2011. Clean energy from a carbon fuel cell. Arch. Thermodyn. 32 (3), 145-157. DOI:10.2478/v10173-011-0019-z

63. Kacprzak, A., Kobyłecki, R., Bis, Z., 2013. Influence of temperature and composition of NaOH-KOH and NaOH-LiOH electrolytes on the performance of a direct carbon fuel cell. J. Power Sour. 239, 409-414. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.03.159

64. Katyal, S., Thambimuthu, K., Valix, M., 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. Renew. Energy 28, 713–725. DOI:10.1016/S0960-1481(02)00112-X

65. Kavitha, B., Reddy, P.V.L., Kim, B., Lee, S.S., Pandey, S.K., Kim, K.H., 2018. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: a review. Journal of Environmental Management 227, 146-154. DOI:10.1016/j.jenvman.2018.08.082

66. Kawamoto, H.M.M., Saka, S., 2003. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. J. Wood. Sci. 49, 469–473. DOI:10.1007/s10086-002-0487-5

67. Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010. Dynamic molecular structure of plant derived black carbon (biochar). Environ. Sci. Technol. 44, 1247–1253. DOI:10.1021/es9031419

68. Khare, P., Dilshad, U., Rout, P.K., Yadav, V., Jain, S., 2107. Plant refuses driven biochar: Application as metal adsorbent from acidic solutions. Arabian Journal of Chemistry 10, S3054-S3063. DOI:10.1016/j.arabjc.2013.11.047

69. Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninge, M., Gerzabek, M.H., Soja, G., 2012. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. J. Environ. Qual. 41, 990–1000. DOI:10.2134/jeq2011.0070

70. Kobya, M., Demirbas, E., Sentruk, E., Ince, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. Bioresour. Technol. 96, 1518–1521. DOI:10.1016/j.biortech.2004.12.005

71. Kobyłecki, R., Ścisłowska, M., Bis, Z., 2013. Carbonization of biomass – an efficient tool to decrease the emission of CO2. Arch. Thermodyn. 34 (3), 185-195. DOI:10.2478/aoter-2013-0024

72. Kobyłecki, R.; Bis, Z., 2016. Autotermiczna termoliza jako efektywna technologia produkcji czystych i wysokoenergetycznych paliw. Arch. Spalania 6 (1-4), 114-119.

73. Kołodyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J.J., Kwapiński, W., Hayes, M.H.B., Hubicki, Z., 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. Chem. Eng. J. 197, 295-305. DOI:10.1016/j.cej.2012.05.025

74. Krull, E. S., Skjemstad, J. O., Baldock, J. A., 2004. Functions of soil organic matter and the effect on soil properties. GRDC Project No CSO 00029, Canberra, Australia: Cooperative Research Centre for Greenhouse Accounting, 129.

75. Krzyżewska, I., Kyzioł-Komosińska, J., Rosik-Dulewska, C., Czupioł, J., Antoszczyszyn-Szpicka, P., 2016. Inorganic nanomaterials in the aquatic environment: behavior, toxicity, and interaction with environmental elements. Arch. Environ. Prot. 42, 87-101. DOI:10.1515/aep-2016-0011

76. Lagergren, S., 1907. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.Zeitschr f Chem und Ind der Kolloide 2, 15. DOI:10.1007/BF01501332

77. Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society 38, 2221-2295. DOI:10.1021/ja02268a002

78. Lee, J.W., Kidder, M., Evans, B.R., Paik, S., Buchanan, A. C., Garten, C.T., Brown, R.C., 2010. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. Environ. Sci. Technol. 44, 7970-7974. DOI:10.1021/es101337x

79. Lee, X.J., Lee, L.Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Ng, H.K., 2017. Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. Bioresour. Technol. 236, 155-163. DOI:10.1016/j.biortech.2017.03.105

80. Lee, Y., Park, J., Gang, K.S., Ryu, C., Yang, W., Jung, J-H., Hyun, S., 2013a. Production and Characterization of Biochar from Various Biomass Materials by Slow Pyrolysis. Technical Bulletin Journal – Food and Fertilizer Technology Center 197, 1-11.

Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y-K., Jung, J., Hyun, S.,
 2013b. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow
 pyrolysis at 500°C. Bioresource Technol. 148, 196–201.
 DOI:10.1016/j.biortech.2013.08.135

 Lehmann, J., Rilig, M.C., Thies, J., Maseillo, C.A, Hockaday, W.C., Crowley, D.,
 2011. Biochar effects on soil biota- a review. Soil Biology and Biochemistry 43, 1812-1836. DOI:10.1016/j.soilbio.2011.04.022

83. Lewandowski, W., Radziemska, M., Ryms, E., Ostrowski, P., 2010. Nowoczesne metody termochemicznej konwersji biomasy w paliwa gazowe, ciekłe i stałe. Proceedings of ECOpole 4 (2), 453-457.

84. Li, X., Shen, Q., Zhang, D., Mei, X., Ran, W., Xu, Y., Yu, G., Motta, A., 2013. Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by twodimensional ¹³C NMR correlation spectroscopy. PLoS ONE 8(6), e65949. DOI:10.1371/journal.pone.0065949

85. Li, Y., Jiang, S., Wang, T., Lin, Y., Mao, H., 2018. Research on biochar avi a comprehensive scientometric approach. RSC. Adv., 8, 28700-28709. DOI:10.1039/C8RA05689G

86. Liu, Z., Zhang, F-S., Wu, J., 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. Fuel 89, 510–514. DOI:10.1016/j.fuel.2009.08.042

87. Lombi, E., Donner, E., Scheckel, K.G., Sekine, R., Lorenz, C., Von Goetz, N., Nowack, B., 2014. Silver speciation and release in commercial antimicrobial textiles asinfluenced by washing. Chemosphere 111, 352–358. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.03.116

88. Lu, S., Zong, Y., 2018. Pore structure and environmental serves of biochars derived from different feedstocks and pyrolysis conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 25(30), 30401-30409. DOI:10.1007/s11356-018-3018-7

89. Malińska, K., 2012. Biowęgiel odpowiedzią na aktualne problem ochrony środowiska. Inżynieria i ochrona środowiska 15, 387-403.

 Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2016. Chapter 4: Characterization of Activated Carbon. In Activated Carbon; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, pp. 143– 242.

91. Meyer, S., Genesio, L., Vogel, I., Schmidt, H-P., Soja, G., Someus, E., Shackley, S., Verheijen, F. G. A., Glaser, B., 2017. Biochar standardization and legislation harmonization. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management 25, 175-191. DOI:10.3846/16486897.2016.1254640

92. Mia, S., Singh, B., Dijkstra, F.A., 2017. Aged biochar affects gross nitrogen mineralization and recovery; A 15N study in two contrasting soils. Glob. Chang. Biol. Bioenergy 9, 1196–1206. DOI:10.1111/gcbb.12430

93. Mohan, D., Jr., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. J. Colloid Interface Sci. 310, 57–73. DOI:10.1016/j.jcis.2007.01.020

94. Mohan, D., Pitman, Jr C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy Fuels 20, 848-889. DOI:10.1021/ef0502397

95. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent- a critical review. Bioresour. Technol. 160, 191-202. DOI:10.1016/j.biortech.2014.01.120

96. Muhammad, N., Hussain, M., Ullah, W., Than, T.A., Ali, S., Akbar, A., Aziz, R., Rafig, M., Bachman, R.T., Al-Wabel, M.I., Rizwan, M., 2018. Biochar for sustainable soil and environment: a comprehensive review. Arab. J. Geosci. 11, 1-14. DOI:10.1007/s12517-018-4074-5

97. Mukome, F.N.D., Zhang, X., Lucas, C.R.S., Six, J., Parikh, S.J., 2013. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. J. Agric. Food. Chem. 61, 2196–2204. DOI:10.1021/jf3049142

98. Nartey, O.D., Zhao, B., 2014. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview. Advances in Materials Science and Engineering, 715398. DOI:10.1155/2014/715398

99. Nessner Kavamura, V., Esposito, E., 2010. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. Biotechnol. Adv. 28, 61–69. DOI:10.1016/j.biotechadv.2009.09.002

100. Novak, J., Busscher, W., Laird, D., Ahmenda, M., Watts, D., Niandou, M. 2009b.
Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. Soil
Science 174 (2), 105 – 112. DOI:10.1097/SS.0b013e3181981d9a

101. Novak, J.M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J.W., Steiner, C., Das, K.C., Ahmenda, M., Rehrah, D., Watts, D.W., Busscher, W.J., Schomberg, H., 2009a. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on loamy sand. Ann. Environ. Sci. 3, 195 – 206.

102. Novotny, E.H., de Freitas, Maia, C.M.B, de Melo Carvalho, M.T., Madari, B.E.,
2015. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. The Revista
Brasileira de Ciência do Solo 39, 321-344. DOI:10.1590/01000683rbcs20140818

103. Nowicki, L., Siuta, D., Markowski, M., 2020. Pyrolysis of Rapeseed Oil PressCake and Steam Gasification of Solid Residues. Energies 13, 4472.DOI:10.3390/en13174472

104. Obalum, S. E., Chibuike, G. U., Peth, S., Ouyang, Y., 2017. Soil organic matter as sole indicator of soil degradation. Environmental monitoring and assessment 189 (4), 176. DOI:10.1007/s10661-017-5881-y

105. Omondi, M.O., Xia, X., Nahayo, A., Liu, X., Karai, P.K., Pan, G., 2016. Quantification of biochar effect on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. Geoderma 274, 28-34. DOI:10.1016/j.geoderma.2016.03.029

106. Palansooriya, K.N., Ok, Y.S., Awad, Y.M., Lee, S.S, Sung, J.K, Koutsospyros,
A., Moon, D.H., 2019. Impacts of biochar application on upland agriculture: a review.
Journal of Environmental Management 234, 52-64.
DOI:10.1016/j.jenvman.2018.12.085

107. Panwar, N.L., Pawar, A., Salvi, B.L., 2019. Comprehensive review on production and utilization of biochar. SN Appl. Sci. 1, 168. DOI:10.1007/s42452-019-0172-6

108. Petersen, L.W., Moldrup, P., Jacobsen, O.H., Rolston, D.E., 1996. Relation between specific surface area and soil physical and chemical properties. Soil Science 161, 9-21. DOI:10.1097/00010694-199601000-00003

109. PN-R-04032, 1998. Soils and mineral materials. Soil sampling and granulometric analysis. Polish Committee for Standarization, Warsaw.

110. PN-Z-19010-1, 1997. Soil Quality. Determination of the specific surface area of soils by water sorption (BET) Warsaw.

111. Pourret, O., Houben, D., 2018, Characterization of metal binding sites onto biochar using rare earth elements as a fingerprint. Heliyon 4(2), e00543. DOI:10.1016/j.heliyon.2018.e00543

112. Prasad, M., Chrysargyris, A., McDaniel, N., Kavanagh, A., Gruda, N.S., Tzortzakis, N., 2020. Plant nutrient availability and pH of biochars and their fractions, with the possible use as a component in a growing media. Agronomy 10, 10. DOI:10.3390/agronomy10010010

113. Rafiq, M.K., Bachmann, R.T., Rafiq, M.T., Shang, Z., Joseph, S., Long, R., 2016. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (Zea mays L) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. PLoS ONE 11:e0156894. DOI:10.1371/journal.pone.0156894

114. Raveendran, K., Ganesh, A., 1998. Adsorption characteristic and poredevelopment of biomass pyrolysis char. Fuel 77, 769–81. DOI:10.1016/S0016-2361(97)00246-9

115. Ritchie, A.G., 1977. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. J. Chem. Soc. 73, 1650–1653. DOI:10.1039/F19777301650

116. Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., Prins, W., 2012. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. Glob. Chang. Biol. Bioenergy 5, 104–115. DOI:10.1111/gcbb.12018

117. Saletnik, B., Zaguła, G., Bajcar, M., Tarapatsky, M., Bobula, G., Puchalski, Cz.,
2019. Biochar as a multifunctional component of the environment - a review. Applied
Sci. 9, 1139. DOI:10.3390/app9061139

118. Samarajeewa, A.D., Velicogna, J.R., Princz, J.I, Subasinghe, R.M., Scroggins, R.P., 2016. Effect of silver Nano-particles on soil microbial growth, activity and community diversity in a sandy loam soil. Environ. Pollut. 220, 504-513. DOI:10.1016/j.envpol.2016.09.094

119. Sapek, A., Sapek, B., 2006. Mineralizacja związków azotu w glebie łąki nawożonej różnymi dawkami azotu i nawadnianej deszczowniano. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 513, 355–364.

120. Sarkar, D.K., 2015. Fuels and Combustion. In Thermal Power Plant: Design and Operation. 1st ed.; Elservier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, pp. 91–137.

121. Schlich, K., Beule, L., Hund-Rinke, K., 2016. Single versus repeated applications of CuO and Ag nanomaterials and their effect on soil microflora. Environ. Pollut. 215, 322-330. DOI:10.1016/j.envpol.2016.05.028

122. Schönherr, J., Buchheim, J.R., Sholz, P., Adelhelm, P., 2018. Boehm titration revisited (Part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials. Carbon 4, 21. DOI:10.3390/c4020021

123. Shannon, R. D., Prewitt, C. T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B25, 925–946. DOI:10.1107/S0567740869003220 124. Shariff, A., Aziz, N.S.M., Saleh, N.M., Ruzali, N.S.I., 2016. The Effect of Feedstock Type and Slow Pyrolysis Temperature on Biochar Yield from Coconut Wastes. International Scholarly and Scientific Research & Innovation 10, 1410-1414. DOI:10.5281/zenodo.1127426

125. Sigmund, G., Huber, D., Bucheli, T. D., Baumann, M., Borth, N., Guebitz, G. M.,
Hofmann, T., 2017. Cytotoxicity of biochar: a workplace safety concern?.
Environmental Science & Technology Letters 4, 362-366.
DOI:10.1021/acs.estlett.7b00267

126. Sips, R., 1950. On the structure of a Catalyst Surface. J. Chemical. Phys. 18, 1024-1026. DOI:10.1063/1.1746922

127. Sokołowska, Z., 2011. Surface area of soils and plants. In Gliński, J., Horabik, J., Lipiec, J. (eds), Encyclopedia of Agrophysics. Springer Science& Business Media, pp. 839-844.

128. Sokołowska, Z., Szewczuk-Karpisz, K., Turski, M., Tomczyk, A., Cybulak, M., Skic, K., 2020. Effect of Wood Waste and Sunflower Husk Biochar on Tensile Strength and Porosity of Dystric Cambisol Artificial Aggregates. Agronomy 10, 244. DOI:10.3390/agronomy10020244

129. Sotiriou, G.A., Pratsinis, S.E., 2010. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. Environ. Sci. Technol. 44, 5649-5654. DOI:10.1021/es101072s

130. Spokas, K.A., Cantrell, K.B., Novak, J.M., Archer, D.W., Ippolito, J.A., Collins,
H.P., Boateng, A.A., Lima, I.M., Lamb, M.C., McAloon, A.J., Lentz, R.D., Nichols,
K.A., 2012. Biochar: a synthesis of its agronomic impact beyond carbon sequestration.
J. Environ. Qual. 41, 973–989. DOI:10.2134/jeq2011.0069

131. Stensberg, M.C., Wei, Q., McLamore, E.S., Porterfield, D.M., Wei, A., Sepulveda, M.S., 2012. Toxicological studies on silver nanoparticles: challenges, opportunities in assessment, monitoring and imaging. Nanomedicine (Lond) 6, 879-898. DOI:10.2217/nnm.11.78

132. Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., Yang, L., 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. Chem. Eng. J. 240, 574–578. DOI:10.1016/j.cej.2013.10.081

133. Syberg, K., Hansen, S.F., 2016. Environmental risk assessment of chemicals and nanomaterial-The best foundation for regulatory decision-making. Sci. Total Environ. 541, 784-794. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.09.112

134. Tag, A.T., Duman, G., Ucar, S., Yanik, J., 2016. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. J. Anal. Appl. Pyrol. 120, 200–206. DOI:10.1016/j.jaap.2016.05.006

135. Thomas, E., Borchard, N., Sarmiento, C., Atkinson, R., Ladd, B., 2020. Key factors determining biochar sorption capacity for metal contaminants: a literature synthesis. Biochar 2, 151–163. DOI:10.1007/s42773-020-00053-3

136. Tisserant, A., Cherubini, F., 2019. Potential, limitations, co-benefis, and trade-offs of biochar applications to soils for climate change mitigation. Land 8, 1-34. DOI:10.3390/land8120179

137. Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P., 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 19 (1), 191-215. DOI:10.1007/s11157-020-09523-3

138. Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. Renew. Sust. Energ. Rev. 55, 467–481. DOI:10.1016/j.rser.2015.10.122

139. Uchimiya, M., Pignatello, J.J., White, J.C., Hu, S.-L., Ferreira, P.J., 2017. Surface interactions between gold nanoparticles and biochar. Sci. Rep. 7, 5027. DOI:10.1038/s41598-017-03916-1

140. Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Klasson, K.T., Fortier, C.A., Lima, I.M., 2011. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. J. Agric. Food Chem. 59, 2501-2510. DOI:10.1021/jf104206c

141. Van Krevelen D., 1950. Graphical statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. Fuel 29, 269.

142. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2009. Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149. DOI: 10.2788/472

143. Vijayaraghavan, K., 2019. Recent advancements in biochar preparation, feedstocks, modification, characterization and future applications. Environmental Technology Reviews 8, 47-64. DOI:10.1080/21622515.2019.1631393

144. Vijayaraghavan, K., 2020. The importance of mineral ingrediens in biochar production, properties and applications. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1-27. DOI:10.1080/10643389.2020.1716654

145. Wang, D., Jiang, P., Zhag, H., Yuan, W., 2020. Biochar production and applications in agro and foresty systems: a review. Science of the Total Environment 723, 137775. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.137775

146. Wang, Y., Wang, H-S., Tang, C-S., Gu, K., Shi, B., 2019. Remediation of heavymetal-contaminated soils by biochar: a review. Environmental Geotechnics 40, 1-14. DOI:10.1016/j.envpol.2019.05.151

147. Waqas, M., Aburiazaiza, A.S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M.A., Nizami, A.S., 2018. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. Journal of Cleaner Production 188, 477-488. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.04.017

148. Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption. Proceedings of 1st International Conference on Water Pollution Symposium 2, Pergamon Press, Oxford, 231-266.

149. Wiedemeier, D.B., Abiven, S., Hockaday, W.C., Keiluweit, M., Kleber, M., Masiello, C.A., McBeath, A. V., Nico, P.S., Pyle, L.A., Schneider, M.P.W., Smernik, R.J., Wiesenberg, G.L.B., Schmidt, M.W.I., 2015. Aromaticity and degree of aromatic condensation of char. Org.Geochem. 78, 135–143. DOI:10.1016/j.orggeochem.2014.10.002

150. Wystalska, K., Malińska, K., Włodarczyk, R., Chajczyk, O., 2018. Effects of pyrolysis parameters on the field and properties of biochor from pelletized sunflower husk. E35 Web of Conferences 44, 00197. DOI:10.1051/e3sconf/20184400197

151. Xie, T., Reddy, K.R, Wang, C., Yargicoglu, E., Spokas, K., 2015. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 45, 939–969. DOI:10.1080/10643389.2014.924180

152. Yang, X., Zhang, S., Ju, M., Liu, L., 2019. Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation. App. Sci. 9, 1-25. DOI:10.3390/app9071365

153. Yao, Y., Gao, B., Wu, F., Zhang, C., Yang, L., 2015. Engineered biochar from biofuel residue: characterization and its silver removal potential. ACS Applied Materials & Interfaces 7(19):10634-10640. DOI:10.1021/acsami.5b03131

154. Yu, H., Zhang, Z., Li, Z., Chen, D., 2014. Characteristic of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. Fuel 118, 25-256. DOI:10.1016/j.fuel.2013.10.080

155. Yuan, P. Wang, J., Pan, Y., Shen, B., Wu, C., 2019. Review of biochar for the management of contaminated soil: Preparation, application and prospect. Science of the Total Environment 659, 473-490. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.12.400

156. Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., Liu, L., 2019. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. Energy 171, 581-589. DOI:10.1016/j.energy.2019.01.035

157. Zhao, S-X., Na, T., Wang, X-D., 2017. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. Energies 10, 1293. DOI:10.3390/en10091293

158. Zhou, D., Liu, D., Gao, F., Li, M., Luo, X., 2017. Effects of biochar-derived sewage sludges on heavy metal adsorption and immobilization in soils. Int. J. Enivron. Res. Public Health 14, 681. DOI:10.3390/ijerph14070681

159. Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2014. Biochar-supported zerovalent iron reclaims silver from aqueous solution to form antimicrobial nanocomposite. Chemosphere 117, 801-805. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.10.057

160. Zhu, X., Zhu, L., Chen, Y., Tian, S., 2009. Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to Daphnia magna. J. Nanoparticle. Res. 11, 67-75. DOI:10.1007/s11051-008-9426-8

161. Zielińska, A., Skwarek, E., Zaleska, A., Gazda, M., Hupka, J., 2009. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. Proc. Chem. 1, 1560–1566. DOI:10.1016/j.proche.2009.11.004

7. Teksty publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej