

GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICICTWA –
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY
W KATOWICACH

ROZPRAWA DOKTORSKA

**ZASTOSOWANIE PROCESÓW
ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA W ŚWIETLE
WIDZIALNYM DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
ZAWIERAJĄCYCH MIKROZANIECZYSZCZENIA**

mgr inż. Piotr Zawadzki

Promotor:
prof. dr hab. Adam Smoliński
Promotor pomocniczy:
dr inż. Beata Kończak

Katowice, listopad 2023

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania moim promotorom Panu prof. dr hab. Adamowi Smolińskiemu oraz Pani dr inż. Beacie Kończak za poświęcony czas i wszechstronną pomoc udzielaną mi podczas realizacji i redagowania niniejszej pracy.

Spis treści

1	WYKAZ PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	10
2	WPROWADZENIE	12
3	CEL PRACY I KONCEPCJA BADAŃ	20
3.1	CEL NAUKOWY PRACY Z UZASADNIENIEM PODJĘTEJ TEMATYKI BADAWCZEJ.....	20
3.2	ELEMENTY NOWOŚCI PODJĘTEJ TEMATYKI BADAWCZEJ.....	23
3.3	CEL UTYLITARNY PRACY	24
3.4	PROBLEM BADAWCZY	24
3.5	HIPOTEZA BADAWCZA	24
3.6	PLAN BADAŃ	24
4	MATERIAŁY I METODY BADAWCZE	25
4.1	STANOWISKO BADAWCZE	25
4.2	METODY I PROCEDURY BADAWCZE	27
4.3	ZMIENNE I WSKAŹNIKI	31
5	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	32
5.1	DEKOLORYZACJA BŁĘKITU METYLENOWEGO RODNIKAMI SIARCZANOWYMI W OBECNOŚCI GLUKOZY I SACHAROZY .	32
5.2	FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD CHLORFENWINFOSU NA FOTOKATALIZATORACH MODYFIKOWANYCH KWASEM BURSZTYNOWYM I PIROGRONOWYM	33
5.3	WSPOMAGANIE DEKOLORYZACJI RODAMINY B ZA POMOCĄ ULTRADŹWIĘKÓW I ŚWIATŁA WIDZIALNEGO	36
5.4	ZAAWANSOWANY ROZKŁAD CHLORFENWINFOSU Z RZECZYWISTYCH PRÓBEK ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH	39
5.5	ZASTOSOWANIE PROMOTORÓW ORGANICZNYCH W ZAAWANSOWANYCH PROCESACH UTLENIANIA PROWADZONYCH W ŚWIETLE WIDZIALNYM – PRZEGLĄD LITERATUROWY	42
5.6	JEDNOCZESNA DEKOLORYZACJA BŁĘKITU METYLENOWEGO I RODAMINY B	43
5.7	ZASTOSOWANIE WODY ODZYSKANEJ ZE ŚCIEKÓW W PROCESIE ELEKTROLIZY.....	45
6	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	49
7	LITERATURA.....	51
8	SPIS RYSUNKÓW	73
9	ZAŁĄCZNIKI	74

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW

A	Absorbancja
ADMI	A amerykański Instytut Producentów Barwników (ang. <i>American Dye Manufacturers Institute</i>) – skala kolorów stosowana do pomiaru koloru ścieków
AOPs	Procesy zaawansowanego utleniania (ang. <i>Advanced Oxidation Processes</i>)
ASTM	A amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów (ang. <i>American Society for Testing and Materials</i>)
BZT5	Pięciodobowe Zapotrzebowanie na Tlen
CB	Pasmo przewodnictwa (ang. <i>Conduction Band</i>)
ChZT	Chemiczne Zapotrzebowanie na Tlen
CFVP	Chlorfenwinfos (ang. <i>Chlorfenvinphos</i>)
EC50	Stężenie powodujące niekorzystny efekt u połowy organizmów (ang. <i>Effect Concentration</i>)
EMCDDA	Europejskie Centrum Monitorowania Narkotyków i Narkomanii
E ⁰	Potencjał utleniający
IUPAC	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
k	Stała szybkości reakcji
K _{ow}	Współczynnik podziału oktanol/woda
LD50	Średnia dawka powodująca śmierć połowy organizmów (ang. <i>Lethal Dose</i>)
MB	Błękit Metylenowy (ang. <i>Methylene Blue</i>)
•OH	Rodnik hydroksylowy
ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych
SPS	Nadsiarczanu sodu (ang. <i>Sodium Persulfate</i>)
PS	Nadsiarczan (ang. <i>Persulfate</i>)
RhB	Rodamina B (ang. <i>Rhodamine B</i>)
R ²	Współczynnik determinacji
SEM	Elektronowy mikroskop skaningowy
SO ₄ ⁻	Rodnik siarczanowy
TOC	Całkowity Węgiel Organiczny (ang. <i>Total Organic Carbon</i>)
TiO ₂	Tlenek tytanu (IV)
t/2	Czas połowicznego rozpadu
UNICEF	Fundusz Narodów Zjednoczonych na rzecz Dzieci (ang. <i>United Nations Children's Fund</i>)
VB	Pasmo walencyjne (ang. <i>Valence Band</i>)
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia (ang. <i>World Health Organization</i>)

STRESZCZENIE

Przemysłowa działalność człowieka powoduje, że wraz ze zrzutami oczyszczonych i nieoczyszczonych ścieków, do środowiska emitowane są substancje toksyczne i trudno podatne na rozkład biologiczny. Problem obecności zanieczyszczeń w środowisku pogłębia się także z uwagi na mankamenty klasycznych technik uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Dodatkowo, w wodzie i ściekach stale identyfikowane są nowe grupy zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczenia. Z uwagi na specyficzne właściwości mikrozanieczyszczeń, takie jak toksyczność, oporność na biodegradację oraz charakter kancero- i mutagenny, są one bardzo często słabo eliminowane ze ścieków komunalnych oraz wód powierzchniowych i podziemnych. Do substancji zaliczanych do grupy mikrozanieczyszczeń należą, m.in. barwniki, np. błękit metylenowy i rodamina B oraz pestycydy, np. chlorfenwinfos. Ze względu na zagrożenia dla ludzi oraz wysoką odporność na biodegradację, istnieje konieczność poszukiwania nowych technologii eliminacji barwników i pestycydów ze ścieków. Błękit metylenowy może nasilać objawy astmy, a także powodować skurcze macicy u kobiet w ciąży. Objawami negatywnego oddziaływania rodaminy B są podrażnienia skóry, oczu i układu oddechowego. Chlorfenwinfos oddziałuje negatywnie na obwodowy i ośrodkowy układ nerwowy. W ostatnich latach kluczowe znaczenie odgrywają procesy zaawansowanego utleniania wód i ścieków. Procesy zaawansowanego utleniania umożliwiają zarówno odzysk wody, jak również ich stosowanie ogranicza ryzyko związane z przedostawaniem się mikrozanieczyszczeń do odzyskanej wody. Cechą wspólną procesów zaawansowanego utleniania jest chemiczna reakcja pomiędzy zanieczyszczeniami organicznymi, a rodnikami utleniającymi: hydroksylowymi lub siarczanowymi. Rodniki hydroksylowe i siarczanowe wyróżniają się na tle innych, powszechnie stosowanych utleniaczy, przede wszystkim wysokim potencjałem utleniającym. Najintensywniej badanymi procesami zaawansowanego utleniania jest fotokataliza (reakcje utleniania z wykorzystaniem światła). Szczególnie istotne stają się procesy utleniania oparte na reaktywnych rodnikach siarczanowych (reakcje utleniania z wykorzystaniem nadsiarczanów i mononadtlenosiarczanów). Pomimo licznych zalet, wadą procesów fotokatalitycznych z udziałem, m.in. tlenku tytanu (IV) jest jego aktywacja za pomocą promieniowania o długości fali poniżej 400 nm, dlatego konieczne jest zapewnienie drogich lamp emitujących promieniowanie ultrafioletowe. Uzasadnia to konieczność poszukiwania „zielonych fotokatalizatorów”, czyli półprzewodników, które pod wpływem wprowadzonych modyfikacji absorbują promieniowanie widzialne (długość fali powyżej 400 nm). W celu wygenerowania rodników siarczanowych, prekursor rodników siarczanowych (np. nadsiarczan) wymaga

aktywacji, gdyż nieaktywowany może reagować tylko z niektórymi związkami organicznymi, a wydajność procesu w tym przypadku jest znacznie niższa. Do aktywacji nadsiarczanów stosowane są często kosztowne, energochłonne i skomplikowane metody aktywacji. W celu praktycznego zastosowania procesów zaawansowanego utleniania (fotokataliza, utlenianie rodnikami siarczanowymi) istotna jest modyfikacja sposobów wytwarzania rodników utleniających w taki sposób, aby proces mógł być prowadzony pod wpływem światła widzialnego (Vis). Na podstawie przeglądu literatury stwierdziłem, że istnieje istotna potrzeba rozwoju badań dotyczących zastosowania cukrów oraz kwasów organicznych jako naturalnie dostępnych substancji do aktywacji fotokatalizatorów i utleniaczy, takich jak tlenek tytanu (IV) oraz nadsiarczan sodu. Celem naukowym pracy jest ocena możliwości zastosowania substancji organicznych do aktywacji katalizatorów i utleniaczy do zaawansowanego utleniania mikrozanieczyszczeń. Przedmiotem pracy doktorskiej było zbadanie degradacji barwników: błękitu metylenowego (MB) i rodaminu B (RhB) oraz pestycydu: chlorfenwinfosu (CFVP) w procesach zaawansowanego utleniania prowadzonych w obecności promieniowania widzialnego. W celu zbadania możliwości aktywacji tlenku tytanu (IV) za pomocą światła widzialnego zastosowałem kwasy organiczne: bursztynowy i pirogronowy jako modyfikatorów tlenku tytanu (IV). Do aktywacji nadsiarczanu sodu promieniowaniem widzialnym (Vis) zastosowałem cukry: glukozę i sacharozę. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem, że istnieją substancje organiczne powodujące aktywację tlenku tytanu (IV) i nadsiarczanu sodu pod wpływem światła widzialnego. Zastosowane przeze mnie modyfikacje umożliwiły przesunięcie pasm absorpcji TiO_2 w kierunku promieniowania widzialnego, co potwierdziły badania spektrofotometryczne oraz analiza skaningowej mikroskopii elektronowej. Zastosowanie glukozy i sacharozy umożliwia aktywację nadsiarczanu sodu w świetle widzialnym i wygenerowanie rodników utleniających, co wykazałem na podstawie testu zmiataczy rodników. Przeprowadzone badania pozwoliły mi stwierdzić, że modyfikacja procesów zaawansowanego utleniania umożliwia uzyskać wyższy stopień usunięcia chlorfenwinfosu, błękitu metylenowego i rodaminu B, co stwierdziłem na podstawie analizy stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń oraz parametrów kinetycznych reakcji utleniania. Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników potwierdziłem postawioną hipotezę badawczą, że możliwy jest rozkład mikrozanieczyszczeń w wyniku zaawansowanych procesów utleniania prowadzonych pod wpływem światła widzialnego.

ABSTRACT

Industrial human activity together with discharges of treated and untreated wastewater results in the emission of toxic and difficult-to-biodegrade substances into the environment. The presence of contaminants in the environment is also a growing problem due to the shortcomings of conventional water and wastewater treatment methods. Moreover, new groups of pollutants in water and wastewater, including micropollutants, are constantly being identified in water and wastewater. Due to the specific properties of micropollutants, such as toxicity, resistance to biodegradation, and carcinogenic and mutagenic nature, they are very often poorly eliminated from municipal wastewater, surface water, and groundwater. Substances classified as micropollutants include, among others, dyes, e.g. methylene blue and rhodamine B, and pesticides, e.g. chlorfenvinphos. Due to the risks to humans and the high resistance to biodegradation, there is a need to investigate new technologies to eliminate dyes and pesticides from wastewater. Methylene blue can affect asthma symptoms and also cause uterine contractions in pregnant women. Symptoms of adverse effects of rhodamine B are irritation of the skin, eyes, and respiratory system. Chlorfenvinphos has negative effects on the peripheral and central nervous systems. In recent years, advanced oxidation processes in water and wastewater have played a crucial role. Advanced oxidation processes enable both the recovery of water and their use reduces the risk of micropollutants occurrence in the recovered water. A common feature of advanced oxidation processes is the chemical reaction between organic contaminants and oxidation radicals: hydroxyl or sulphate. Hydroxyl and sulfate radicals, compared to other commonly used oxidants, are characterized by their high oxidizing potential. The most intensively studied advanced oxidation processes are photocatalysis (oxidation reactions using light). Oxidation processes based on reactive sulphate radicals (oxidation reactions using persulphates and mono-oxysulphates) are becoming particularly important. Despite the numerous advantages, a disadvantage of photocatalytic processes involving, among others, titanium (IV) oxide is its activation by radiation at wavelengths below 400 nm, so expensive lamps emitting ultraviolet radiation must be provided. This justifies the need to search for "green photocatalysts" i.e. semiconductors that absorb visible radiation (wavelength above 400 nm) under the influence of applied modifications. To generate sulphate radicals, the sulphate radical precursor (e.g. persulphate) needs to be activated, since, when not activated, it can only react with some organic compounds and the process yield in this case is much lower. Expensive, energy-intensive, and complicated activation methods are often used to activate persulphates. For the practical application of advanced oxidation processes (photocatalysis, sulfate radical oxidation),

it is important to modify the ways of producing oxidizing radicals to enable the process to be carried out under visible light (Vis). Based on the literature review, I found that there is an important need to develop research on the use of sugars and organic acids as naturally available substances for the activation of photocatalysts and oxidants such as titanium (IV) oxide and sodium persulphate. The scientific objective of the dissertation is to evaluate the applicability of organic substances for the activation of catalysts and oxidisers for the advanced oxidation of micropollutants. The subject of this dissertation was to investigate the degradation of the dyes methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) and the pesticide chlorfenvinphos (CFVP) in advanced oxidation processes carried out in the presence of visible radiation. To confirm the activation of titanium (IV) oxide by visible light, I used the organic acids succinic and pyruvic acids as modifiers of titanium (IV) oxide. I used the sugars: glucose and sucrose for the activation of sodium persulphate with visible radiation (Vis). Based on my research, I have shown that there are organic substances that cause the activation of titanium (IV) oxide and sodium persulphate under visible light. The modifications that I applied facilitated shifting the absorption bands of TiO_2 toward visible radiation, which was confirmed by spectrophotometric studies and scanning electron microscopy analysis. The use of glucose and sucrose enables the activation of sodium persulfate under visible light and the generation of oxidative radicals, which I confirmed by the radical scavenger test. The studies carried out allowed me to conclude that the modification of the advanced oxidation processes makes it possible to obtain a higher degree of removal of chlorfenvinphos, methylene blue, and rhodamine B, which I found based on the analysis of the degree of removal of micropollutants and the kinetic parameters of the oxidation reaction. On the basis of the conducted research and the obtained results, I confirmed the research hypothesis that it is possible to degrade micropollutants as a result of advanced oxidation processes carried out under the influence of visible light.

1 Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

Wyniki badań zebrałem w cyklu 9 publikacji, na który składają się następujące prace:

1. **Zawadzki, P.** (2019). Decolorisation of Methylene Blue with Sodium Persulfate Activated with Visible Light in the Presence of Glucose and Sucrose. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 313. (IF = 2,900; MEiN = 70 pkt.).

2. **Zawadzki, P.**, (2020). TiO₂ Modified with Organic Acids for the Decomposition of Chlorfenvinphos under the Influence of Visible Light: Activity, Performance, Adsorption, and Kinetics. *Materials*, 13, 2. (IF = 3,400, MEiN = 140 pkt.).

3. **Zawadzki, P.** (2021a). Comparative studies of Rhodamine B decolorization in the combined process Na₂S₂O₈/visible light/ultrasound. *Desalination and Water Treatment*, 213. (IF = 1,100, MEiN = 100 pkt.).

4. **Zawadzki, P.** (2021b). Elimination of chlorfenvinphos from treated municipal wastewater in advanced oxidation processes. *Przemysł Chemiczny*, 100, 3. (IF = 0,500, MEiN = 100 pkt.).

5. **Zawadzki, P.** (2022a). Evaluation of TiO₂/UV; O₃/UV, and PDS/Vis for improving chlorfenvinphos removal from real municipal treated wastewater effluent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 8. (IF = 3,100, MEiN = 70 pkt.).

6. **Zawadzki, P.** (2022b). Persulfate activation by organic compounds: advancements and challenges. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 100837. (IF = 6,600, MEiN = 100 pkt.).

7. **Zawadzki, P.** (2022c). Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 374. (IF = 2,900; MEiN = 70 pkt.).

8. **Zawadzki, P.** (2023). Persulfates to degrade a mixture of dyes (rhodamine B, methylene blue) in the presence of glucose and visible light. *Desalination and Water Treatment*, 284. (IF = 1,100, MEiN = 100 pkt.).

9. **Zawadzki, P., Kończak, B., Smoliński, A.** (2023). Municipal wastewater reclamation: reclaimed water for hydrogen production by electrolysis—a case study. *Measurement*, 216. (IF = 5,600, MEiN = 200 pkt.).

Informacja o udziale autorów artykułów w prowadzonych badaniach:

- Publikacje od nr 1 do 8: Zawadzki, P. (100%)
- Publikacja nr 9: Zawadzki, P. (80%), Kończak, B. (10%), Smoliński A. (10%),
w tym:

Zawadzki, P.: Opracowanie koncepcji, Opracowanie metodologii, Badania, Opracowanie manuskryptu, Obsługa oprogramowania do modelowania, Przygotowanie danych, Opracowanie wniosków.

Kończak, B.: Opracowanie koncepcji, Opracowanie metodologii, Nadzór nad pisaniem manuskryptu, Sprawdzenie i edycja manuskryptu.

Smoliński, A.: Opracowanie koncepcji, Opracowanie metodologii, Nadzór nad pisaniem manuskryptu, Sprawdzenie i edycja manuskryptu.

Praca została sfinansowana w ramach środków na badania statutowe finansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (wcześniej: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego) przyznane dla Głównego Instytutu Górnictwa – PIB zarejestrowane pod nr:

- 11158029-340 (2019) pn. *„Opracowanie inteligentnych fotokatalizatorów do rozkładu substancji priorytetowych pod wpływem światła widzialnego”*
- 11158020-340 (2020) pn. *„Eliminacja mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków w złożonym procesie zaawansowanego utleniania”*
- 11131041-340 (2021) pn. *„Doczyszczanie ścieków komunalnych i wód na wybrane cele użytkowe ze szczególnym uwzględnieniem substancji priorytetowych i przeprowadzeniem analizy toksyczności”*
- 11131032-340 (2022) pn. *„Odzysk wody ze ścieków komunalnych do parametrów pozwalających na wytwarzanie wodoru w procesie elektrolizy”*

2 Wprowadzenie

Pogłębiający się światowy kryzys wodny skutkuje brakiem wystarczających, naturalnych zasobów wodnych. Z powodu niekorzystnego wpływu klimatu i zwiększonego zapotrzebowania na wodę, dostęp do czystej i bezpiecznej wody jest utrudniony. Według danych UNICEF i WHO, 2,2 mld ludzi nie ma dostępu do wody pitnej w miejscu zamieszkania, a 4,2 mld osób jest pozbawionych odpowiednich warunków sanitarnych [1]. ONZ w swoich przewidywaniach wskazuje, że do roku 2030 świat może doświadczyć blisko 40% ograniczenia dostępności do wody, a do 2050 roku zapotrzebowanie na wodę wzrośnie dwukrotnie i ponad połowa światowej populacji będzie zagrożona jej deficytem [2]. Według prognozy Światowego Instytutu Zasobów [3], do 2040 r. 44 kraje staną w obliczu „wysokiego” lub „niezwykle wysokiego” poziomu niedoboru wody. Prognozuje się, że Polska zagrożona będzie stresem wodnym (sytuacja, w której zasoby wodne są niewystarczające) na poziomie średnim do wysokiego.

Zanieczyszczenie wody substancjami pochodzenia antropogenicznego spowodowane jest przede wszystkim przemysłową działalnością człowieka [4–7]. W wyniku tej działalności, zanieczyszczenia wraz ze zrzutami ścieków oczyszczonych i nieoczyszczonych emitowane są do środowiska. Rezultatem odprowadzania nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków, w szczególności przemysłowych, jest nieustanny wzrost ilości zanieczyszczeń. Efektem tego jest przedostawanie się do wód substancji trudno podatnych na rozkład biologiczny, a częstokroć bardzo toksycznych [8–10]. Trudności wynikają także z eliminacji tych zanieczyszczeń za pomocą klasycznych technik uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, gdyż substancje chemiczne obecne zarówno w wodach jak i ściekach występują w postaci złożonych mieszanin [11,12]. Dodatkowym problemem są stale identyfikowane w wodach i ściekach nowe grupy zanieczyszczeń, jak na przykład: chlorowcowane kwasy metanosulfonowe, mikroplastiki, związki stosowane w filtrach UV i kremach do opalania, środki kontrastowe stosowane w tomografii komputerowej, Identyfikowane są również narkotyki, takie jak kokaina i jej metabolity [13–18]. Najnowszy raport EMCDDA (Europejskie Centrum Monitorowania Narkotyków i Narkomanii) opublikowany w maju 2023 r. wskazuje na występowanie kokainy, amfetaminy, metamfetaminy, ekstazy, ketaminy oraz konopi indyjskich w próbkach ścieków z miejskich oczyszczalni ścieków pochodzących od około 54 mln osób z 21 krajów (104 europejskie miasta) [19].

Na całym świecie występuje problem obecności **mikrozanieczyszczeń**, tj. związków aktywnych biologicznie obecnych w wodzie i ściekach na poziomie od ng/dm^3 do $\mu\text{g/dm}^3$ [20–24]. Emisja mikrozanieczyszczeń do środowiska spowodowana jest przede wszystkim

działalnością przemysłową i związanymi z nią procesami termicznymi i chemicznymi. Bezpośrednim źródłem mikrozanieczyszczeń są koksownie, elektrownie, spalarnie odpadów oraz zakłady chemiczne. Duże znaczenie ma stosowanie nadmiernych ilości pestycydów, substancji farmaceutycznych i antybakteryjnych. Z uwagi na ich specyficzne właściwości, takie jak toksyczność, oporność na biodegradację oraz charakter kancero- i mutagenny, są one bardzo często słabo eliminowane ze ścieków komunalnych oraz wód powierzchniowych i podziemnych [25–27]. Mikrozanieczyszczenia charakteryzują się dużą podatnością do migracji w środowisku, a co się z tym wiąże, ulegają bioakumulacji i przemieszają się w łańcuchu troficznym [28]. Należy również nadmienić, że mikrozanieczyszczenia są odporne na rozkład chemiczny [29–31]. Mikrozanieczyszczenia występujące w wodzie i ściekach są tym groźniejsze, im niższe jest ich stężenie, z uwagi na trudności w usuwaniu śladowych ilości zanieczyszczeń [32,33]. Ponadto, o negatywnych efektach względem organizmów żywych decyduje również długi czas narażenia na te związki [34–36]. **Do substancji zaliczanych do grupy mikrozanieczyszczeń, należą m.in. barwniki, np. błękit metylenowy i rodamina B oraz pestycydy, np. chlorfenwinfos.**

Błękit metylenowy i rodamina B należą do barwników, których stężenia w ściekach przemysłowych mogą powodować barwę na poziomie od 3000 do 4500 jednostek ADMI [37–39]. Barwniki syntetyczne projektowane są w taki sposób, aby były trwałe, stabilne chemicznie i fotolitycznie. Ich właściwości sprawiają, że ścieki przemysłowe negatywnie oddziałują na zbiorniki wodne, gdyż ok. 10–15% ilości stosowanych barwników może przedostawać się wraz ze ściekami do środowiska wodnego. Obecność barwników znacząco pogarsza jakość estetyczną zbiorników wodnych, powoduje wahania pH, deficyty tlenowe oraz ograniczenie docierania światła do głębszych warstw wodnych. Barwniki obecne w wodzie prowadzą do zaburzeń procesu fotosyntezy, hamują wzrost roślin, wchodzą w łańcuch pokarmowy, mogą wykazywać zdolność do bioakumulacji oraz działanie mutagenne i rakotwórcze [40–44].

Błękit metylenowy (MB) stosowany jest szeroko w przemyśle tekstylnym, papierniczym, kosmetycznym, tworzyw sztucznych i spożywczym. Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują także na możliwości zastosowania błękitu metylenowego w leczeniu COVID-19, choroby wywołanej wirusem SARS-CoV-2 [45–48]. Błękit metylenowy to kationowy barwnik tiazynowy, zawierający cząsteczkę sześciocząłkowego pierścienia heterocyklicznego z siarką i atom azotu (pierścień fenotiazyny). Błękit metylenowy należy do grupy barwników azowych. Barwniki azowe zawierają azową grupę funkcyjną $R-N=N-R'$, w której R i R' mogą zostać podstawione grupą alkilową lub aryłową. Barwniki azowe są jedną z głównych klas związków organicznych identyfikowanych w barwnych ściekach przemysłowych i mogą

stanowiąc nawet 70% całkowitej produkcji barwników [49]. Barwniki azowe są czynnikiem wyzwalającym histaminę, przez co mogą nasilać objawy astmy, a także powodować skurcze macicy u kobiet w ciąży, powodując poronienie.

Rodamina B (RhB) należy do barwników z rodziny rodamin – organicznych związków chemicznych z grupy trójfenylometanoksantenów, zaliczanych do mikrozanieczyszczeń. Związki te wykazują toksyczność po krótkotrwałym narażeniu (toksyczność ostra), jednak z punktu widzenia długoterminowych skutków zdrowotnych wynikających z ich obecności w środowisku, przede wszystkim rozpatruje się ich toksyczność przewlekłą [50]. Rodamina B jest stosowana jako barwnik w wielu gałęziach przemysłu, takich jak przemysł chemiczny, tekstylny, papierniczy czy farbiarski. Jest to barwnik fluorescencyjny, który jest również stosowany w badaniach biologicznych na zwierzętach ze względu na jego łatwą akumulację, na przykład w sierści i zębach zwierząt. Barwnik ten jest toksyczny dla ludzi i zwierząt. Objawami negatywnego wpływu są podrażnienia skóry, oczu i układu oddechowego. Wykazuje również potencjał mutagenny i rakotwórczy [51]. Rodamina B wykazuje wysokie powinowactwo do białek biorących udział w podstawowym metabolizmie komórkowym [52,53]. Rozwój przemysłu doprowadził do tego, że RhB jest jednym z głównych składników identyfikowanych w ściekach przemysłowych z farbiarstwa i włókiennictwa. Zastosowanie konwencjonalnych procesów oczyszczania, takich jak filtracja na węglu aktywnym, koagulacja, filtracja, osad czynny, nie przynosi zadowalających rezultatów ze względu na wysokie stężenie barwników, niską biodegradowalność i wyższą stabilność nowo syntetyzowanych barwników [54].

Badania nad pestycydami od wielu lat koncentrują się na analizie ich selektywnej toksyczności, trwałości w środowisku i bioakumulacji [55,56]. Trwałość w środowisku jest prawdopodobnie najbardziej decydującym czynnikiem przy rozważaniu zakresu ich wykorzystania. Trwałość jest często wyrażana w kategoriach okresu półtrwania [57]. Rozkład pestycydów może nastąpić w wyniku procesów biologicznych oraz reakcji chemicznych i fotochemicznych. Fakt, że pestycyd traci swoją charakterystyczną aktywność, nie musi oznaczać, że stał się substancją nieszkodliwą [58].

Chlorfenwinfos (CFVP) jest jednym z najważniejszych przedstawicieli rodziny owadobójczych insektycydów fosforoorganicznych. Techniczny chlorfenwinfos, składający się z sumy izomerów E i Z, zawiera około 80–90% tego związku. CFVP (chlorfenwinfos) jest szeroko stosowany jako insektycyd niskiej toksyczności dla ssaków. Stosuje się go przeciwko szkodnikom niszczącym uprawy ziemniaków, ryżu, marchwi, roślin oleistych oraz kukurydzy. Insektycydy fosforanoorganiczne są pochodnymi kwasu fosforowego, w których grupę hydroksylową (–OH) zastąpiono grupami –OR pochodzącymi od alkoholi. Pestycydy

fosforoorganiczne hamują aktywność acetylocholinoesterazy – jednego z ważniejszych enzymów dla obwodowego i ośrodkowego układu nerwowego. Chlorfenwinfos może powodować zmiany strukturalne i funkcjonalne w wątrobie [59–61].

Ze względu na zagrożenia dla ludzi oraz wysoką odporność na biodegradację, istnieje potrzeba opracowania technologii eliminacji barwników i pestycydów ze ścieków. Opracowano szereg metod oczyszczania wód i ścieków zawierających barwniki i pestycydy, w tym procesy fizyczne (procesy membranowe, adsorpcja) [51,62], chemiczne (np. ozonowanie, chlorowanie) [63,64], biologiczne (np. tlenowe i beztlenowe, biosorbenty mikrobiologiczne) [65,66] oraz kombinację tychże metod (np. fizyczne i chemiczne) [67]. Metody te oprócz wielu zalet mają również swoje wady. Na przykład koagulacja powoduje powstawanie osadów i wymagane są dodatkowe urządzenia do ich sedymentacji i filtracji. Procesy sorpcji wymagają optymalnych adsorbentów o wysokim powinowactwie do zanieczyszczeń. Procesy membranowe wymagają wstępnego oczyszczenia ścieków w celu wyeliminowania substancji, które ograniczają żywotność membran. Z kolei metody biologiczne wrażliwe są na wysokie stężenia zanieczyszczeń, ich toksyczne działanie oraz wahania składu ścieków (np. pH, nierównomierny dopływ). Część z wymienionych metod nie degradowuje zanieczyszczeń, a jedynie przenosi je do innej fazy (np. koagulacja), a zatem są one nadal obecne w środowisku i wymagają zastosowania innych metod ich utylizacji i/lub neutralizacji. Usuwanie barwników konwencjonalnymi procesami, m.in. osad czynny, nie przynosi oczekiwanych rezultatów. Ze względu na niską biodegradowalność prawie 90% barwników obecnych w ściekach nie jest usuwanych w konwencjonalnych procesach oczyszczania. W odniesieniu do chlorfenwinfosu, pomimo zakazu jego stosowania w Europie, jest on nadal identyfikowany w próbkach wód powierzchniowych, gruntowych i wodach morskich w stężeniach od 1 ng/dm³ do blisko 48 µg/dm³, także w wodach powierzchniowych w Polsce [68–74]. Świadczy to o wysokiej trwałości CFVP w środowisku wodnym, jak również o trudnościach w jego usuwaniu z wód i ścieków. Chlorfenwinfos znajduje się również na liście substancji priorytetowych zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE [75].

Aby sprostać stale rosnącym wymaganiom dotyczącym jakości ścieków oczyszczonych i wody pitnej wynikających z pogłębiającego się problemu ograniczenia dostępu do wody jako surowca, konieczne jest stosowanie najnowocześniejszych procesów. W ostatnich latach kluczowe znaczenie odgrywają **procesy zaawansowanego utleniania** wód i ścieków [76–86]. Procesy zaawansowanego utleniania są niezwykle istotne z punktu widzenia zapewnienia dostaw wody bezpiecznej dla zdrowia i życia ludzi, pozbawionej zarówno zagrożenia mikrobiologicznego, jak i mikrozanieczyszczeń, takich jak barwniki i pestycydy.

AOPs (procesy zaawansowanego utleniania) z jednej strony umożliwiają odzysk wody, a z drugiej ich stosowanie ogranicza ryzyko związane z przedostawaniem się mikrozanieczyszczeń do odzyskanej wody. AOPs powodują degradację zanieczyszczeń, a nie przenoszenie ich do innej fazy [87]. Procesy zaawansowanego utleniania są interesującą alternatywą do klasycznych metod oczyszczania wody i ścieków, gdyż nie generują ubocznych produktów procesowych (np. osady, koncentrat). W porównaniu z innymi stosowanymi procesami oczyszczania (np. koagulacja, sedymentacja, filtracja, procesy membranowe, odparowanie), stosując AOPs można ograniczyć ilość powstających odpadów i/lub osadów, gdyż nie są wykorzystywane koagulanty powodujące powstawanie zawiesin. Procesy zaawansowanego utleniania umożliwiają obniżenie dawki utleniaczy koniecznej do degradacji zanieczyszczeń i skrócić czas trwania procesów, a także ograniczyć ryzyko generowania ubocznych produktów utleniania [88–90].

Cechą wspólną AOPs jest chemiczna reakcja pomiędzy zanieczyszczeniami organicznymi, a rodnikami utleniającymi: hydroksyłowymi ($\cdot\text{OH}$) lub siarczanowymi ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [91–94]. Rodniki hydroksylowe i siarczanowe wyróżniają się na tle innych, powszechnie stosowanych utleniaczy, przede wszystkim wysokim potencjałem utleniającym (E^0). Przykładowo potencjał utleniający ozonu, jednego z najsilniejszych utleniaczy stosowanego w technologii wody i ścieków, w środowisku kwaśnym wynosi $E^0 = 2,08 \text{ V}$ (względem standardowej elektrody wodorowej). Natomiast potencjał utleniający rodnika hydroksylowego wynosi $E^0 = 1,8\text{--}2,8 \text{ V}$, a rodnika siarczanowego $E^0 = 2,5\text{--}3,1 \text{ V}$ [95,96]. Najintensywniej badanymi AOPs są **procesy fotokatalityczne** (reakcje utleniania z wykorzystaniem światła, tzw. fotokataliza) [97–103], proces Fentona (reakcje utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wodoru) i jego modyfikacje [104–107], **procesy utleniania oparte na reaktywnych rodnikach siarczanowych** (reakcje utleniania z wykorzystaniem nadsiarczanów i mononadtlenosiarczanów) [108–112] i ozonowanie (reakcje utleniania z wykorzystaniem ozonu) [113–117].

IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) definiuje **fotokatalizę** jako inicjację reakcji lub zmianę jej szybkości pod wpływem oddziaływania promieniowania słonecznego (Vis), ultrafioletowego (UV) oraz podczerwonego (IR) w obecności fotokatalizatora (półprzewodnika), który pochłaniając promieniowanie uczestniczy w procesie transformacji substratów reakcji [118]. Fotokataliza prowadzona jest w obecności tlenków metali, w tym TiO_2 , ZnO , WO_2 , CeO_2 i Fe_2O_3 lub siarczków, w tym CdS i ZnS . Procesy fotochemiczne najczęściej prowadzone są w obecności tlenku tytanu (IV) [119,120]. Zaletą TiO_2 jest stabilność chemiczna (tzw. fotostabilność) i biologiczna [121–123]. Tlenek tytanu (IV) jest nietoksyczny i praktycznie nierozpuszczalny. Z punktu widzenia ekonomicznego, jest łatwy

do wyprodukowania i stosunkowo tani. **W fotokatalitycznym procesie prowadzonym w obecności TiO₂ konieczne jest zapewnienie promieniowania o odpowiedniej długości fali ($\lambda < 400$ nm), niosącego energię wyższą niż energia aktywacji TiO₂.** W przypadku tlenku tytanu (IV), minimalna energia potrzebna do jego aktywacji jest równa energii pasma wzbronionego i wynosi $E_g = 3.02$ eV dla TiO₂ w formie rutyłu oraz $E_g = 3.2$ eV dla TiO₂ w formie anatazu [124,125]. Rodniki wodorotlenowe generowane są zgodnie z Równaniami 1-4 [126,127]. Wzbudzenie półprzewodnika energią wyższą od energii aktywacji ($h\nu$) powoduje przeniesienie elektronu (e^-) z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB) [128]. Powstaje tzw. para dziura–elektron (ang. *electron-hole pair*) ($e^- + h^+$), która odpowiada powstaniu potencjału redoks na powierzchni cząsteczki fotokatalizatora. Rekombinacja par dziura-elektron jest zjawiskiem negatywnym, ponieważ, wpływa na obniżenie fotoaktywności katalizatora [129–131]. Reakcja dziur elektronowych (h^+) z cząsteczkami wody (H₂O) lub jonami hydroksylowymi powierzchniowo związanymi z TiO₂ (OH⁻) powoduje powstanie rodników hydroksylowych (\bullet OH). Elektron łączy się z tlenem rozpuszczonym, wytwarzając rodnik ponadtlenkowy (O₂^{•-}).



W AOPs szczególnie istotne stają się **rodniki siarczanowe**, stosowane do degradacji zanieczyszczeń takich jak barwniki i pestycydy [132–139]. W celu wygenerowania rodników siarczanowych, prekursor rodników $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (np. nadsiarczan – PS) wymaga aktywacji. Nadsiarczan bez aktywacji może reagować tylko z niektórymi związkami organicznymi, a wydajność procesu jest znacznie niższa w porównaniu z aktywowanymi nadsiarczanami. Bez aktywacji anion nadsiarczanowy ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ma potencjał utleniający o około 33% niższy niż rodnik siarczanowy $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [140,141].

PS (nadsiarczan) posiada strukturę chemiczną $[\text{O}_3\text{S-O-O-SO}_3]^{2-}$. **Istotą mechanizmu aktywacji nadsiarczanów jest wzbudzenie PS, zerwanie wiązania -O-O- i wytworzenie rodnika $\text{SO}_4^{\bullet-}$ o silnej mocy utleniającej ($E_0 = 2,5 - 3,1\text{V}$)** [142,143]. Do aktywacji PS stosowane są obecnie metody, takie jak np. promieniowanie UV, aktywacja zasadami ($\text{pH} > 11$), działanie ultradźwiękami, metody termiczne czy też aktywacja jonami metali przejściowych o niskim stopniu utlenienia (np. Fe^0 , Fe^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cu^{2+}) [144–146]. Najnowsze publikacje obejmują również eksperymenty laboratoryjne dotyczące nowych metod

aktywacji PS, takie jak na przykład: elektroliza, wykorzystanie nanorurek węglowych lub polimerów (poliimidów) oraz ozonu [147,148].

Aktywacja jonami metalu przejściowego (M) tworzy pojedynczy rodnik siarczanowy [149] (Równanie 5).



Aktywacja za pomocą UV lub ciepła powoduje powstanie dwóch rodników siarczanowych (Równanie 6).



W porównaniu do rodnika $\bullet OH$, reaktywność rodnika $SO_4^{\bullet-}$ jest niezależna od pH. Reaktywność rodnika $\bullet OH$ maleje wraz ze wzrostem pH (np. optymalne pH dla reakcji Fentona wynosi około 3) [150]. Przy neutralnym pH, rodnik $SO_4^{\bullet-}$ jest bardziej reaktywny niż $\bullet OH$ [89]. Jest to zdecydowanie istotna zaleta, ponieważ można uniknąć stosowania dodatkowych chemikaliów w celu dostosowania pH ścieków. Szczególnie w przypadku dużych przepływów lub silnie zbuforowanych ścieków może to być problematyczne.

Aby w pełni zamknąć obieg wody i ścieków w oczyszczalni ścieków i zapewnić jej niezależność od dostaw energii elektrycznej, której cena w czasach kryzysu energetycznego drastycznie wzrosła [151], niezbędne jest podejmowanie działań umożliwiających odzysk substancji organicznych ze ścieków i osadów ściekowych na cele energetyczne [152]. **Z kolei odzyskiwana ze ścieków woda może być wykorzystywana do różnych celów użytkowych, takich jak zasilanie procesów technologicznych, mycie urządzeń i placów, do podlewania, a nawet jako źródło wody pitnej. Ścieki komunalne mogą stanowić również źródło wody zasilającej elektrolizer [153–155]. Elektroliza wody jest postrzegana jako źródło zielonego wodoru, uznane w Unii Europejskiej jako siła napędowa zielonej transformacji Europy i jeden z głównych warunków osiągnięcia zapisanej w Zielonym Ładzie neutralności klimatycznej Europy do 2050 roku.**

Wymagania dotyczące jakości wody różnią się w zależności od producentów elektrolizerów, ale zazwyczaj do produkcji bardzo czystego wodoru potrzebna jest woda wolna od wszelkich substancji rozpuszczonych i zanieczyszczeń [154]. Zdefiniowana przez Amerykańskie Towarzystwo Badań i Materiałów zalecana przewodność wody zasilającej elektrolizer powinna wynosić do około $5 \mu S/cm$ lub odpowiadać parametrom wody typu I lub II wg wytycznych D1193-06 [156], co odpowiada odpowiednio przewodności do około $0,056 \mu S/cm$ i $1 \mu S/cm$. Do odzysku wody o tak rygorystycznych parametrach jakościowych najczęściej stosuje się procesy membranowe, takie jak nanofiltracja, odwrócona osmoza i wymiana jonowa [157,158]. Niezależnie od medium wejściowego, ścieki zasilające

technologie membranowe muszą być najpierw odpowiednio podczyszczone, ponieważ zanieczyszczenia mogą negatywnie wpływać na powierzchnię membran lub wnikać w ich głąb, powodując zjawisko foulingu, skalingu i biofoulingu [159–162]. Filtry membranowe narażone są na zanieczyszczenia wieloma substancjami, takimi jak: naturalna materia organiczna, cząstki stałe i koloidy, bakterie, wirusy, mikrozanieczyszczenia, itd. Skutecznym rozwiązaniem eliminacji zarówno substancji organicznych jak i redukcji drobnoustrojów jest kombinacja zaawansowanego utleniania z procesami membranowymi. Procesy zaawansowanego utleniania w tym przypadku pełnią rolę procesu obróbki wstępnej ścieków przed dalszym wprowadzeniem na membrany [163–166], co jest istotnym aspektem użytecznym stosowanych procesów.

3 Cel pracy i koncepcja badań

3.1 Cel naukowy pracy z uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej

Celem naukowym pracy jest ocena możliwości zastosowania substancji organicznych do aktywacji katalizatorów i utleniaczy do zaawansowanego utleniania mikrozanieczyszczeń.

Wśród głównych wad procesu fotokatalizacyjnego utleniania zanieczyszczeń można wymienić: czas rozkładu zanieczyszczeń, stosowanie energochłonnych lamp UV, obecność substancji (soli) obniżających efektywność usuwania zanieczyszczeń, nanocząsteczkowy charakter TiO_2 (i w związku z tym utrudniona izolacja z roztworów wodnych), fotodegradacja zanieczyszczeń zależna od pH wody [167–169]. **W celu praktycznego zastosowania procesów z udziałem tlenku tytanu (IV) jako fotokatalizatora, istotne jest zwiększenie wydajności procesu fotokatalizy w zakresie światła widzialnego, immobilizacja nanocząstek TiO_2 , wyeliminowanie aglomeracji cząstek TiO_2 , ograniczenie zjawiska blokowania miejsc aktywnych fotokatalizatora przez produkty pośrednie reakcji oraz zwiększenie efektywności separacji cząstek katalizatora z mieszaniny reakcyjnej [170–172].** Pomimo licznych zalet, wadą tlenku tytanu (IV) jest aktywacja za pomocą promieniowania o długości fali $\lambda < 400 \text{ nm}$, dlatego konieczne jest zapewnienie drogich lamp emitujących promieniowanie ultrafioletowe w zakresie $\lambda = 300\text{--}388 \text{ nm}$. **Uzasadnia to konieczność poszukiwania „zielonych fotokatalizatorów”, czyli półprzewodników, które pod wpływem wprowadzonych modyfikacji absorbują promieniowanie widzialne ($\lambda > 400 \text{ nm}$).**

Na przestrzeni ostatnich lat autorzy wielu prac podejmowali próby wytworzenia fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym lub opracowania metod i/lub materiałów służących do modyfikacji półprzewodników [173–176]. Do modyfikacji półprzewodników stosowane są różnego rodzaju domieszki metali lub niemetalu (np. węgiel, srebro, złoto, neodym) [177–180], węgiel aktywny (granulowany lub sproszkowany) [181–184], tlenek grafenu lub nanorurki węglowe czy też biopolimery (np. chitozan) [185–187] i kwasy organiczne (np. kwas askorbinowy, kwas bursztynowy, kwas pirogronowy) [188–190]. Modyfikacje fotokatalizatorów mają na celu między innymi zmianę ich struktury, a w efekcie otrzymanie półprzewodnika aktywnego w świetle widzialnym (przesunięcie pasma absorpcji w kierunku światła widzialnego) oraz o lepszych właściwościach adsorpcyjnych. Wysoka powierzchnia adsorpcyjna sprzyja wyższej koncentracji substancji w pobliżu powierzchni fotokatalizatora oraz dostarcza więcej miejsc aktywnych dla eliminowanych zanieczyszczeń, co jest kluczem skutecznego przebiegu fotokatalizy [191,192].

Z przeglądu literatury wynika [167–172], że rozkład zanieczyszczeń w obecności tlenku tytanu (IV) jest wydajną i skuteczną metodą fotodegradacji, ale wymaga energochłonnych

lamp UV i długiego czasu fotoutleniania. **Nowością prezentowanych badań, w porównaniu do innych metod opisanych w literaturze, jest możliwość aktywacji TiO_2 przy niskim zużyciu energii (zastosowanie lampy emitującej promieniowanie widzialne) dzięki zastosowaniu kwasów organicznych: bursztynowego i pirogronowego jako modyfikatorów fotokatalizatora. Modyfikacja TiO_2 za pomocą kwasów organicznych zwiększa adsorpcję chlorfenwinfosu, ułatwia fotoutlenianie w szerokim zakresie pH, zapewnia lepszą separację nanocząstek katalizatora i umożliwia wielokrotne użycie katalizatora.**

Proces oczyszczania prowadzony w obecności PS (nadsiarczan) jest wydajną i skuteczną metodą degradacji zanieczyszczeń. **Wadą stosowanych do tej pory metod aktywacji był sposób generowania rodników utleniających. Do aktywacji PS stosowane są często kosztowne, energochłonne i skomplikowane metody aktywacji.** Mankamentem aktywacji promieniowaniem UV (powszechnie stosowanej metody aktywacji PS) jest moc stosowanych lamp, która często przekracza 100 W, a niekiedy może dochodzić nawet do 500 W [193,194]. Aktywacja zasadowa ($\text{pH} > 11$) wymaga dużych ilości odczynników chemicznych ze względu na wysokie pH, a następnie obniżenie pH do wartości wymaganej zgodnie z obowiązującymi przepisami [96,195]. Aktywacja za pomocą jonów metali przejściowych obejmuje koszt odczynników, w tym korektę pH z uwagi na silną zależność od odczynu [109] oraz koszt samych reagentów. Przykładowo cena $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, związku powszechnie stosowanego do aktywacji PS, może być nawet dwa razy wyższa w porównaniu do cukrów (glukoza, sacharoza) [196,197]. Wadą stosowania niektórych jonów metali przejściowych (np. jony żelazowe Fe^0 , Fe^{2+}) jest wytwarzanie osadów żelazowych, co dodatkowo wymusza konieczność separacji zawiesin poprocesowych i ich dalszej utylizacji [198]. Kosztowna może również okazać się eliminacja jonów metali po procesie, ponieważ do aktywacji stosuje się również toksyczne jony metali, takie jak jony kobaltowe Co^{2+} [89,109].

Prostą i ekonomiczną metodą aktywacji jest kombinacja procesów aktywacji PS poprzez działanie cukrów (glukozy i sacharozy) oraz promieniowania widzialnego (Vis). Energia promieniowania słonecznego jest darmowym, odnawialnym źródłem energii. Koszt energii elektrycznej w warunkach rzeczywistej eksploatacji obiektów przemysłowych i komunalnych (oczyszczalnie ścieków) jest jednym z głównych czynników decydujących o opłacalności inwestycji i kosztach oczyszczania 1 m^3 ścieku. Promotory organiczne (substancje organiczne, w obecności których możliwa jest aktywacja PS) takie jak glukoza i sacharoza obniżają zatem koszty operacyjne, skracają czas reakcji i zwiększają wydajność degradacji. **Nowością badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej, w porównaniu do innych metod opisanych w literaturze [144–149], jest możliwość aktywacji PS z wykorzystaniem nietoksycznych,**

proekologicznych odczynników (glukoza, sacharoza) i taniej energii słonecznej (Vis) przy wyższej wydajności procesu.

Ograniczeniem procesów, w których stosowane są utleniacze (np. chlor, ozon) jest powstawanie ubocznych produktów reakcji (produkty pośrednie reakcji) [199–202]. Część z powstających w trakcie reakcji związków może być bardziej toksyczna od związków pierwotnie oczyszczanych [203]. Zjawisko generowania produktów pośrednich można częściowo wyeliminować lub niemal całkowicie uniknąć poprzez odpowiedni dobór parametrów procesowych (np. dawka utleniacza, czas reakcji). Z tego powodu roztwory poprocesowe należy poddawać ocenie pod kątem toksyczności próbek.

Na podstawie przytoczonych wyżej pozycji literaturowych stwierdziłem, że w procesach AOPs prowadzonych pod wpływem światła widzialnego (Vis) istnieje istotna potrzeba rozwoju badań dotyczących zastosowania cukrów (glukoza i sacharoza) oraz kwasów organicznych (kwas bursztynowy i pirogronowy) jako naturalnie dostępnych substancji do aktywacji fotokatalizatorów i utleniaczy, takich jak tlenek tytanu (IV) oraz nadsiarczan sodu. Stwierdziłem, że zastosowanie światła widzialnego może stanowić bardzo efektywną i konkurencyjną metodę aktywacji katalizatorów i utleniaczy stosowanych w procesach takich jak fotokataliza i utlenianie nadsiarczaniem sodu. Ponadto, energia promieniowania słonecznego jest odnawialnym źródłem energii i stanowi istotny czynnik obniżający koszty eksploatacyjne procesów zaawansowanego utleniania w porównaniu do klasycznego promieniowania UV, ponieważ nie są stosowane wysoce energochłonne lampy. Wymaga to jednak szczegółowych badań w kontekście szerokiej gamy zanieczyszczeń obecnych w wodach barwnych i ściekach komunalnych poddawanych procesom oczyszczania. Kluczowym aspektem moich badań było poszukiwanie bezpiecznych i nietoksycznych substancji organicznych, które pozwolą aktywować stosowane w ramach pracy utleniacze.

W oparciu o powyżej przedstawione informacje określiłem następujące przesłanki przemawiające za podjęciem tematyki badawczej:

1. Słaba wydajność procesu fotokatalizy oraz utleniania rodnikami siarczanowymi w zakresie światła widzialnego.
2. Stosowane do tej pory metody aktywacji tlenku tytanu (IV) i nadsiarczanu sodu są koszt- i energochłonne, a niektóre stosowane substancje mogą być toksyczne względem organizmów żywych.
3. Toksyczność roztworów poprocesowych w klasycznej technologii fotokatalizy i utleniania rodnikami siarczanowymi jest wyższa od roztworów pierwotnie oczyszczanych.

3.2 Elementy nowości podjętej tematyki badawczej

Elementami nowości podjętej przeze mnie tematyki badawczej są:

- Rozwój metody odzysku wody z zanieczyszczonych wód barwnych i ścieków komunalnych w procesach z wykorzystaniem światła widzialnego.
- Autorska metoda aktywacji katalizatorów i utleniaczy stosowanych w procesach takich jak fotokataliza i utlenianie nadsiarczanem sodu.
- Zastosowanie nowych, bezpiecznych i nietoksycznych aktywatorów organicznych.
- Obniżenie kosztów eksploatacyjnych procesów zaawansowanego utleniania poprzez zastosowanie światła widzialnego.
- Opracowanie metody umożliwiającej przygotowanie próbek wód i ścieków do produkcji zielonego wodoru w procesie elektrolizy.

Elementem kluczowym niniejszej pracy jest modyfikacja procesów zaawansowanego utleniania za pomocą aktywatorów organicznych. Zastosowane innowacyjne podejście aktywacji utleniaczy za pomocą aktywatorów organicznych takich jak cukry (glukoza, sacharoza) oraz kwasy organiczne (kwas pirogronowy, kwas bursztynowy) umożliwiło przesunięcie pasm absorpcji w kierunku promieniowania widzialnego. Dzięki temu możliwe było wygenerowanie rodników utleniających pod wpływem światła widzialnego.

Elementem wyróżniającym przeprowadzone badania na tle innych, jak do tej pory przeprowadzonych, jest badanie procesów zaawansowanego utleniania na próbkach ścieków rzeczywistych, pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych. Generalnie większość opublikowanych badań prowadzonych jest na próbkach wód z dodatkiem wzorca danego zanieczyszczenia. Uwagę skupiłem na badaniu procesów AOPs w celu eliminacji chlorfenwinfosu (pestycyd) z rzeczywistych próbek odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych. Potrzebę badań na próbkach ścieków rzeczywistych uzasadnia fakt, że skład i jakość ścieków zmienia się w zależności od pory roku, procesów technologicznych, bieżącej eksploatacji obiektu (np. remont).

Elementem znaczącym jest rozwój metody umożliwiającej przygotowanie próbek wód i ścieków do procesu elektrolizy. Z uwagi na pogłębiający się problem z dostępem do czystej wody, jak również światowy kryzys wodny oraz surowe regulacje prawne w gospodarce ściekowej uzasadnione jest poszukiwanie nowych zasobów i źródeł wód, do których zaliczane są ścieki. Dane literaturowe wskazują, że najlepszym źródłem wody jest woda wodociągowa, ze względu na niski koszt, dostępność, jasne procedury formalno-prawne [154]. Z uwagi na wodochłonność elektrolizerów, a także z powodu globalnego kryzysu wodnego, działanie to nie jest uzasadnione. Skutecznym rozwiązaniem eliminacji zarówno substancji organicznych jak i redukcji drobnoustrojów jest kombinacja zaawansowanego utleniania z procesami

membranowymi. Zastosowanie AOPs pełni rolę procesu obróbki wstępnej ścieków w celu eliminacji zanieczyszczeń organicznych powodujących ryzyko blokowania membran.

Praca doktorska ma znaczący wpływ na rozwój zaawansowanych procesów utleniania ścieków. Wyniki pracy umożliwiają określenie dalszego kierunku postępowania ze ściekami, w tym w obszarze metod pozyskiwania i przetwarzania wody na potrzeby elektrolizy i wdrażania opracowanych rozwiązań i technologii wykorzystania wodoru w energetyce, transporcie i przemyśle.

3.3 Cel użyteczny pracy

Celem użytecznym pracy jest zastosowanie metody oczyszczania ścieków w celu uzyskania jakości wody wymaganej w procesie elektrolizy.

3.4 Problem badawczy

Problemem badawczym jest określenie efektywności procesu oczyszczania wód barwnych i ścieków komunalnych z mikrozanieczyszczeń z wykorzystaniem zaawansowanych procesów utleniania wspomaganych światłem widzialnym.

W pracy doktorskiej podjąłem próbę odpowiedzi na następujące pytania badawcze:

1. Czy istnieją substancje organiczne powodujące aktywację tlenku tytanu (IV) i nadsiarczanu sodu pod wpływem światła widzialnego?
2. Czy możliwy jest rozkład błękitu metylenowego, rodamininy B i chlorfenwinfosu pod wpływem światła widzialnego?
3. Czy możliwe jest zmniejszenie toksyczności roztworów poddanych zaawansowanemu procesowi utleniania pod wpływem światła widzialnego?

3.5 Hipoteza badawcza

Hipotezę badawczą sformułowałem następująco: możliwy jest rozkład mikrozanieczyszczeń w wyniku zaawansowanych procesów utleniania prowadzonych pod wpływem światła widzialnego.

3.6 Plan badań

Plan badań pracy doktorskiej obejmował:

- a) Analizę literatury naukowej i technicznej w zakresie technologii zaawansowanego utleniania mikrozanieczyszczeń, dekoloryzacji oraz toksyczności roztworów poprocesowych.
- b) Wytypowanie mikrozanieczyszczeń jako związków modelowych.
- c) Wytypowanie substancji organicznych stosowanych do modyfikacji katalizatorów i aktywacji utleniaczy.
- d) Badania możliwości usuwania mikrozanieczyszczeń w procesach fotokatalizy i utleniania nadsiarczaniem sodu w obecności światła widzialnego.
- e) Analizę toksyczności roztworów poprocesowych.
- f) Analizę wyników i sformułowanie wniosków.

4 Materiały i metody badawcze

Przedmiotem pracy doktorskiej było zbadanie degradacji barwników: błękitu metylenowego (MB) i rodaminy B (RhB) oraz pestycydu: chlorfenwinfosu (CFVP) w procesach zaawansowanego utleniania prowadzonych w obecności promieniowania widzialnego. Jako zanieczyszczenia modelowe wybrałem MB, RhB i CFVP z uwagi na to, że te mikrozanieczyszczenia różnią się od siebie właściwościami fizykochemicznymi, stopniem oddziaływania na organizmy żywe i trwałością w środowisku. Badania poświęciłem modyfikacji procesów zaawansowanego utleniania w celu sprawdzenia możliwości zastosowania światła widzialnego, a nie jak do tej pory stosowano w klasycznych technologiach, promieniowania ultrafioletowego. Roztwory barwne przygotowałem poprzez wprowadzenie do wody destylowanej wzorców badanych barwników. Ścieki komunalne zanieczyszczone chlorfenwinfosem przygotowałem w oparciu o jego wzorzec i rzeczywisty odpływ oczyszczonych ścieków komunalnych. Procesy doczyszczania prowadziłem z wykorzystaniem nadsiarczanu sodu oraz tlenku tytanu (IV). Do modyfikacji procesu utleniania nadsiarczanem sodu (SPS) zastosowałem cukry (glukoza, sacharoza) jako promotory organiczne. Do modyfikacji komercyjnego fotokatalizatora (TiO_2) zastosowałem kwasy organiczne (kwas pirogronowy i kwas bursztynowy). Procesy zaawansowanego utleniania prowadziłem w obecności światła widzialnego w celu aktywacji SPS oraz TiO_2 i wygenerowania rodników utleniających, a także wspomaganie procesów oczyszczania. Analizowałem także toksyczność roztworów poprocesowych w celu wykazania bezpieczeństwa biologicznego stosowanych metod.

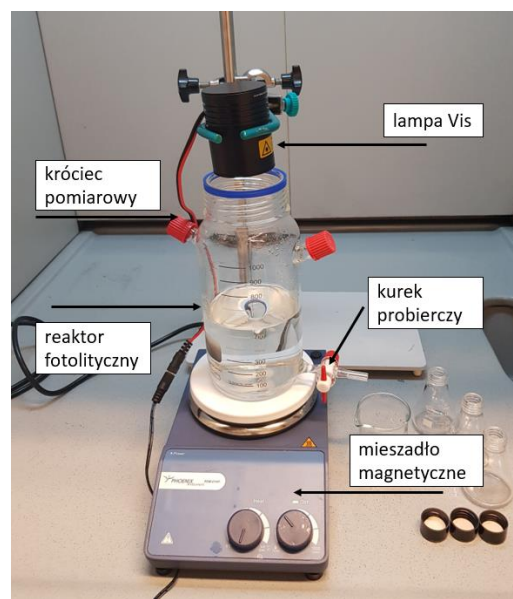
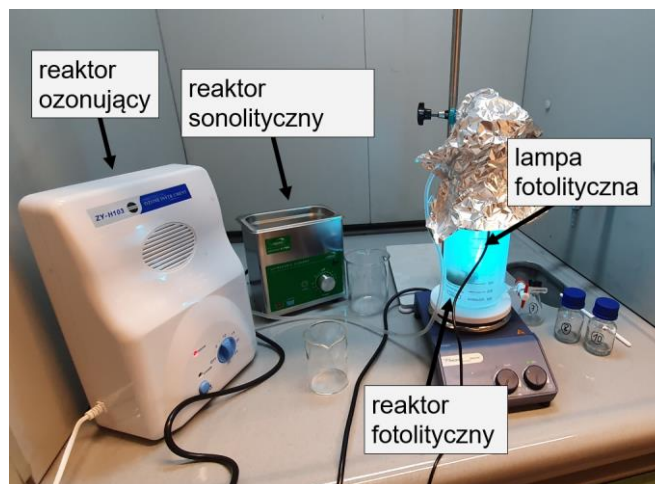
4.1 Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze do zaawansowanego utleniania w świetle widzialnym (Rysunek 1) ma budowę modułową, co umożliwi dowolną konfigurację procesu oczyszczania wód i ścieków, w zależności od początkowej jakości wód i ścieków oraz pożądanych końcowych parametrów użytkowych. Możliwa jest praca na jednym module (urządzeniu) lub kilku urządzeniach zespolonych w jeden ciąg oczyszczania. W trakcie procesu oczyszczania istnieje możliwość wprowadzania dodatkowych reagentów, np. katalizatory, utleniacze, które mają na celu wspomaganie rozkładu zanieczyszczeń.

Autorskie stanowisko badawcze zaprojektowałem i wykonałem w ramach zrealizowanej pracy statutowej nr 11158029-340 pn. „*Opracowanie inteligentnych fotokatalizatorów do rozkładu substancji priorytetowych pod wpływem światła widzialnego*” i z powodzeniem rozbudowałem je w ramach realizacji kolejnych prac statutowych.

Autorskie stanowisko badawcze składa się z następujących komponentów:

- **Lampa fotolityczna:**
 - **Lampa tungstenowa emitująca promieniowanie widzialne ($\lambda > 400$ nm).**
Jako źródło promieniowania widzialnego zastosowałem lampę wolframową QTH10/M o mocy 10 W. Lampa emituje promieniowanie o długości fali (λ) od 400 do 2200 nm. Do celów badawczych użyłem filtra FGS900M, aby odciąć pasma widma powyżej 710 nm. Filtr zamontowałem przy użyciu systemu klatki kołowej. Poszczególne elementy wchodzące w skład lampy fotolitycznej pochodziły z firmy Thorlabs Inc. (Stany Zjednoczone).
 - **Lampa UV emitująca promieniowanie ultrafioletowe ($\lambda < 400$ nm).**
Lampę UV o mocy 10 W (model CUV-510 firmy SunSun) zastosowałem porównawczo w procesach klasycznej aktywacji TiO_2 i PS.
- **Ozonator:** ozonowanie zastosowałem porównawczo w procesach klasycznej aktywacji PS. Zastosowałem ozonator o mocy 20 W (model ZY-H103 firmy Eltom).
- **Pompa napowietrzająca:** W procesie fotokatalizy zastosowałem pompę napowietrzającą w celu porównania procesu prowadzone z i bez udziału dodatkowego źródła tlenu. Do napowietrzania wykorzystałem pompę napowietrzającą o wydajności 2×100 L/h (model Miniboost 200 firmy Aqual).
- **Generator ultradźwięków:** Do aktywacji PS zastosowałem generator ultradźwięków o pojemności $0,7$ dm³, mocy 60 W i częstotliwości 40 kHz (model Proclean 0.7 WH firmy Ulsonix Cleaning Instruments).
- **Reaktor fotolityczny:** Procesy zaawansowanego utleniania prowadziłem w szklanym reaktorze o pojemności $0,5$ dm³. Reaktor wyposażony jest w dwa króćce pomiarowe i kurek spustowy (do pobierania próbek). Do wymieszania reagentów zastosowałem mieszadło magnetyczne, na którym umieściłem reaktor.



Rysunek 1 Stanowisko badawcze do zaawansowanego utleniania w świetle widzialnym

4.2 Metody i procedury badawcze

W niniejszym rozdziale przedstawiłem metody i procedury badawcze zastosowane w ramach opracowanych artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Ponieważ badałem różne warunki i parametry procesowe, poniżej przedstawiłem ogólny zakres warunków prowadzonych testów laboratoryjnych. Szczegółowe informacje na temat zastosowanych parametrów procesowych zostały opisane w poszczególnych artykułach będących podstawą rozprawy doktorskiej.

▪ Dekoloracja MB i RhB

Do degradacji barwników (błękit metylenowy, rodamina B) zastosowałem nadsiarczan sodu (źródło rodników siarczanowych). Dawka nadsiarczanu sodu wynosiła od 2 do 100 mM. Do aktywacji nadsiarczanu sodu zastosowałem cukry – glukozę i sacharozę (dawka od 50 do 300 mM). Stosowałem barwniki o stężeniu od 1 do 20 mg/dm³. Eksperymenty prowadziłem w zakresie odczynu pH od 3 do 12. Do roztworu zawierającego badane barwniki, przed rozpoczęciem procesu degradacji w pierwszej kolejności wprowadziłem cukry, a roztwór wymieszałem na mieszadle magnetycznym. Następnie włączyłem źródło promieniowania, po czym wprowadziłem nadsiarczan sodu. Proces degradacji trwał do 180 min. Próbkę do badań pobierałem w regularnych odstępach czasu (co około 5–10 min). Badania prowadziłem niezależnie od siebie w trzech powtórzeniach.

▪ **Degradacja chlorfeninfosu**

Do degradacji pestycydu (chlorfeninfos) zastosowałem proces fotokatalizy prowadzony w obecności komercyjnego tlenku tytanu (IV) oraz TiO_2 modyfikowanego za pomocą kwasów organicznych (kwas pirogronowy i kwas bursztynowy). Dawka fotokatalizatorów wynosiła od 10 do 125 mg/dm^3 . Dawka kwasów organicznych wynosiła od 99:1 do 20:80 (w proporcjach wagowych TiO_2 :kwas organiczny). Stężenie CFVP wynosiło 1 mg/dm^3 . Eksperymenty prowadziłem w zakresie odczynu pH od 3 do 9. Do roztworu zawierającego badany pestycyd wprowadziłem fotokatalizator i wymieszałem, stosując do tego celu mieszadło magnetyczne. Przed rozpoczęciem procesu fotoutleniania (przed włączeniem lampy Vis) prowadziłem adsorpcję zanieczyszczenia przez czas do około 20 min, po czym włączyłem źródło promieniowania. Proces degradacji trwał do 60 min. Próbki do badań pobierałem w regularnych odstępach czasu (co około 5–10 min). Badania prowadziłem niezależnie od siebie w trzech powtórzeniach.

▪ **Preparatyka modyfikowanych fotokatalizatorów**

Do modyfikacji komercyjnego tlenku tytanu (IV) stosowałem kwas pirogronowy lub bursztynowy. Zmodyfikowane fotokatalizatory otrzymałem metodą impregnacji na mokro przygotowując zawiesinę tlenku tytanu (IV) w wodzie dejonizowanej z dodatkiem odpowiedniej ilości kwasu. Mieszaninę wymieszałem mechanicznie przez 30 minut w ciemności, w temperaturze pokojowej. Fotokatalizatory zawierały różne stężenia kwasu, tj. 99:1; 90:10; 80:20; 50:50 i 20:80 (w proporcjach wagowych TiO_2 :kwas organiczny). Otrzymane próbki suszyłem w temperaturze 100°C przez 16 godzin.

▪ **Charakterystyka fotokatalizatorów**

Aktywność fotokatalizatorów zbadałem wyznaczając widma absorpcyjne UV-Vis za pomocą spektrofotometru V-750 (Kraków, Polska) firmy Jasco. Morfologię i strukturę fotokatalizatorów zbadałem za pomocą mikroskopu elektronowego Hitachi SU-3500N (SEM, Krefeld, Niemcy). Próbki katalizatorów nanosiłem na grafitowy plaster samoprzylepny i umieściłem na mikroskopie (zmienna próżnia).

▪ **Oznaczenie barwników**

Widma absorpcyjne UV-Vis błękitu metylenowego oraz rodaminu B badałem przy wykorzystaniu spektrofotometru Jasco V-750 firmy Jasco w zakresie od 200 do 700 nm. Widma błękitu metylenowego charakteryzują trzy pasma: dwa w zakresie światła ultrafioletowego UV ($\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ oraz $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ nm}$) oraz jedno w obszarze światła widzialnego Vis ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$). W przypadku prowadzonych prac badawczych interesującym zakresem jest obszar światła widzialnego przy $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ i przy tej długości fali prowadziłem oznaczenia barwnika. Jest to również wartość, przy której występuje maksymalny

pik absorpcyjnej, co uzasadnia wybór tej długości fali. Widmo absorpcyjne rodaminy B (RhB) wykazuje maksymalny pik absorpcyjnej przy długości fali $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$ i przy tej długości fali prowadziłem oznaczenia barwnika RhB.

▪ **Oznaczenie chlorfenwinfosu**

Chlorfenwinfos oznaczałem w próbkach przed i po procesie zaawansowanego utleniania zgodnie z normą [204], za pomocą chromatografu cieczowego HPLC (detektor UV, $\lambda = 218 \text{ nm}$) model 1200 firmy Perlan Technologies. Analiza poprzedzona była wydzieleniem związku metodą ekstrakcyjną do fazy stałej (SPE) z wcześniejszym odseparowaniem ewentualnych pozostałości katalizatorów lub większych cząstek na filtrze $0,45 \mu\text{m}$. Ekstrakcję prowadziłem w kolumnkach Chromabond® C18 ec.

▪ **Oznaczenie Całkowitego Węgla Organicznego (TOC)**

Stopień mineralizacji (stopień usunięcia TOC) oznaczyłem metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni zgodnie z normą PN-EN 1484:1999 [205].

▪ **Stopień usunięcia zanieczyszczeń (R%)**

Stopień usunięcia zanieczyszczeń ($R\%$) obliczyłem następująco:

$$R(\%) = (C_0 - C)/C_0 \quad (7)$$

gdzie:

$R(\%)$ – stopień usunięcia substancji [%]

C_0 – stężenie substancji przed procesem oczyszczania [mg/dm^3]

C – stężenie substancji w momencie pobrania próbki t [mg/dm^3]

W Równaniu 7 uwzględniłem początkowe stężenie zanieczyszczenia i stężenie określone podczas analizy spektrofotometrycznej (błękit metylenowy, rodamina B) lub chromatograficznej (chlorfenwinfos) w momencie pobrania próbki (t).

Kinetyka reakcji

Szybkość utleniania substancji organicznych jest zgodna z modelem kinetyki reakcji pseudo-pierwszego rzędu [206–210]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (8)$$

gdzie:

C_0 – stężenie substancji przed procesem oczyszczania [mg/dm^3]

C – stężenie substancji w czasie t [mg/dm^3]

k – stała szybkości reakcji [-]

t – czas reakcji [min]

Stała szybkości reakcji k umożliwia obliczenie czasu połowicznego rozpadu ($t/2$):

$$t/2 = \frac{\ln(2)}{k} \quad (9)$$

W oparciu o to równanie (8) dokonałem analizy kinetyki rozkładu badanych barwników oraz pestycydu i określiłem następujące parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej: stała szybkości reakcji (k), współczynnik determinacji (R^2) oraz czas połowicznego rozpadu ($t/2$).

Wychwytywanie rodników utleniających

Do określenia głównych rodników biorących udział w degradacji błękitu metylenowego, rodminy B i chlorfenwinfosu wykorzystałem test zmiataczy rodników. Zmiatacze hamują wolne rodniki lub dezaktywują je, zapobiegając w ten sposób ich reakcji ze związkami obecnymi w wodzie. Do badanych próbek wprowadzałem hydrochinon (zmiatacz rodników ponadtlenkowych $O_2^{\cdot-}$), alkohol tert-butyłowy (zmiatacz rodników hydroksylowych), metanol (zmiatacz rodników hydroksylowych i siarczanowych) i wersenian disodu (zmiatacz dziur elektronowych h^+) o stężeniu $50 \mu\text{M}$. Stężenie zmiataczy rodników określiłem w oparciu o analizę danych literaturowych [211–213]. Zmiatacze rodników wprowadzałem przed dodaniem nadsiarczanu sodu lub tlenku tytanu (IV).

Zużycie energii elektrycznej

Zużycie energii elektrycznej podczas dekoloryzacji barwników i pestycydu oszacowałem na podstawie wskaźnika zużycia energii elektrycznej (E_{EO} – ang. *Electrical Energy per Order*), który wyraża jednostkowe zużycie energii na 1 m^3 oczyszczonego ścieku (kWh/m^3). Wskaźnik E_{EO} obliczyłem następująco [214]:

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{\log[C_0/C_t] \cdot V \cdot 60} \quad (10)$$

gdzie:

E_{EO} – jednostkowe zużycie energii [kWh/m^3]

P – moc elektryczna pobierana przez lampę [kW]

t – czas procesu [h]

C_0 – stężenie substancji przed procesem oczyszczania [mg/dm^3]

C_t – stężenie substancji w czasie t [mg/dm^3]

V – objętość próbki [dm^3]

W przypadku CFVP posłużyłem się dodatkowo wskaźnikiem specyficznego zużycia energii elektrycznej (E_S – ang. *Specific Energy Consumption Rate*). Wskaźnik E_S oparty jest na określeniu czasu potrzebnego do uzyskania 50% usunięcia TOC i wyrażony jest

jednostkowym zużyciem energii elektrycznej (kWh) na 1 kg usuniętego TOC. Wskaźnik E_s obliczyłem następująco [215]:

$$E_s = \frac{P \cdot t}{[\Delta\text{TOC}] \cdot V} \quad (11)$$

gdzie:

E_s – specyficzne zużycie energii elektrycznej [kWh/kg TOC]

P – moc elektryczna pobierana przez lampę [kW]

t – czas potrzebny do usunięcia 50% TOC [h]

ΔTOC – zmiana stężenia TOC [kg]

V – objętość próbki [dm^3]

Testy toksyczności

Ocenę toksyczności próbek przed i po zaawansowanych procesach utleniania (AOPs) oceniłem za pomocą komercyjnego biotestu MICROTOX[®], stosując bioluminescencyjne bakterie *Aliivibrio fischeri*. Biotest MICROTOX[®] wykorzystuje naturalną luminescencję morskich bakterii *Aliivibrio fischeri*. Bakterie te cechuje wysoka wrażliwość na szerokie spektrum toksycznych substancji organicznych i nieorganicznych [216,217]. Analizę przeprowadziłem za pomocą analizatora Microtox Model 500 (Tigret Sp. z o.o., Warszawa). Inhibicję bioluminescencji (%) zmierzyłem po 5 minutach ekspozycji i porównywałem z próbką kontrolną (2% NaCl).

4.3 Zmienne i wskaźniki

Jako zmienne w moich badaniach przyjąłem:

- czas trwania procesu,
- dawka utleniaczy,
- dawka katalizatorów,
- stężenie początkowe mikrozanieczyszczeń,
- odczyn (pH),
- dawka i stężenie substancji organicznych stosowanych do aktywacji.

Jako wskaźniki (badane parametry) w swoich badaniach przyjąłem:

- stopień usunięcia zanieczyszczeń (C/C_0),
- absorbancja,
- odczyn (pH),
- parametry kinetyczne reakcji utleniania,
- inhibicja bioluminescencji,
- jednostkowe zużycie energii (E_s).

5 Wyniki badań i dyskusja

Rozprawa doktorska ma formę cyklu oryginalnych opublikowanych artykułów naukowych. W skład cyklu wchodzi 9 publikacji (6 doświadczalnych, 2 przeglądowe i 1 w formie studium przypadku) opublikowanych w latach 2019-2023.

5.1 Dekoloryzacja błękitu metylenowego rodnikami siarczanowymi w obecności glukozy i sacharozy

W artykule nr 1 przedstawiłem wyniki badań degradacji błękitu metylenowego za pomocą nadsiarczanu sodu (źródło rodników siarczanowych) aktywowanego światłem widzialnym (Vis) w obecności glukozy i sacharozy. **Nowością badań prezentowanych w artykule, w porównaniu z innymi metodami opisanymi w literaturze, jest potwierdzenie możliwości zastosowania cukrów, tj. glukozy i sacharozy jako aktywatorów organicznych do wzbudzenia nadsiarczanu sodu w obecności światła widzialnego.** Ponadto, do badań wytypowałem proekologiczne i nietoksyczne aktywatory organiczne, tj. cukry (glukoza, sacharoza). Zastosowane przeze mnie w badaniu stężenia cukrów są kilka tysięcy razy niższe od EC50 cukrów w stosunku do roślin wodnych (glonów) oraz LC50 w stosunku do stawonogów (rozwiłtka). Wartość EC50 (96 h) glukozy i sacharozy w odniesieniu glonów wynosi odpowiednio $1,9E + 006 \text{ mg/dm}^3$ i $6,02E + 007 \text{ mg/dm}^3$, natomiast LC50 (48 h) w odniesieniu do rozwiłtka wynosi odpowiednio $4,03E + 006 \text{ mg/dm}^3$ i $1,38E + 008 \text{ mg/dm}^3$ [218].

Elementem kluczowym do wyjaśnienia mechanizmu aktywacji SPS przez glukozę i sacharozę była pogłębiona analiza literaturowa dotycząca właściwości wytypowanych cukrów. Po pierwsze, glukoza i sacharoza są substancjami optycznie czynnymi, to znaczy wykazują tendencję do rotacji płaszczyzny światła, co tłumaczy ich aktywność w świetle widzialnym [219]. Najbardziej prawdopodobną przyczyną aktywacji SPS przez promieniowanie widzialne w obecności glukozy jest utlenienie glukozy przez SPS (SPS jest utleniaczem), rozpadzie glukozy na związki zawierające grupę funkcyjną i przeniesienia elektronu w kierunku SPS. Przykładem takiej grupy funkcyjnej jest grupa karbonylowa, która częściowo przyjmuje ładunek ujemny aktywując SPS. Jest to tak zwana aktywacja zewnętrznym źródłem węgla [220]. W przypadku aktywacji SPS przez sacharozę mechanizm jest analogiczny, ponieważ sacharoza ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym na, m.in. glukozę, co tłumaczy wyższy stopień usunięcia MB w obecności glukozy przy pH powyżej 6.

Rezultat przeprowadzonych badań osiągnąłem wyznaczając parametry użytkowe procesu oczyszczania, tj. czas procesu, początkowe pH, dawkę PS oraz dawkę glukozy i sacharozy. Stwierdziłem, że dekoloryzacja MB zachodzi przy udziale trzech rodników: siarczanowego, hydroksylowego i ponadtlenkowego. Dominującymi formami utleniającymi były rodniki ponadtlenkowe, co potwierdziłem na podstawie przeprowadzonego testu zmiataczy rodników. Wykazałem, że działanie glukozy i sacharozy jako aktywatorów organicznych zapewnia wyższą wydajność dekoloryzacji w porównaniu do zastosowania wyłącznie nadsiarczanu sodu oraz nadsiarczanu sodu i światła widzialnego (bez dodatku cukrów), co stwierdziłem na podstawie stopnia usunięcia barwnika ($R\%$) oraz matematycznie obliczonego czasu połowicznego rozpadu MB ($t/2$). Najwyższy stopień usunięcia barwnika (84%) zaobserwowałem po 90 min reakcji zachodzącej w obecności nadsiarczanu sodu o stężeniu 6,5 mM i glukozy o stężeniu 100 mM przy $\text{pH} = 12$. W analogicznych warunkach czas połowicznego rozpadu MB ($t/2$) w procesie zachodzącym w obecności wyłącznie SPS wynosił 58,7 min i został skrócony do 37,1 min w procesie zachodzącym w obecności SPS aktywowanego glukozą i światłem widzialnym. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem, że aktywacja SPS przez badane aktywatory organiczne i przy udziale światła widzialnego jest możliwa przy szerokim zakresie pH, co stwierdziłem przeprowadzając testy dekoloryzacji w zakresie od 6 do 12. Wydajność dekoloryzacji w zakresie pH od 6 do 12 nie była mniejsza niż 50%. Nie stosowałem niższego odczynu (<6), ponieważ pH ścieków barwnych wynosi zwykle powyżej 6 [39].

Przeprowadzone badania pozwoliły mi wykazać, że zastosowanie glukozy i sacharozy umożliwia uzyskać wyższy stopień degradacji MB, przy jednoczesnym skróceniu czasu reakcji, w porównaniu do innych procesów zaawansowanego utleniania, takich jak ozonowanie czy fotokataliza. Opracowana metoda jest innowacyjna w stosunku do innych badań prezentowanych w literaturze dotyczących rozkładu barwników i innych zanieczyszczeń organicznych [145,221–226]. Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań umożliwiły mi wykazać, że opracowana metoda jest interesującą alternatywą dla trzeciego stopnia oczyszczania ścieków zawierających błękit metylenowy w zakresie stężeń MB w zakresie od 1 do 4 mg/dm^3 , dla których oczyszczanie w konwencjonalnych systemach oczyszczania daje słabe efekty.

5.2 Fotokatalityczny rozkład chlorfenwinfosu na fotokatalizatorach modyfikowanych kwasem bursztynowym i pirogronowym

Celem moich dalszych badań przedstawionych w **artykule nr 2** było opracowanie modyfikowanych fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym. Generalnie zastosowanie modyfikacji katalizatorów ma na celu m.in. poszerzyć absorpcję światła widzialnego przez

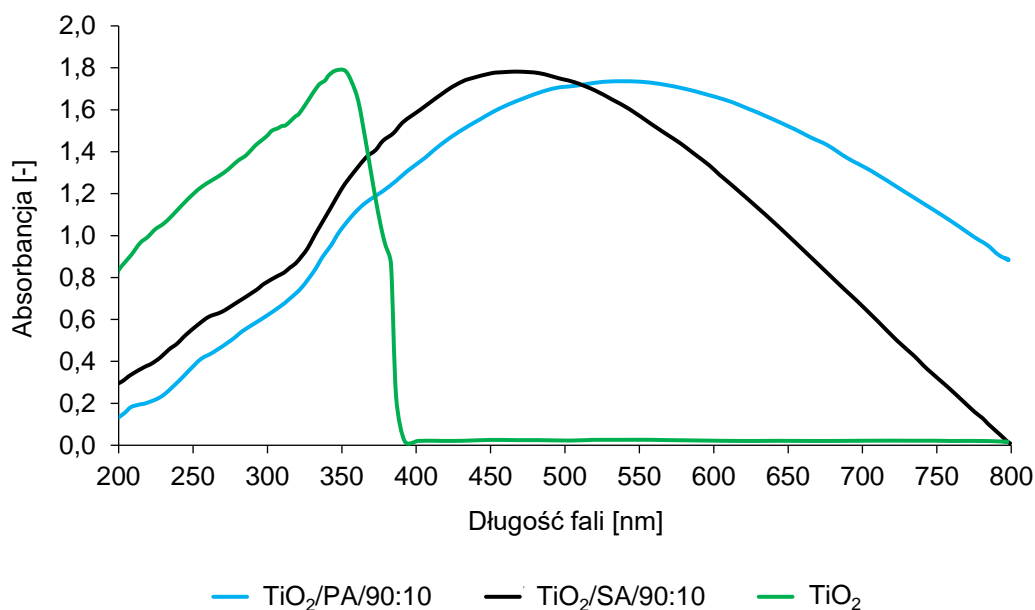
wprowadzenie dodatkowych stanów energetycznych, a tym samym zintensyfikować przewodność katalizatorów oraz zahamować lub ograniczyć proces transformacji anatazu w rutyl [227–230]. **Na podstawie przeglądu literaturowego do badań wybrałem kwasy organiczne: bursztynowy i pirogronowy, które umożliwiają osiągnięcie efektów wspomnianych powyżej. Wybrałem materiały, które są łatwo dostępne w środowisku, a jednocześnie odznaczają się niską toksycznością względem organizmów żywych.**

Kwasy pirogronowy i bursztynowy są naturalnie dostępnymi kwasami (związki cyklu Krebsa). Kwas pirogronowy jest najprostszym z alfa-ketokwasów, a kwas bursztynowy jest kwasem dikarboksylowym. Ponadto, kwas bursztynowy i pirogronowy są kwasami naturalnie dostępnymi i charakteryzują się niską toksycznością wobec organizmów żywych. Na przykład, EC50 po 48 godzinach w stosunku do *Daphnia magna* wynosi 374,2 mg/dm³ (kwas bursztynowy) [231], podczas gdy LD50 w stosunku do myszy wynosi 3,5 g/kg (kwas pirogronowy) [232]. Ilości stosowane podczas moich prac badawczych były kilkaset razy mniejsze.

Modyfikacja kwasami organicznymi jest prostą i szybką technologią poprawy funkcjonalności fotokatalizatorów [175,233–235]. **W ramach prac badawczych zastosowałem metodę polegającą na mechanicznym mieszaniu kwasu z fotokatalizatorem, a następnie na niskotemperaturowym suszeniu komponentu. Zastosowany przeze mnie sposób modyfikacji TiO₂ różni się od innych metod (np. metoda zol-żel, fizyczne i chemiczne osadzanie w fazie gazowej, kopolimeracja, metoda solwotermalna [236,237]) przede wszystkim czasem otrzymania zmodyfikowanego fotokatalizatora (16 godzin) i niską temperaturą suszenia (100°C).** Przykładowo w badaniach [238] fotokatalizator domieszkowany węglem metodą zol-żel utrzymano w czasie ponad 36 godzin. Z kolei w badaniach [239] do suszenia stosowano temperaturę 1000°C. Zgodnie z danymi literaturowymi [240], wysoka temperatura suszenia (>500°C) prowadzi do powstawania materiałów o niższej powierzchni właściwej, z powodu aglomeracji nanocząstek katalizatorów. Zastosowanie kwasów zmniejsza to zjawisko, prowadzi do wzrostu krystalitów, a tym samym do zwiększenia powierzchni czynnej katalizatorów.

Zastosowanie kwasów organicznych odgrywa pozytywną rolę w rozszerzaniu zakresu absorpcji promieniowania w kierunku światła widzialnego. Grupy karboksylowe (–COOH) z kwasu pirogronowego oraz grupy karboksylowe i ketonowe (C=O) z kwasu bursztynowego mogą tworzyć wiązania z nanocząstkami TiO₂ i umożliwiają przesunięcie zdolności absorpcyjnych [241,242]. Zastosowane w moich pracach badawczych innowacyjne podejście modyfikacji tlenku tytanu (IV) za pomocą kwasu pirogronowego i bursztynowego umożliwiło przesunięcie pasm absorpcji w kierunku

promieniowania widzialnego, co potwierdziłem na podstawie badań spektrofotometrycznych. Wynika to z przeniesienia elektronów z kwasu organicznego do pasma przewodnictwa TiO_2 i pojawienia się nowego wiązania C-O-Ti [243]. Komercyjny TiO_2 wykazuje krawędź absorpcji przy około 380 nm, podczas gdy fotokatalizatory zmodyfikowane kwasami organicznymi wykazały zdolność do pochłaniania światła widzialnego (Rysunek 2). W porównaniu do czystego TiO_2 zaobserwowałem przesunięcie maksimum absorpcji do długości fali $\lambda = 468$ nm dla tlenku tytanu (IV) zmodyfikowanego kwasem bursztynowym (proporcje 90:10) i $\lambda = 528$ nm w przypadku tlenku tytanu (IV) zmodyfikowanego kwasem pirogronowym (proporcje 90:10).

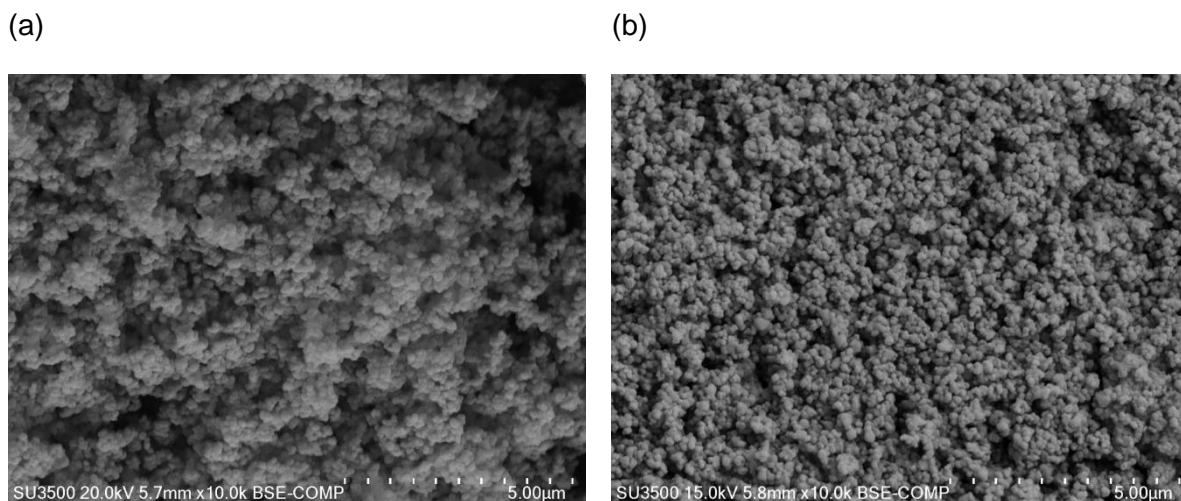


Rysunek 2 Widma UV-Vis badanych fotokatalizatorów

Objaśnienie: $\text{TiO}_2/\text{PA}/90:10$ to TiO_2 zmodyfikowany kwasem pirogronowym (proporcje 90:10), $\text{TiO}_2/\text{SA}/90:10$ to TiO_2 zmodyfikowany kwasem bursztynowym (proporcje 90:10), TiO_2 to czysty, niemodyfikowany fotokatalizator

Na podstawie analizy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) stwierdziłem zmiany w strukturze TiO_2 zmodyfikowanego kwasami organicznymi, co świadczyło o pojawieniu się nowych pasm absorpcyjnych. Nowe pasma absorpcyjne są spowodowane reakcją pomiędzy grupami obecnymi na powierzchni tlenku tytanu (IV) a produktami rozkładu kwasu, co stwierdziłem na podstawie analizy danych literaturowych [233]. Modyfikacja kwasami organicznymi spowodowała, że kryształy zmodyfikowanego TiO_2 nieznacznie się wydłużyły, co przyczyniło się do wyższej aktywności fotokatalitycznej (Rysunek 3) [244]. Ponadto, w zmodyfikowanych fotokatalizatorach cząstki TiO_2 nie występowały w postaci złożonych aglomeratów, jak w przypadku komercyjnego

półprzewodnika. Dyspersja cząstek zwiększa powierzchnię właściwą, co poprawiło właściwości fotokatalityczne otrzymanych fotokatalizatorów [245].



Rysunek 3 Mikrografy SEM: (a) czysty TiO_2 i (b) TiO_2 zmodyfikowany kwasem pirogronowym

Wyniki tego badania wykazały, że zaproponowana przez mnie metoda modyfikacji komercyjnego TiO_2 jest wysoce efektywna i pozwoliła mi na wytworzenie katalizatora aktywnego w świetle widzialnym. Fotokataliza prowadzona w obecności fotokatalizatorów modyfikowanych kwasami organicznymi jest interesującą alternatywą dla fotodegradacji chlorfenwinfosu o stężeniu do około 1 mg/dm^3 . Po 60 minutach reakcji uzyskałem 85% stopień usunięcia CFVP stosując fotokatalizator zmodyfikowany kwasem pirogronowym w porównaniu do 48% w przypadku reakcji zachodzącej z udziałem czystego TiO_2 .

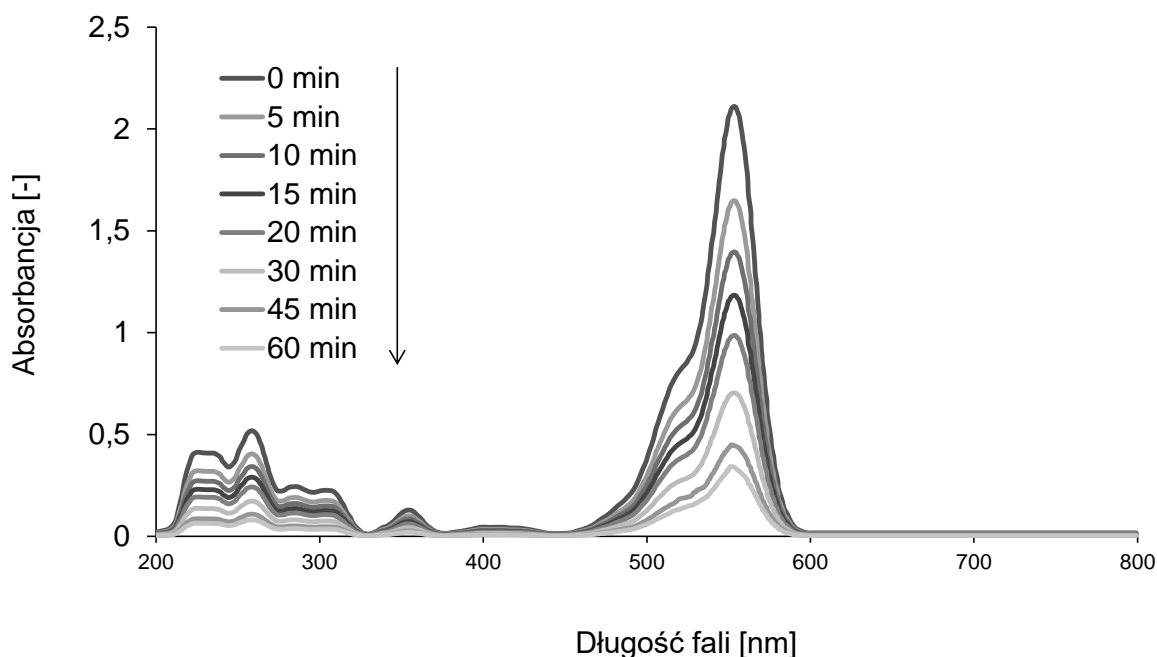
5.3 Wspomaganie dekoloryzacji rodaminu B za pomocą ultradźwięków i światła widzialnego

W artykule nr 3 zbadalem możliwość wspomaganie procesu aktywacji SPS światłem widzialnym i glukozą za pomocą ultradźwięków. Do aktywacji SPS zastosowałem glukozę, ponieważ badania wstępne wykazały wyższą wydajność procesu dekoloryzacji RhB w obecności tego cukru, w porównaniu do sacharozy. Potwierdziłem raz jeszcze rezultaty swoich badań przedstawionych w **artykule nr 1**, gdzie wykazałem, że stopień dekoloryzacji MB jest wyższy w obecności glukozy.

W swoich badaniach wykazałem, że zaletą zastosowania wspomaganie aktywacji SPS przez ultradźwięki jest przede wszystkim umożliwienie dekoloryzacji barwnika o wysokich stężeniach środowiskowych (do 20 mg/dm^3). Działanie ultradźwięków ma na

celu obniżyć dawkę SPS oraz glukozy, a równocześnie obniżyć wymaganą moc generatora ultradźwięków, co znacząco redukuje koszty eksploatacyjne opracowanej metody. Zastosowanie ultradźwięków jest hybrydową metodą aktywacji. Podczas procesu ultradźwiękowego pęcherzyki kawitacyjne rozpadają się, co lokalnie powoduje powstawanie wysokich temperatur i ciśnienia [246,247]. Połączenie tych czynników generuje rodniki siarczanowe ($SO_4^{\bullet-}$), hydroksylowe ($\bullet OH$) i ponadtlenkowe ($O_2^{\bullet-}$), co stwierdziłem na podstawie przeprowadzonego testu zmiataczy rodników, dlatego dekoloryzacja RhB ma mechanizm rodnikowy. Uzyskałem wyniki podobne do uzyskanych przez autorów publikacji [149], którzy zastosowali test zmiataczy rodników na nadtlendiosiarczanie ($S_2O_2^-$) aktywowanym ultradźwiękami.

W celu potwierdzenia głównego mechanizmu wspomaganej aktywacji SPS, przeprowadziłem badanie kinetyki reakcji oraz analizę widm absorpcyjnych. Matematycznie obliczony czas połowicznego rozpadu wykazał większą wydajność procesu wspomaganej aktywacji SPS przez ultradźwięki, glukozę i światło widzialne. Aby szczegółowo zbadać mechanizm degradacji RhB, pod uwagę brałem nie tylko wartość absorbancji przy długości fali $\lambda = 554$ nm, czyli maksymalnego piku absorbancji, ale przede wszystkim pełne widmo UV-Vis ($\lambda = 200-800$ nm), co pokazałem na rysunku poniżej (Rysunek 4). Na podstawie wyznaczonych widm absorpcyjnych zaobserwowałem zjawisko określane jako przesunięcie hipsochromowe [248], tj. przesunięcie piku absorpcji w trakcie procesu oczyszczania. Związane jest to z mechanizmem degradacji RhB pod wpływem światła widzialnego, co również zaobserwowali autorzy innych badań nad AOPs, w tym fotokatalizy [249]. Ponieważ przesunięcie piku absorpcji jest niewielkie, głównym mechanizmem degradacji rodaminu B w procesie wspomaganej aktywacji SPS przez ultradźwięki, glukozę i światło widzialne jest proces N-deetylacji, co stwierdziłem w oparciu o analizę źródeł literaturowych [250,251].



Rysunek 4 Widmo UV-Vis dla procesu dekoloryzacji SPS aktywowanym glukozą, światłem widzialnym i ultradźwiękami

Wyniki uzyskane w trakcie badań wykazały, że wspomagana aktywacja SPS w porównaniu z innymi metodami odznacza się krótkim czasem reakcji (60 minut) oraz wysokim stopniem usunięcia RhB (85%). Stwierdziłem, że zastosowanie ultradźwięków (US) oraz aktywatora organicznego (glukoza) umożliwia na znaczne przyspieszenie procesu dekoloryzacji RhB oraz zwiększenie skuteczności oczyszczania, zwłaszcza w przypadku stężenia RhB na poziomie do 20 mg/dm³. Zaletą technologii są również niskie koszty eksploatacyjne (lampa o mocy 10 W) oraz wykorzystanie nietoksycznych odczynników (glukoza). Dekoloryzacja RhB zachodzi pod wpływem promieniowania widzialnego, którego źródłem jest lampa o niskiej mocy i w porównaniu do innych stosowanych lamp wysokiej mocy, jest to wartość od 30 do nawet 50 razy mniejsza [221]. Wspomagana aktywacja SPS charakteryzuje się wyższą wydajnością w porównaniu na przykład z systemem H₂O₂/US (nadtlenek wodoru aktywowany ultradźwiękami) [252,253]. Czas reakcji potrzebny do osiągnięcia 85% odbarwienia jest ponad pięciokrotnie krótszy w porównaniu z badaniami przeprowadzonymi w publikacji [254].

5.4 Zaawansowany rozkład chlorfenwinfosu z rzeczywistych próbek ścieków komunalnych

W **artykułach nr 4 i 5** skupiłem się na badaniu zaawansowanego utleniania chlorfenwinfosu z rzeczywistych próbek ścieków komunalnych pochodzących z odpływów z oczyszczalni ścieków, co jest elementem wyróżniającym na tle innych, jak do tej pory prowadzonych przez autorów innych badań. Potrzebę badań na próbkach ścieków rzeczywistych uzasadnia fakt, że skład i jakość ścieków zmienia się w zależności od pory roku, procesów technologicznych, bieżącej eksploatacji obiektu, remontów i awarii. Dodatkowo, w ściekach mogą występować związki, które obniżają efektywność AOPs.

W **artykule nr 4** przeprowadziłem badania wstępne dotyczące rozkładu CFVP w oczyszczonych ściekach komunalnych i wyznaczyłem podstawowe parametry procesowe takie jak czas procesu i dawka SPS. W odpływie ścieków oczyszczonych nie zidentyfikowałem chlorfenwinfosu. Źródłem tego pestycydu był wzorzec o stężeniu 1 mg/dm^3 wprowadzony do próbki ścieków. Uzyskane w ramach procesu SPS/Vis (nadsiarczan sodu aktywowany glukozą i światłem widzialnym) wyniki porównałem z klasycznymi procesami AOPs, tj. fotokataliza z udziałem komercyjnego TiO_2 aktywowanego promieniowaniem UV (TiO_2/UV) oraz fotolizy ozonu (O_3/UV). Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdziłem możliwość rozkładu CFVP w procesie SPS/Vis. W rezultacie zastosowanych AOPs, po 20 minutach reakcji uzyskałem 37%, 61% i 82% stopień usunięcia CFVP, odpowiednio dla procesu TiO_2/UV , O_3/UV i SPS/Vis. Stwierdziłem niepełny rozkład CFVP w każdym z badanych procesów, co prawdopodobnie wynikało z wpływu substancji utrudniających utlenianie, takich jak jony węglanowe (CO_3^{2-}) lub wodorowęglanowe (HCO_3^-) [255]. Chociaż określenie wpływu substancji utrudniających zaawansowane utlenianie, takich jak jony NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- lub CO_3^{2-} było poza zakresem zaplanowanych prac badawczych, ich znaczenie nie jest pomijalne [256]. Substancje zakłócające mogą konkurować o miejsca aktywne fotokatalizatora lub wpływać negatywnie na absorpcję promieniowania UV i Vis, zmniejszając w ten sposób skuteczność degradacji zanieczyszczeń. Jony te mogą reagować z rodnikami utleniającymi ($\cdot\text{OH}$ i $\text{SO}_4^{\cdot-}$), tworząc mniej reaktywne rodniki. Na przykład jony węglanowe (CO_3^{2-}) i wodorowęglanowe (HCO_3^-) mogą reagować rodnikami hydroksylowymi i siarczanowymi, tworząc jon $\text{CO}_3^{\cdot-}$ o potencjale utleniającym $E^0 = 1,63 \text{ V}$, zatem nawet o około 40% słabszym potencjale utleniającym od rodnika hydroksylowego i ponad 50% słabszym od rodnika hydroksylowego [257].

Ponieważ celem **artykułu nr 4** było potwierdzenie przeze mnie możliwości zastosowania SPS aktywowanego glukozą i światłem widzialnym do eliminacji CFVP, w **artykule nr 5** skupiłem się głównie na praktycznych aspektach procesu zaawansowanego utleniania

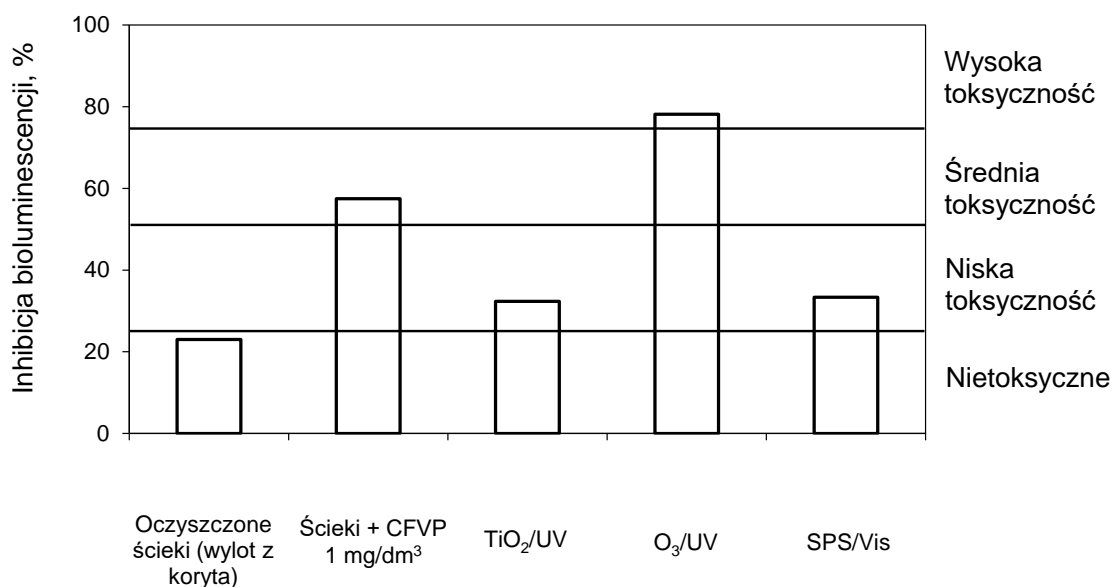
ścieków w świetle widzialnym. W artykule nr 5 część badawczą rozszerzyłem o eksperymenty dotyczące mineralizacji CFVP, analizę toksyczności roztworów poprocesowych, jak również wyznaczenie wskaźników zapotrzebowania na energię elektryczną.

Badanie mineralizacji CFVP ma na celu ułatwienie podjęcia decyzji o potencjalnej dalszej optymalizacji technologii i wyborze najkorzystniejszego i najbezpieczniejszego procesu oczyszczania ścieków. Jest to związane przede wszystkim z ryzykiem generowania w trakcie procesu zaawansowanego utleniania ubocznych produktów reakcji, które mogą powodować toksyczność roztworu po procesie oczyszczania. **Prowadzone przeze mnie badania porównawcze konwencjonalnych procesów AOPs takich jak fotokataliza (TiO_2/UV) oraz fotoliza ozonu (O_3/UV) z opracowaną technologią aktywacji SPS za pomocą glukozy i światła widzialnego (SPS/Vis), były kontynuacją badań podjętych w artykule nr 4.**

Uzyskane przeze mnie rezultaty wykazały, że próbki pobrane po procesie SPS/Vis charakteryzowały się wyższym stopniem usunięcia TOC. W ciągu 20 minut uzyskałem 81% stopień usunięcia TOC w procesie SPS/Vis, a 52% i 62% odpowiednio dla TiO_2/UV i O_3/UV . Wysoki stopień mineralizacji wynikał zarówno z właściwości generowanych w trakcie zaawansowanego utleniania rodników (hydroksylowych i siarczanowych), jak i ich potencjału utleniającego. W trakcie fotokatalizy (TiO_2/UV) wytwarzana jest tylko jedna cząsteczka rodnika hydroksylowego, podczas gdy w trakcie fotolizy ozonu (O_3/UV) dwie cząsteczki [126,258], czego rezultatem jest wyższy stopień mineralizacji CFVP w procesie O_3/UV . Z kolei w trakcie procesu SPS/Vis generowane są rodniki siarczanowe o wyższym potencjalnie niż rodniki hydroksylowe. Wyższy stopień mineralizacji wynika również z szybkości utleniania rodnikami siarczanowymi w porównaniu do rodników hydroksylowych oraz dłuższego okresu półtrwania rodnika $\text{SO}_4^{\bullet-}$, co stwierdziłem na podstawie analizy danych literaturowych [96,259]. Okres półtrwania rodnika $\text{SO}_4^{\bullet-}$ wynosi $t/2 = 30\text{-}40 \mu\text{s}$, natomiast rodnika $\bullet\text{OH}$ $t/2 = 20 \text{ ns}$ [260], co świadczy o większej możliwości utleniania zanieczyszczeń przez rodnik siarczanowy, ponieważ mogą one dłużej pozostawać w roztworze, działając utleniająco na mikrozanieczyszczenia [261].

Z uwagi na niepełny rozkład CFVP przeprowadziłem ocenę toksyczności roztworów poprocesowych, mając na względzie możliwość generowania w trakcie procesu ubocznych produktów utleniania, takich jak kwas 2,4-dichlorobenzoesowy [262], który działa drażniąco na skórę i oczy oraz może powodować podrażnienie dróg oddechowych [263]. W publikacji [264] autorzy stwierdzili, że efekt toksyczny działania chlorfenwinfosu jest osiągnięty, gdy pozostałość TOC w roztworze jest mniejsza niż 10 mg/dm^3 .

Na rysunku poniżej (Rysunek 5) przedstawiłem stopień zahamowania bioluminescencji bakterii *Aliivibrio fischeri* po 15 minutach kontaktu z roztworami poprocesowymi. Efekt toksyczny względem bakterii odniosłem do klasyfikacji toksyczności stosowanej przez autorów wielu prac [265–268]. Próbkę komunalnych ścieków oczyszczonych zanieczyszczoną wzorcem CFVP o stężeniu 1 mg/dm^3 charakteryzują się średnią toksycznością względem testowanych organizmów. Stwierdziłem, że zastosowanie procesów SPS/Vis i TiO_2/UV umożliwia uzyskanie próbek o toksyczności niższej w porównaniu do ścieków zanieczyszczonych CFVP, zatem szkody środowiskowe spowodowane zrzutem ścieków zanieczyszczonych CFVP bez dodatkowego oczyszczania będą poważniejsze niż potencjalne szkody środowiskowe spowodowane zrzutem ścieków oczyszczonych w procesie SPS/Vis lub TiO_2/UV .



Rysunek 5 Inhibicja bioluminescencji bakterii *Aliivibrio fischeri*

Zaletą stosowania SPS/Vis zamiast TiO_2/UV są niskie koszty eksploatacyjne, wynikające przede wszystkim z wykorzystania energii promieniowania słonecznego (światła widzialnego) jako odnawialnego źródła energii, co stwierdziłem w oparciu o analizę obliczonych matematycznie wskaźników zużycia energii (E_{EO} oraz E_S). Proces SPS/Vis jest najbardziej ekonomiczny spośród zbadanych układów technologicznych i charakteryzuje się zużyciem energii elektrycznej na poziomie około $E_{EO} = 11,6 \text{ kWh/m}^3$ oraz $E_S = 70,2 \text{ kWh/kg TOC}$, co jest wartością około 2-krotnie niższą w porównaniu do procesów TiO_2/UV i O_3/UV .

5.5 Zastosowanie promotorów organicznych w zaawansowanych procesach utleniania prowadzonych w świetle widzialnym – przegląd literaturowy

Przeładowe artykuły nr 6 i 7 stanowią podsumowanie zebranej przeze mnie w toku prowadzonych badań, wiedzy i doświadczeń w zakresie zaawansowanych procesów utleniania prowadzonych w obecności światła widzialnego.

W artykule nr 6 podsumowałem metody usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków za pomocą AOPs prowadzonych w obecności światła widzialnego. Analizowałem następujące procesy: fotokataliza, utlenianie rodnikami siarczanowymi oraz fotoelektrokataliza. Ważnym aspektem pracy jest analiza parametrów procesowych, które wpływają na degradację zanieczyszczeń, w tym: stężenie początkowe zanieczyszczeń, dawka katalizatorów i utleniaczy, pH roztworu oraz czas procesu. W szczególności skupiłem się na omówieniu głównych mechanizmów związanych z aktywacją światłem widzialnym. Artykuł zawiera łącznie 220 pozycji literaturowych, z czego około 80% to publikacje nie starsze niż 5 lat od daty opublikowania manuskryptu (2022). **Na podstawie przeprowadzonej kwerendy literatury stwierdziłem, że w dalszym ciągu brak jest wystarczającej liczby badań dotyczących eliminacji CFVP w AOPs, w szczególności pod wpływem światła widzialnego. Stanowi to podstawę to rozpoczęcia kolejnych prac badawczych i rozwoju w tym kierunku.**

W artykule nr 7 podjąłem próbę wypełnienia jednej z nisz w AOPs jaką jest aktywacja SPS związkami organicznymi (aktywatorami). Opracowanie artykułu przeglądowego wymagało ode mnie szczegółowego zgłębienia tematyki zastosowania różnych aktywatorów organicznych takich jak kwas askorbinowy, benzochinon, związki powierzchniowo czynne czy też struktury metaloorganiczne (MOF, ang. *metal-organic frameworks*) i krytycznej oceny ich skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody lub ścieków. W artykule wykorzystałem również wiedzę i doświadczenie zebrane w trakcie własnych prac badawczych w zakresie wykorzystania cukrów (glukozy i sacharozy) jako aktywatorów organicznych SPS. W artykule nr 7 omówiłem możliwości zastosowania aktywatorów organicznych i wpływu parametrów procesowych (początkowe stężenie zanieczyszczeń, czas procesu, dawka SPS, dawka aktywatorów, pH roztworu) w trakcie utleniania mikrozanieczyszczeń przez SPS aktywowany substancjami organicznymi. Analizę parametrów procesowych rozszerzyłem o dane dotyczące wpływu mocy i rodzaju stosowanych lamp na aktywację SPS.

Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego wykazałem, że zastosowanie substancji organicznych do aktywacji SPS ma duży potencjał aplikacyjny do usuwania mikrozanieczyszczeń. Przy odpowiednio dobranych parametrach procesowych możliwa jest niemal 100% degradacja mikrozanieczyszczeń. Rozważając jednak publikacje z ostatnich lat, więcej uwagi należałoby poświęcić praktycznym aspektom aktywacji SPS przez substancje

organiczne, w szczególności z uwagi na to, że zanieczyszczenia w ściekach występują w postaci złożonych mieszanin. **Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury w ramach artykułu nr 7 stwierdziłem, że istnieje niewielka liczba badań nad jednoczesną dekoloryzacją barwników takich jak błękit metylenowy i rodamina B, co było podstawą do rozpoczęcia badań w ramach kolejnej zaplanowanej publikacji [artykuł 8].**

5.6 Jednoczesna dekoloryzacja błękitu metylenowego i rodaminy B

W większości publikacji oceniana jest efektywność dekoloryzacji na podstawie analizy stopnia usunięcia pojedynczego barwnika [269–274]. Niewiele jest jednak badań poświęconych jednoczesnej degradacji mieszanin różnych substancji barwnych występujących w ściekach [275–277]. Jest to istotne, ponieważ barwniki występują zazwyczaj w kolorowych mieszaninach. Obecność różnych barwników może zarówno intensyfikować, jak i osłabiać proces degradacji zanieczyszczeń [220]. **Nowością badań przeprowadzonych przeze mnie w ramach publikacji [artykuł 8] jest ocena efektywności procesu jednoczesnej dekoloryzacji dwóch barwników: rodaminy B i błękitu metylenowego (RhB/MB), z wykorzystaniem SPS aktywowanego glukozą i światłem widzialnym. Istotnym aspektem pracy jest dostarczenie informacji na temat parametrów wpływających na jednoczesną degradację mieszanin barwników (rodamina B, błękit metylenowy). Dlatego eksperymenty dekoloryzacji mieszaniny barwników przeprowadziłem przy użyciu różnych parametrów procesowych, w tym dawki glukozy, stężenia SPS, pH roztworu i czas procesu, aby znaleźć najbardziej odpowiednie parametry dla degradacji RhB i MB w obecności światła widzialnego. Elementem znaczącym publikacji jest próba wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania dwóch rodaminy B i błękitu metylenowego w mieszaninie.**

W publikacji wykazałem, że wysokie dawki glukozy powodują obniżenie efektywności procesu dekoloryzacji barwników, ponieważ po przekroczeniu optymalnej dawki, glukoza może hamować efekt oczyszczania, gdyż jest również zaliczana do grupy zmiataczy rodników [278]. Podobnie jak w przypadku glukozy, stężenie SPS ma także istotny wpływ na dekoloryzację RhB i MB. Niska dawka SPS skutkuje niską gęstością generowanych rodników utleniających, a co za tym idzie niski stopień usunięcia barwników. Natomiast przekroczenie optymalnej dawki również powoduje obniżenie efektywności odbarwiania, najprawdopodobniej w wyniku reakcji anionu siarczanowego z rodnikami hydroksylowymi, co stwierdziłem w oparciu o analizę danych literaturowych [206,279]. Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych stwierdziłem również, że wysokie stężenie barwników zakłóca proces utleniania rodnikami, ponieważ zwiększenie stężenia z 1 do 20 mg/dm³ spowodowało prawie dwukrotne obniżenie stopnia usunięcia barwników. Jest to spowodowane wysokim zużyciem rodników utleniających wraz ze wzrostem stężenia barwnika, a tym samym obniża się

prawdopodobieństwo kolizji między rodnikami utleniającymi a cząsteczkami barwnika, co określiłem w oparciu o publikacje [280,281]. Ponadto, autorzy publikacji [282] wykazali, że wysokie stężenia barwników mogą powodować efekty konkurencji pomiędzy cząsteczkami barwnika, produktami reakcji i generowanymi rodnikami.

W oparciu o uzyskane wyniki stwierdziłem, że pH roztworu znacząco wpływa na kierunek generowania rodników, a w konsekwencji na szybkość dekoloryzacji barwników. Po 70 minutach reakcji maksymalny stopień usunięcia RhB i MB wynosił odpowiednio 64% i 83% przy pH = 4. Wzrost pH do 6 obniża stopień usunięcia barwników do około 38% w przypadku RhB i 62% w przypadku MB. Przy pH = 10 stopień usunięcia barwników wynosił zaledwie 21% dla RhB i 41% dla MB. Jest to wynikiem udziału różnych form rodników oksydacyjnych w zależności od pH. Rodniki siarczanowe dominują przy pH < 7, podczas gdy wzrost pH powoduje generowanie rodników hydroksylowych. W związku z tym skuteczność usuwania zmniejsza się z powodu zmiatania rodników $SO_4^{\bullet-}$ przez $\bullet OH$. Powyższe wnioski zweryfikowałem w oparciu o analizę publikacji [283,284].

W publikacji dokonałem szczegółowej oceny różnic pomiędzy stopniem usunięcia pojedynczego barwnika RhB i MB oraz mieszaniny tych barwników i zaobserwowałem znaczące różnice w wydajności odbarwiania. Podstawą oceny była analiza stopnia usunięcia barwników ($R\%$), wyznaczenie widma UV-Vis oczyszczanych roztworów (w zakresie długości fali $\lambda = 400-800$ nm) oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji. Stwierdziłem, że błękit metylenowy jest usuwany z roztworu w wyższym stopniu od RhB, zarówno jako pojedynczy barwnik, jak również w mieszaninie RhB/MB, co wykazałem poprzez analizę stopnia usunięcia barwników. Na podstawie analizy parametrów kinetycznych potwierdziłem, że szybkość degradacji błękitu metylenowego w mieszaninie RhB/MB była wyższa niż w przypadku RhB, co zostało również wykazane w publikacji [285]. Jedną z możliwych przyczyn tego zjawiska mogą być odmienne właściwości fizykochemiczne barwników, w tym rozpuszczalność w wodzie. W temperaturze 25°C, rodamina B jest mniej rozpuszczalna w wodzie w porównaniu do błękitu metylenowego ($RhB = 10$ g/dm³ i $MB = 43,6$ g/dm³). Z kolei autorzy publikacji [286–288] wskazują, że postać, w jakiej występują barwniki może mieć wpływ na skuteczność ich degradacji. Błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym w zakresie pH od 1,7 do 8, podczas gdy RhB ma dwie formy molekularne (kationową i zwitterjonową). Oznacza to, że zdysocjowana cząsteczka RhB przenosi ładunki z dodatnich na neutralne wraz ze wzrostem pH. Dlatego prawdopodobną przyczyną tego zjawiska może być stan naładowania barwników przy różnym pH. Może to skutkować bezpośrednim transferem elektronów z barwników do PS, co z kolei jest odpowiedzialne za odbarwienie barwnika. Nadsiarczan sodu (prekursor rodników $SO_4^{\bullet-}$) dysocjuje, generując jon $S_2O_8^{2-}$

z dwoma ładunkami ujemnymi. MB może dysocjować kationy, które łączą się z elektroujemnymi substancjami w roztworze wodnym. Dlatego szybkość odbarwiania była wyższa dla MB i niższa dla RhB. Innym powodem może być niższa absorpcja promieniowania Vis barwnika RhB w porównaniu do MB, co stwierdziłem analizując publikację [289]. Powyższe wnioski zweryfikowałem w oparciu o dane literaturowe [286–288,290,291].

Opracowana przeze mnie metoda jednoczesnej dekoloryzacji błękitu metylenowego i rodaminy B wykazuje wysoki potencjał i interesującą alternatywę dla innych, powszechnie stosowanych metod dekoloryzacji barwników. W porównaniu z innymi metodami dekoloryzacji, zaletą opracowanej metody jest krótki czas reakcji, wysoki stopień usunięcia barwników oraz efektywność energetyczna. Po 120 minutach prowadzenia procesu uzyskałem 87,8% i 54,7% stopień usunięcia odpowiednio MB i RhB. Czas ten był krótszy w porównaniu do technologii elektrochemicznej degradacji MB w obecności jonów siarczanowych, gdzie po 180 minutach reakcji usunięto 73% MB [223]. W odniesieniu do RhB, autorzy publikacji [292], stosując proces fotokatalizy (TiO_2 aktywowany promieniowaniem UV-LED), uzyskali 51% stopień usunięcia RhB po 180 minutach reakcji. Bardzo ważną zaletą opracowanego procesu jednoczesnej dekoloryzacji jest niskie zużycie energii, ponieważ zastosowałem źródło promieniowania o małej mocy (10 W). W publikacji [293] autorzy pomimo zastosowania lampy o mocy 300 W uzyskali 60% usunięcia RhB. Zastosowanie lampy o niskiej mocy znacząco redukuje zużycie energii elektrycznej, co stwierdziłem na podstawie wyznaczonego wskaźnika zużycia energii elektrycznej (E_{EO}). Efektywność energetyczna opracowanego przeze mnie procesu wynosi do 2,1 kWh/m³ i w porównaniu do procesu elektrochemicznej degradacji z wykorzystaniem elektrody Ti/SnO₂-Sb [294] jest to wartość ponad 38-krotnie niższa.

5.7 Zastosowanie wody odzyskanej ze ścieków w procesie elektrolizy

Celem utylitarnym pracy doktorskiej jest zastosowanie metody oczyszczania ścieków w celu uzyskania jakości wody wymaganej w procesie elektrolizy. Z uwagi na konieczność dywersyfikowania źródeł zasobów wodnych uzasadniona jest konieczność poszukiwania alternatywnych metod odnowy ścieków. Ścieki jak dotąd należały do niewykorzystanych zasobów wodnych [15,295,296]. Obecnie stosowane konwencjonalne metody oczyszczania ścieków komunalnych nie są przeznaczone do ponownego wykorzystania ścieków [297,298]. Przed podjęciem ostatecznego wyboru układu technologicznego należy wziąć pod uwagę czynniki ekonomiczne, środowiskowe i społeczne. Niezależnie od surowca, woda zasilająca elektrolizer musi być najpierw oczyszczona do wymagań określonych w [154] lub [156]. Do powszechnie stosowanych procesów produkcji wody o wystarczająco niskiej przewodności (poniżej 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) zalicza się odwróconą osmozę oraz wymianę jonową [157,158]. Jednakże ścieki są mieszaniną zużytych w trakcie działalności człowieka cieczy, roztworów, koloidów

i zawiesin. Oprócz substancji stałych zawieszonych w ściekach, ścieki zawierają przede wszystkim substancje organiczne, w tym mikrozanieczyszczenia, jak również mikroorganizmy chorobotwórcze. Powodują one zablokowanie membran z powodu gromadzenia się zanieczyszczeń na ich powierzchni membrany i wewnątrz porów oraz narastanie błony biologicznej, tj. wzrostu biofilmu na membranach, co również zmniejsza przepuszczalność membran.

Mając na względzie powyższe, w **artykule nr 9** autorzy publikacji przedstawili proces wyboru optymalnego systemu podczyszczania oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem procesów membranowych w celu uzyskania jakości wody wymaganej w procesie elektrolizy. **Analizę przeprowadzono przy założeniu, że będzie to kolejny etap ciągu technologicznego procesu odnowy wody ze ścieków. Autorzy artykułu skupili się na doborze optymalnej technologii produkcji wody o jakości wymaganej do zasilania elektrolizerów zakładając, że ścieki uprzednio zostaną podczyszczone w procesach zaawansowanego utleniania rodnikami siarczanowymi lub hydroksylowymi.** Kombinacja zaawansowanego utleniania z procesami membranowymi jest skutecznym rozwiązaniem eliminacji zarówno substancji organicznych jak i redukcji drobnoustrojów. Procesy zaawansowanego utleniania w tym przypadku pełnią rolę procesu obróbki wstępnej ścieków przed dalszym wprowadzeniem na membrany, co stwierdzono w oparciu o dane literaturowe [163–166]. **Znaczenie zintegrowanych AOPs z procesami membranowymi uzasadnia również fakt, że nie wszystkie klasyczne procesy oczyszczania radzą sobie z eliminacją zanieczyszczeń organicznych, powodując tym samym ryzyko zablokowania membrana z powodu gromadzenia się zanieczyszczeń na powierzchni membrany i wewnątrz porów** [299]. **Integracja AOPs z membranami może zmniejszyć zanieczyszczanie membran dzięki trzem mechanizmom: podwyższeniu hydrofilowości membran, indukowaniu właściwości przeciwbakteryjnych i degradacji zanieczyszczeń przez wytwarzane rodniki utleniające** [300,301]. Zastosowanie zintegrowanych AOPs z procesami membranowymi może również ograniczyć negatywne oddziaływania składników obecnych w wodzie zasilającej elektrolizer. Ma to na celu zapobiegać korozji sprzętu i biofoulingowi zarówno membran, jak i elektrolizera, ponieważ te negatywne zjawiska mogą generować dodatkowe koszty wytworzenia wodoru [302–304].

W **artykule nr 9** podjąłem się zaprojektowania instalacji do demineralizacji oczyszczonych ścieków komunalnych w celu wykorzystania ścieków jako surowca do elektrolizy. Autorzy publikacji przeprowadzili symulację komputerową stosując oprogramowanie WAVE firmy DuPont Water Solutions w celu potwierdzenia możliwości odzysku wody o pożądanej przewodności $< 5 \mu\text{S/cm}$. **Wyniki modelowania procesów**

membranowych w zakresie produkcji wody z oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem oprogramowania WAVE nie były dotychczas publikowane w literaturze naukowej, dlatego porównanie uzyskanych wyników nie było możliwe. Dodatkowo, z praktyki technologicznej wynika, że dobór odpowiedniego układu technologicznego powinien być każdorazowo poprzedzony pełną analizą fizykochemiczną i biologiczną ścieków. Jakość i docelowe parametry użytkowe determinują wybór układu technologicznego i jego dalszej efektywności.

Przeprowadzone w ramach tych prac badania pozwolą przedsiębiorstwom wodociągowo-kanalizacyjnym na wdrożenie podobnych technologii w zakładach komunalnych i przemysłowych w ramach procesów umożliwiających wtórne oczyszczanie ścieków do celów użytkowych (woda zasilająca elektrolizer). Artykuł ma przede wszystkim wymiar praktyczny, ponieważ opiera się na zastosowaniu oprogramowania do modelowania procesów membranowych. Zapotrzebowanie na wyniki tej pracy wynika m.in. z komunikatu Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów „Strategia wodorowa na rzecz Europy neutralnej dla klimatu” [305]. Aby gospodarka wodorowa mogła być efektywnie wdrażana, konieczne jest zwiększenie możliwości prowadzenia i zaawansowania badań, a w konsekwencji wdrażanie opracowanych rozwiązań i technologii wykorzystania wodoru w energetyce, transporcie i przemyśle, w tym prowadzenie badań nad metodami pozyskiwania i przetwarzania wody do elektrolizy.

Na podstawie przeprowadzonej symulacji siedmiu różnych układów technologicznych opartych na procesie ultrafiltracji oraz odwróconej osmozy autorzy publikacji stwierdzili, że dwa zaproponowane układy technologiczne umożliwiają odzysk wody o parametrach jakościowych spełniających określone wytyczne (przewodność wody < 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Wytypowane jako optymalne układy technologiczne polegają na zastosowaniu dwustopniowej odwróconej osmozy. Proponowane rozwiązania umożliwiają odzysk około 100 m³ wody dejonizowanej o przewodności około 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w ciągu 1 h pracy. Uzyskanie zamierzonej wydajności produktu wymaga około 133-145 m³/h oczyszczonych ścieków komunalnych, a stopień odzysku wody wynosi około 69%. Na podstawie uzyskanych wyników symulacji autorzy stwierdzili, że jakość wody odzyskanej ze ścieków jest zgodna z wytycznymi producentów elektrolizerów, takich jak na przykład Hydrogenics.

Wyniki tej pracy potwierdzają zarówno, że wybrane rozwiązania technologiczne umożliwiają odzysk wody ze ścieków komunalnych, jak również uzasadniają konieczność stosowania oprogramowania do symulacji działania systemu membranowego w celu wyboru najbardziej ekonomicznego i opłacalnego rozwiązania.

Wybór najbardziej optymalnego rozwiązania determinuje emisyjność wodoru i ostateczny koszt jego wyprodukowania. Dokonując klasyfikacji ze względu na metodę otrzymania wodoru, wodór wygenerowany w ramach elektrolizy wody zasilanej energią elektryczną wyprodukowaną za pomocą odnawialnych źródeł energii to wodór zielony, któremu nadawany jest mu globalny priorytet w procesie transformacji energetycznej. Technologia ta wykazuje kilka zalet, w tym możliwość uzyskania ultraczystego wodoru (klasa czystości $\geq 5,0$, tj. $\geq 99,999\%$) [306]. Koszty produkcji zielonego wodoru można obniżyć dzięki niskim kosztom energii słonecznej i wiatrowej, a także ulepszeniom technicznym [307]. Z tych powodów zielony wodór z elektrolizy wody cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Szacuje się, że do 2030 r. możliwe będzie obniżenie kosztów produkcji zielonego wodoru o około 60% [308].

6 Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowałem następujące wnioski:

1. Istnieją substancje organiczne powodujące aktywację tlenku tytanu (IV) i nadsiarczanu sodu pod wpływem światła widzialnego. Na podstawie przeprowadzonego testu zmiataczy rodników wykazałem, że w trakcie procesu generowane są rodniki utleniające. Modyfikacja TiO_2 za pomocą kwasu pirogronowego i bursztynowego umożliwiła przesunięcie pasm absorpcji TiO_2 w kierunku promieniowania widzialnego, co potwierdziły badania spektrofotometryczne oraz analiza skaningowej mikroskopii elektronowej. Zastosowanie glukozy i sacharozy umożliwia aktywację SPS w świetle widzialnym i wygenerowanie rodników utleniających, co wykazałem na podstawie testu zmiataczy rodników **Tym samym uzyskałem odpowiedź na zdefiniowane pytanie badawcze: „Czy istnieją substancje organiczne powodujące aktywację tlenku tytanu (IV) i nadsiarczanu sodu pod wpływem światła widzialnego?”**.
2. Możliwy jest rozkład błękitu metylenowego, rodamininy B i chlorfenwinfosu pod wpływem światła widzialnego, co określiłem na podstawie analizy stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń oraz parametrów kinetycznych reakcji utleniania. Przeprowadzone badania pozwoliły mi stwierdzić, że zastosowanie glukozy i sacharozy umożliwia uzyskać wyższy stopień usunięcia barwników, przy jednoczesnym skróceniu czasu reakcji. Zastosowanie fotokatalizatorów modyfikowanych kwasami organicznymi umożliwia uzyskać około 2-krotnie wyższy stopień usunięcia CFVP w porównaniu do niemodyfikowanego TiO_2 . **Tym samym uzyskałem odpowiedź na zdefiniowane pytanie badawcze: „Czy możliwy jest rozkład błękitu metylenowego, rodamininy B i chlorfenwinfosu pod wpływem światła widzialnego?”**.
3. Możliwe jest zmniejszenie toksyczności roztworów poddanych zaawansowanemu procesowi utleniania pod wpływem światła widzialnego. Mając na względzie możliwość generowania w trakcie procesu zaawansowanego utleniania ubocznych produktów reakcji, przeprowadziłem analizę toksyczności roztworów poprocesowych zawierających chlorfenwinfos. Stwierdziłem, że proces zaawansowanego utleniania prowadzony w obecności SPS aktywowanego glukozą i światłem widzialnym umożliwia uzyskanie próbki o toksyczności niższej w porównaniu do ścieków zanieczyszczonych CFVP. **Tym samym uzyskałem odpowiedź na zdefiniowane pytanie badawcze:**

„Czy możliwe jest zmniejszenie toksyczności roztworów poddanych zaawansowanemu procesowi utleniania pod wpływem światła widzialnego?”.

4. Określiłem efektywność procesu oczyszczania ścieków zawierających błękit metylenowy z wykorzystaniem zaawansowanych procesów utleniania wspomaganych światłem widzialnym. Opracowane metody aktywacji fotokatalizatora oraz utleniaczy są znacząco lepsze o dotychczas stosowanych procesów zaawansowanego utleniania MB, RhB i CFVP, co stwierdziłem na podstawie porównania efektywności opracowanej technologii i analizy danych literaturowych. **Tym samym rozwiązałem problem badawczy.**
5. **Potwierdziłem możliwość zastosowania glukozy i sacharozy do aktywacji SPS do zaawansowanego utleniania błękitu metylenowego i rodaminy B.** Aktywacja SPS jest możliwa dlatego, że glukoza i sacharoza są substancjami optycznie czynnymi i wykazują tendencję do rotacji płaszczyzny światła, co tłumaczy ich aktywność w świetle widzialnym.
6. **Potwierdziłem możliwość zastosowania kwasu bursztynowego i kwasu pirogronowego do powlekania powierzchni komercyjnego TiO_2 i jego zastosowania do zaawansowanego utleniania chlorfenwinfosu.** Zastosowanie kwasów organicznych miało pozytywną rolę w rozszerzaniu zakresu absorpcji promieniowania przez TiO_2 . **Tym samym zrealizowałem cel naukowy pracy.**
7. Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników potwierdziłem, że możliwy jest rozkład mikrozanieczyszczeń w wyniku zaawansowanych procesów utleniania prowadzonych pod wpływem światła widzialnego. **Tym samym zweryfikowałem i potwierdziłem postawioną hipotezę badawczą.**

7 Literatura

- [1] WHO, 1 in 3 people globally do not have access to safe drinking water – UNICEF, WHO, (2019). <https://www.who.int/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water-unicef-who> (accessed May 5, 2023).
- [2] ONZ, Międzynarodowa Dekada Wody 2018–2028 ONZ, Www.Unic.Un.Org.Pl. (n.d.). [//www.unic.un.org.pl/dekada-wody/index/3219](http://www.unic.un.org.pl/dekada-wody/index/3219) (accessed May 22, 2023).
- [3] T. Luo, R. Young, P. Reig, AQUEDUCT PROJECTED WATER STRESS COUNTRY RANKINGS, (2015).
- [4] H. Xu, Y. Jia, Z. Sun, J. Su, Q.S. Liu, Q. Zhou, G. Jiang, Environmental pollution, a hidden culprit for health issues, *Eco-Environment & Health*. 1 (2022) 31–45. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.04.003>.
- [5] B. Li, H. Wan, Y. Cai, J. Peng, B. Li, Q. Jia, X. Yuan, Y. Wang, P. Zhang, B. Hong, Z. Yang, Human activities affect the multidecadal microplastic deposition records in a subtropical urban lake, China, *Science of The Total Environment*. 820 (2022) 153187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153187>.
- [6] J. Aravind kumar, T. Krithiga, S. Sathish, A.A. Renita, D. Prabu, S. Lokesh, R. Geetha, S.K.R. Namasivayam, M. Sillanpaa, Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis, *Science of The Total Environment*. 831 (2022) 154808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>.
- [7] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Liu, V. Balaram, A.R.L. Ribeiro, Z. Lu, F. Stock, E. Carmona, M.R. Teixeira, L.A. Picos-Corrales, J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, C. Li, A. Pandey, D. Hocquet, G. Torri, G. Crini, Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review, *Environ Chem Lett*. 20 (2022) 2311–2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>.
- [8] N. Kasmuri, N.A.A. Tarmizi, A. Mojiri, Occurrence, impact, toxicity, and degradation methods of microplastics in environment—a review, *Environ Sci Pollut Res*. 29 (2022) 30820–30836. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18268-7>.
- [9] A. Mukhopadhyay, S. Duttagupta, A. Mukherjee, Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10 (2022) 107560. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107560>.
- [10] Z. Liu, X. Ren, X. Duan, A.K. Sarmah, X. Zhao, Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review, *Science of The Total Environment*. 863 (2023) 160818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160818>.
- [11] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, M. Fourmentin, A.R.L. Ribeiro, C. Noutsopoulos, F. Mapelli, É. Fenyvesi, M.G.A. Vieira, L.A. Picos-Corrales, J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, T. Sohajda, M.M. Huq, J. Soltan, G. Torri, M. Magureanu, C. Bradu, G. Crini, Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review, *Environ Chem Lett*. 20 (2022) 1333–1375. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5>.
- [12] S. Finckh, L.-M. Beckers, W. Busch, E. Carmona, V. Dulio, L. Kramer, M. Krauss, L. Posthuma, T. Schulze, J. Slootweg, P.C. Von der Ohe, W. Brack, A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents, *Environment International*. 164 (2022) 107234. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107234>.
- [13] K. Makanda, S. Nzama, T. Kanyerere, Assessing the Role of Water Resources Protection Practice for Sustainable Water Resources Management: A Review, *Water*. 14 (2022) 3153. <https://doi.org/10.3390/w14193153>.
- [14] C.O. Okoye, E.S. Okeke, K.C. Okoye, D. Echude, F.A. Andong, K.I. Chukwudozie, H.U. Okoye, C.D. Ezeonyejiaku, Occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products (PPCPs) and pesticides in African water systems: A need for timely intervention, *Heliyon*. 8 (2022) e09143. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09143>.

- [15] F.-Z. Lahlou, H.R. Mackey, T. Al-Ansari, Role of wastewater in achieving carbon and water neutral agricultural production, *Journal of Cleaner Production*. 339 (2022) 130706. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130706>.
- [16] A. Ismanto, T. Hadibarata, R.A. Kristanti, L. Maslukah, N. Safinatunnajah, W. Kusumastuti, Endocrine disrupting chemicals (EDCs) in environmental matrices: Occurrence, fate, health impact, physio-chemical and bioremediation technology, *Environmental Pollution*. 302 (2022) 119061. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119061>.
- [17] Z. Karimidastenaee, T. Avellán, M. Sadegh, B. Kløve, A.T. Haghighi, Unconventional water resources: Global opportunities and challenges, *Science of The Total Environment*. 827 (2022) 154429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154429>.
- [18] E.S. Okeke, O.A. Olagbaju, C.O. Okoye, C.I. Addey, K.I. Chukwudozie, J.O. Okoro, G.G. Deme, D. Ewusi-Mensah, E. Igun, O. Ejeromedoghene, E.C. Odii, O. Oderinde, V.C. Iloh, S. Abesa, Microplastic burden in Africa: A review of occurrence, impacts, and sustainability potential of bioplastics, *Chemical Engineering Journal Advances*. 12 (2022) 100402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100402>.
- [19] EMCDDA, Wastewater analysis and drugs — a European multi-city study, (n.d.). https://www.emcdda.europa.eu/publications/html/pods/waste-water-analysis_en (accessed May 22, 2023).
- [20] O. Komolafe, W. Mroziak, J. Dolfing, K. Acharya, L. Vassalle, C.R. Mota, R. Davenport, Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil, *J Environ Manage*. 287 (2021) 112286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112286>.
- [21] Y.E. Hammoudani, F. Dimane, Occurrence and fate of micropollutants during sludge treatment: Case of Al-Hoceima WWTP, Morocco, *Environmental Challenges*. 5 (2021) 100321. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100321>.
- [22] P. Bhatt, G. Bhandari, M. Bilal, Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10 (2022) 107598. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107598>.
- [23] R. Furén, K. Flanagan, R.J. Winston, R.A. Tirpak, J.D. Dorsey, M. Viklander, G.-T. Blecken, Occurrence, concentration, and distribution of 38 organic micropollutants in the filter material of 12 stormwater bioretention facilities, *Sci Total Environ*. 846 (2022) 157372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157372>.
- [24] D. Itzhari, Z. Ronen, The Emergence of Antibiotics Resistance Genes, Bacteria, and Micropollutants in Grey Wastewater, *Applied Sciences*. 13 (2023) 2322. <https://doi.org/10.3390/app13042322>.
- [25] S.Y. Bunting, D.J. Lapworth, E.J. Crane, J. Grima-Olmedo, A. Koroša, A. Kuczyńska, N. Mali, L. Rosenqvist, M.E. van Vliet, A. Togola, B. Lopez, Emerging organic compounds in European groundwater, *Environmental Pollution*. 269 (2021) 115945. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115945>.
- [26] Y. Vasseghian, S. Hosseinzadeh, A. Khataee, E.-N. Dragoi, The concentration of persistent organic pollutants in water resources: A global systematic review, meta-analysis and probabilistic risk assessment, *Science of The Total Environment*. 796 (2021) 149000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149000>.
- [27] J. Lukač Reberski, J. Terzić, L.D. Maurice, D.J. Lapworth, Emerging organic contaminants in karst groundwater: A global level assessment, *Journal of Hydrology*. 604 (2022) 127242. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127242>.
- [28] Y. Ding, X. Zheng, L. Yu, R. Lu, X. Wu, X. Luo, B. Mai, Occurrence and Distribution of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Amphibian Species: Implications from Biomagnification Factors Based on Quantitative Fatty Acid Signature Analysis, *Environ. Sci. Technol*. 56 (2022) 3117–3126. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07416>.

- [29] F.E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R.A. Akbour, M. Hamdani, Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process, *Groundwater for Sustainable Development*. 13 (2021) 100575. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575>.
- [30] L. Girones, A.L. Oliva, V.L. Negrin, J.E. Marcovecchio, A.H. Arias, Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling, *Marine Pollution Bulletin*. 172 (2021) 112864. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112864>.
- [31] M.N. Subramaniam, P.S. Goh, D. Kanakaraju, J.W. Lim, W.J. Lau, A.F. Ismail, Photocatalytic membranes: a new perspective for persistent organic pollutants removal, *Environ Sci Pollut Res*. 29 (2022) 12506–12530. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14676-x>.
- [32] G. Karthigadevi, S. Manikandan, N. Karmegam, R. Subbaiya, S. Chozhavendhan, B. Ravindran, S.W. Chang, M.K. Awasthi, Chemico-nanotreatment methods for the removal of persistent organic pollutants and xenobiotics in water – A review, *Bioresource Technology*. 324 (2021) 124678. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124678>.
- [33] D. Negrete-Bolagay, C. Zamora-Ledezma, C. Chuya-Sumba, F.B. De Sousa, D. Whitehead, F. Alexis, V.H. Guerrero, Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods, *Journal of Environmental Management*. 300 (2021) 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>.
- [34] K.C. Jones, Persistent Organic Pollutants (POPs) and Related Chemicals in the Global Environment: Some Personal Reflections, *Environ. Sci. Technol*. 55 (2021) 9400–9412. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08093>.
- [35] V.L. Marlatt, S. Bayen, D. Castaneda-Cortès, G. Delbès, P. Grigorova, V.S. Langlois, C.J. Martyniuk, C.D. Metcalfe, L. Parent, A. Rwigemera, P. Thomson, G. Van Der Kraak, Impacts of endocrine disrupting chemicals on reproduction in wildlife and humans, *Environmental Research*. 208 (2022) 112584. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112584>.
- [36] Md.A. Islam, S.M.N. Amin, M.A. Rahman, A.S. Juraimi, Md.K. Uddin, C.L. Brown, A. Arshad, Chronic effects of organic pesticides on the aquatic environment and human health: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 18 (2022) 100740. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100740>.
- [37] B. Manu, S. Chaudhari, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource Technology*. 82 (2002) 225–231. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00190-0).
- [38] A. Paz, J. Carballo, M.J. Pérez, J.M. Domínguez, Biological treatment of model dyes and textile wastewaters, *Chemosphere*. 181 (2017) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.046>.
- [39] D.A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol*. 16 (2019) 1193–1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.
- [40] S.B. Jadhav, A.S. Chougule, D.P. Shah, C.S. Pereira, J.P. Jadhav, Application of response surface methodology for the optimization of textile effluent biodecolorization and its toxicity perspectives using plant toxicity, plasmid nicking assays, *Clean Techn Environ Policy*. 17 (2015) 709–720. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0827-3>.
- [41] D. Rawat, V. Mishra, R.S. Sharma, Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes, *Chemosphere*. 155 (2016) 591–605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>.
- [42] S. Khan, A. Malik, Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye, *Environ Sci Pollut Res Int*. 25 (2018) 4446–4458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0783-7>.

- [43] K. Vikrant, B.S. Giri, N. Raza, K. Roy, K.-H. Kim, B.N. Rai, R.S. Singh, Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges, *Bioresour Technol.* 253 (2018) 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.029>.
- [44] B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation.* 3 (2019) 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- [45] M. Gendrot, J. Andreani, I. Dufлот, M. Boxberger, M. Le Bideau, J. Mosnier, P. Jardot, I. Fonta, C. Rolland, H. Bogreau, S. Hutter, B. La Scola, B. Pradines, Methylene blue inhibits replication of SARS-CoV-2 in vitro, *International Journal of Antimicrobial Agents.* 56 (2020) 106202. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2020.106202>.
- [46] G. Scigliano, G.A. Scigliano, Methylene blue in covid-19, *Medical Hypotheses.* 146 (2021) 110455. <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.110455>.
- [47] N. Dabholkar, S. Gorantla, S.K. Dubey, A. Alexander, R. Taliyan, G. Singhvi, Repurposing methylene blue in the management of COVID-19: Mechanistic aspects and clinical investigations, *Biomedicine & Pharmacotherapy.* 142 (2021) 112023. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.112023>.
- [48] D. Hamidi-Alamdari, S. Hafizi-Lotfabadi, A. Bagheri-Moghaddam, H. Safari, M. Mozdourian, Z. Javidarabshahi, A. Peivandi-Yazdi, A. Ali-Zeraati, A. Sedaghat, F. Poursadegh, F. Barazandeh-Ahmadabadi, M. Agheli-Rad, S.M. Tavousi, S. Vojouhi, S. Amini, M. Amini, S. Majid-Hosseini, A. Tavanaee-Sani, A. Ghiabi, S. Nabavi-Mahalli, N. Morovatdar, O. Rajabi, G. Koliakos, Methylene blue for treatment of hospitalized Covid-19 patients: a randomized, controlled, open-label clinical trial, phase 2, *Rev Invest Clin.* 73 (2021) 190–198. <https://doi.org/10.24875/RIC.21000028>.
- [49] M. Oveisi, M. Alinia Asli, N.M. Mahmoodi, Carbon nanotube based metal-organic framework nanocomposites: Synthesis and their photocatalytic activity for decolorization of colored wastewater, *Inorganica Chimica Acta.* 487 (2019) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.021>.
- [50] S. Hoenke, I. Serbian, H.-P. Daigner, R. Csuk, Mitocanic Di- and Triterpenoid Rhodamine B Conjugates, *Molecules.* 25 (2020) 5443. <https://doi.org/10.3390/molecules25225443>.
- [51] W. Chen, J. Mo, X. Du, Z. Zhang, W. Zhang, Biomimetic dynamic membrane for aquatic dye removal, *Water Research.* 151 (2019) 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.078>.
- [52] K. Shakir, A.F. Elkafrawy, H.F. Ghoneimy, S.G. Elrab Beheir, M. Refaat, Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation, *Water Research.* 44 (2010) 1449–1461. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.029>.
- [53] L. Yu, Y. Mao, L. Qu, Simple Voltammetric Determination of Rhodamine B by Using the Glassy Carbon Electrode in Fruit Juice and Preserved Fruit, *Food Anal. Methods.* 6 (2013) 1665–1670. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9580-1>.
- [54] S.S. Imam, H.F. Babamale, A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents, *Asian Journal of Chemical Sciences.* (2020) 25–37. <https://doi.org/10.9734/ajocs/2020/v7i119013>.
- [55] J.P. Giesy, K.R. Solomon, D. Mackay, J. Anderson, Evaluation of evidence that the organophosphorus insecticide chlorpyrifos is a potential persistent organic pollutant (POP) or persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT), *Environmental Sciences Europe.* 26 (2014) 29. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0029-y>.
- [56] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG, 2022. <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/1107/2022-11-21/pol> (accessed May 21, 2023).

- [57] I. T. Cousins, C. A. Ng, Z. Wang, M. Scheringer, Why is high persistence alone a major cause of concern?, *Environmental Science: Processes & Impacts*. 21 (2019) 781–792. <https://doi.org/10.1039/C8EM00515J>.
- [58] Kanadyjskie Centrum Bezpieczeństwa i Higieny Pracy, CCOHS: Pesticides - General, (2023). <https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/pesticides/general.html> (accessed May 5, 2023).
- [59] P. Lutz, D. Wiaderna, S. Gralewicz, B. Kur, Exposure to chlorphenvinphos, an organophosphate insecticide, prevents from behavioral sensitization to amphetamine, *Int J Occup Med Environ Health*. 19 (2006) 132–141. <https://doi.org/10.2478/v10001-006-0017-6>.
- [60] J. Sismeyro-Vivas, N. Abrantes, J.L. Pereira, B.B. Castro, F. Gonçalves, Short-term effects of Quirlan® (chlorfenvinphos) on the behavior and acetylcholinesterase activity of *Gambusia holbrooki*, *Environmental Toxicology*. 22 (2007) 194–202. <https://doi.org/10.1002/tox.20256>.
- [61] B. Sosnowska, B. Huras, A. Krokosz, B. Bukowska, The effect of bromfenvinphos, its impurities and chlorfenvinphos on acetylcholinesterase activity, *International Journal of Biological Macromolecules*. 57 (2013) 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.02.011>.
- [62] A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, M.S. Mastuli, Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study, *Journal of Taibah University for Science*. 14 (2020) 305–313. <https://doi.org/10.1080/16583655.2020.1736767>.
- [63] J.A. Malvestiti, E. Fagnani, D. Simão, R.F. Dantas, Optimization of UV/H₂O₂ and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology, *Environmental Technology*. 40 (2019) 1910–1922. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432698>.
- [64] W. Zhang, W. Lv, X. Li, J. Yao, Electrochemical oxidative degradation of indigo wastewater based on chlorine-containing system, *Pigment & Resin Technology*. 49 (2019) 46–54. <https://doi.org/10.1108/PRT-08-2019-0070>.
- [65] R. Shoukat, S.J. Khan, Y. Jamal, Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater, *Journal of Water Process Engineering*. 29 (2019) 100804. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100804>.
- [66] U. Roy, S. Manna, S. Sengupta, P. Das, S. Datta, A. Mukhopadhyay, A. Bhowal, Dye Removal Using Microbial Biosorbents, in: G. Crini, E. Lichtfouse (Eds.), *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Innovative Materials*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 253–280. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4_8.
- [67] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management*. 85 (2007) 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.002>.
- [68] Ministerstwo Infrastruktury, Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 4 listopada 2022 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Wisły (Dz.U. 2023 poz. 300), 2022. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20230000300> (accessed May 5, 2023).
- [69] Ministerstwo Infrastruktury, Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 16 listopada 2022 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Odry (Dz.U. 2023 poz. 335), 2022. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20230000335> (accessed May 5, 2023).
- [70] R. Serrano, F.J. López, F. Hernández, J.B. Peña, Bioconcentration of Chlorpyrifos, Chlorfenvinphos, and Methidathion in *Mytilus galloprovincialis*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 59 (1997) 968–975. <https://doi.org/10.1007/s001289900577>.

- [71] Q. Wu, S. Wang, P. Thangavel, Q. Li, H. Zheng, J. Bai, R. Qiu, Phytostabilization Potential of *Jatropha Curcas* L. in Polymetallic Acid Mine Tailings, *International Journal of Phytoremediation*. 13 (2011) 788–804. <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.525562>.
- [72] A. Ccancapa, A. Masiá, A. Navarro-Ortega, Y. Picó, D. Barceló, Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment, *Environmental Pollution*. 211 (2016) 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.059>.
- [73] S.S. Koranteng, D.A. Darko, D. Nukpezah, G.K. Ameka, Pesticides Bioconcentration Potential of Aquatic Plants in the Volta Lake, *West African Journal of Applied Ecology*. 26 (2018) 193–202. <https://doi.org/10.4314/wajae.v26i0>.
- [74] G. Pérez-Lucas, N. Vela, A.E. Aatik, S. Navarro, G. Pérez-Lucas, N. Vela, A.E. Aatik, S. Navarro, Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile, in: *Pesticides - Use and Misuse and Their Impact in the Environment*, IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82418>.
- [75] Parlament Europejski i Rada, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, 2013. <http://data.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj/pol> (accessed May 21, 2023).
- [76] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr Pollution Rep.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [77] S.J. Mazivila, I.A. Ricardo, J.M.M. Leitão, J.C.G. Esteves da Silva, A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 24 (2019) e00072. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00072>.
- [78] L. Hu, P. Wang, T. Shen, Q. Wang, X. Wang, P. Xu, Q. Zheng, G. Zhang, The application of microwaves in sulfate radical-based advanced oxidation processes for environmental remediation: A review, *Science of The Total Environment*. 722 (2020) 137831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137831>.
- [79] L. Zhou, Q. Zhao, X. Yang, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, M. Sleiman, C. Richard, Sulfate radical mediated degradation of 5-halogenosalicylic acids: Phenoxy radical transformation pathways, *Chemical Engineering Journal*. 394 (2020) 124839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124839>.
- [80] D. Gola, A. kriti, N. Bhatt, M. Bajpai, A. Singh, A. Arya, N. Chauhan, S.K. Srivastava, P.K. Tyagi, Y. Agrawal, Silver nanoparticles for enhanced dye degradation, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 4 (2021) 100132. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100132>.
- [81] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 97 (2021) 111–128. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>.
- [82] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere*. 275 (2021) 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [83] S. Das, A.P. Bhat, P.R. Gogate, Degradation of dyes using hydrodynamic cavitation: Process overview and cost estimation, *Journal of Water Process Engineering*. 42 (2021) 102126. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102126>.
- [84] K. Xie, J. Fang, L. Li, J. Deng, F. Chen, Progress of graphite carbon nitride with different dimensions in the photocatalytic degradation of dyes: A review, *Journal of Alloys and Compounds*. 901 (2022) 163589. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163589>.
- [85] A.S.M. Nur, M. Sultana, A. Mondal, S. Islam, F.N. Robel, A. Islam, Mst.S.A. Sumi, A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation, *Journal of Water Process Engineering*. 47 (2022) 102728. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728>.

- [86] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R.V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, *Chemosphere*. 308 (2022) 136524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>.
- [87] Y. He, W. Sang, W. Lu, W. Zhang, C. Zhan, D. Jia, Recent Advances of Emerging Organic Pollutants Degradation in Environment by Non-Thermal Plasma Technology: A Review, *Water*. 14 (2022) 1351. <https://doi.org/10.3390/w14091351>.
- [88] A. Buthiyappan, A.R.A. Aziz, W.M.A.W. Daud, Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents, *Reviews in Chemical Engineering*. 32 (2016) 1–47. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>.
- [89] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poullos, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J Environ Manage*. 195 (2017) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- [90] M. Schneider, L. Bláha, Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water, *Environmental Sciences Europe*. 32 (2020) 94. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00371-0>.
- [91] H. Xia, C. Li, G. Yang, Z. Shi, C. Jin, W. He, J. Xu, G. Li, A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*. 287 (2022) 131981. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131981>.
- [92] P.K. Pandis, C. Kalogirou, E. Kanellou, C. Vaitis, M.G. Savvidou, G. Sourkouni, A.A. Zorpas, C. Argiris, Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review, *ChemEngineering*. 6 (2022) 8. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6010008>.
- [93] S. Giannakis, K.-Y.A. Lin, F. Ghanbari, A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs), *Chemical Engineering Journal*. 406 (2021) 127083. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>.
- [94] X. Duan, S. Yang, S. Waclawek, G. Fang, R. Xiao, D.D. Dionysiou, Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103849>.
- [95] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, *Water*. 12 (2020) 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [96] X. Xia, F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Q. Li, J. Jiang, G. Zhang, Q. Zhao, A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism, *Frontiers in Chemistry*. 8 (2020). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.592056> (accessed May 24, 2023).
- [97] M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>.
- [98] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Applied Sciences*. 9 (2019) 2489. <https://doi.org/10.3390/app9122489>.
- [99] K.P. Sundar, S. Kanmani, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chemical Engineering Research and Design*. 154 (2020) 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035>.
- [100] N. Kolobov, M.G. Goesten, J. Gascon, Metal–Organic Frameworks: Molecules or Semiconductors in Photocatalysis?, *Angewandte Chemie International Edition*. 60 (2021) 26038–26052. <https://doi.org/10.1002/anie.202106342>.

- [101] M. Fang, X. Tan, Z. Liu, B. Hu, X. Wang, Recent Progress on Metal-Enhanced Photocatalysis: A Review on the Mechanism, Research (Wash D C). 2021 (2021) 9794329. <https://doi.org/10.34133/2021/9794329>.
- [102] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, X. Li, A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, Chinese Journal of Catalysis. 43 (2022) 178–214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4).
- [103] X.-P. Wu, M.-Y. Yang, Z.-J. Zhou, Z.-X. Luan, L. Zhao, Y.-C. Chu, Chapter 16 - Photocatalysis, in: C. García-Iriepa, M. Marazzi (Eds.), Theoretical and Computational Photochemistry, Elsevier, 2023: pp. 387–415. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91738-4.00009-9>.
- [104] E. Brillas, A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies, Chemosphere. 250 (2020) 126198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>.
- [105] M. Moradi, A. Elahinia, Y. Vasseghian, E.-N. Dragoi, F. Omid, A. Mousavi Khaneghah, A review on pollutants removal by Sono-photo -Fenton processes, Journal of Environmental Chemical Engineering. 8 (2020) 104330. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104330>.
- [106] J.P. Ribeiro, M.I. Nunes, Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review, Environmental Research. 197 (2021) 110957. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>.
- [107] P.V. Nidheesh, S.O. Ganiyu, C.A. Martínez-Huitle, E. Mousset, H. Olvera-Vargas, C. Trellu, M. Zhou, M.A. Oturan, Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 53 (2023) 887–913. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>.
- [108] D. Zhi, Y. Lin, L. Jiang, Y. Zhou, A. Huang, J. Yang, L. Luo, Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates: A review, Journal of Environmental Management. 260 (2020) 110125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110125>.
- [109] W. Huang, S. Xiao, H. Zhong, M. Yan, X. Yang, Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review, Chemical Engineering Journal. 418 (2021) 129297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129297>.
- [110] D.T. Oyekunle, E.A. Gendy, J. Ifthikar, Z. Chen, Heterogeneous activation of persulfate by metal and non-metal catalyst for the degradation of sulfamethoxazole: A review, Chemical Engineering Journal. 437 (2022) 135277. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135277>.
- [111] B. Wang, Y. Wang, A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater, Science of The Total Environment. 831 (2022) 154906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906>.
- [112] T. Zhang, S. Wu, N. Li, G. Chen, L. Hou, Applications of vacancy defect engineering in persulfate activation: Performance and internal mechanism, Journal of Hazardous Materials. 449 (2023) 130971. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130971>.
- [113] L. Mansouri, C. Tizaoui, S.-U. Geissen, L. Bousselmi, A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water, Journal of Hazardous Materials. 363 (2019) 401–411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.003>.
- [114] M. Hussain, M.S. Mahtab, I.H. Farooqi, The applications of ozone-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, 1. 9 (2020) 191–214.
- [115] C.V. Rekhate, J.K. Shrivastava, Decolorization of Azo Dye Solution by Ozone Based Advanced Oxidation Processes: Optimization Using Response Surface Methodology and Neural Network, Ozone: Science & Engineering. 42 (2020) 492–506. <https://doi.org/10.1080/01919512.2020.1714426>.

- [116] T. Azuma, M. Usui, T. Hayashi, Inactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria in Wastewater by Ozone-Based Advanced Water Treatment Processes, *Antibiotics*. 11 (2022) 210. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11020210>.
- [117] J. Scaria, P.V. Nidheesh, Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes, *Current Opinion in Chemical Engineering*. 36 (2022) 100830. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100830>.
- [118] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry*. 79 (2007) 293–465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
- [119] O.S. Andrienko, N.S. Kobotaeva, E.I. Marakina, V.I. Sachkov, T.S. Skorokhodova, I.V. Amelichkin, Prospects of photocatalysis in diesel fraction purification, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1145 (2019) 012035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1145/1/012035>.
- [120] C.B. Anucha, I. Altin, E. Bacaksiz, V.N. Stathopoulos, Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies, *Chemical Engineering Journal Advances*. 10 (2022) 100262. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100262>.
- [121] S. Sharma, R.K. Sharma, K. Gaur, J.F. Catala Torres, S.A. Loza-Rosas, A. Torres, M. Saxena, M. Julin, A.D. Tinoco, Fueling a Hot Debate on the Application of TiO₂ Nanoparticles in Sunscreen, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 2317. <https://doi.org/10.3390/ma12142317>.
- [122] H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N.N.M. Jafri, N.S. Suhaimin, A.M. Nasir, N.H. Alias, A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment, *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>.
- [123] M. Trochowski, M. Kobielski, B. Pucelik, J.M. Dabrowski, W. Macyk, Dihydroxyanthraquinones as stable and cost-effective TiO₂ photosensitizers for environmental and biomedical applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 438 (2023) 114517. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114517>.
- [124] A. Holm, M. Hamandi, F. Simonet, B. Jouguet, F. Dapozze, C. Guillard, Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*. 253 (2019) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.042>.
- [125] A. Gordeeva, T. Thersleff, Y.-J. Hsu, C. Liebske, P. Ulmer, O. Andersson, U. Haussermann, Electronic structure characterization of TiO₂-II with the α -PbO₂ structure by electron-energy-loss-spectroscopy and comparison with anatase, brookite, and rutile, *Journal of Solid State Chemistry*. 322 (2023) 123952. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123952>.
- [126] G. Sujatha, S. Shanthakumar, F. Chiampo, UV Light-Irradiated Photocatalytic Degradation of Coffee Processing Wastewater Using TiO₂ as a Catalyst, *Environments*. 7 (2020) 47. <https://doi.org/10.3390/environments7060047>.
- [127] V. Etcheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 25 (2015) 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- [128] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill.), *Top Catal.* 34 (2005) 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>.
- [129] R. Lv, Y.-Q. Liang, Z.-Y. Li, S.-L. Zhu, Z.-D. Cui, S.-L. Wu, Flower-like CuS/graphene oxide with photothermal and enhanced photocatalytic effect for rapid bacteria-killing using visible light, *Rare Met.* 41 (2022) 639–649. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01759-4>.
- [130] A. Malathi, P. Arunachalam, V.S. Kirankumar, J. Madhavan, A.M. Al-Mayouf, An efficient visible light driven bismuth ferrite incorporated bismuth oxyiodide (BiFeO₃/BiOI)

- composite photocatalytic material for degradation of pollutants, *Optical Materials*. 84 (2018) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.067>.
- [131] Q. Zhang, X. Chen, H. Wang, X. Bai, X. Deng, Q. Yao, J. Wang, B. Tang, W. Lin, S. Li, Controllable synthesis of peapod-like TiO₂@GO@C electrospun nanofiber membranes with enhanced mechanical properties and photocatalytic degradation abilities towards methylene blue, *New J. Chem.* 44 (2020) 3755–3763. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06249A>.
- [132] S. Khan, X. He, J.A. Khan, H.M. Khan, D.L. Boccelli, D.D. Dionysiou, Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system, *Chemical Engineering Journal*. 318 (2017) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.150>.
- [133] C.A.L. Graça, M.G. Maniero, L.M. De Andrade, J. Roberto Guimarães, A.C.S.C. Teixeira, Evaluation of amicarbazone toxicity removal through degradation processes based on hydroxyl and sulfate radicals, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 54 (2019) 1126–1143. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1643693>.
- [134] M. Malakootian, A. Shahesmaeili, M. Faraji, H. Amiri, S. Silva Martinez, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis, *Process Safety and Environmental Protection*. 134 (2020) 292–307. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.004>.
- [135] X. Ding, L. Gutierrez, J.-P. Croue, M. Li, L. Wang, Y. Wang, Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison, *Chemosphere*. 253 (2020) 126655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126655>.
- [136] P. Chanikya, P.V. Nidheesh, D. Syam Babu, A. Gopinath, M. Suresh Kumar, Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes, *Separation and Purification Technology*. 254 (2021) 117570. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117570>.
- [137] M. Radović Vučić, R. Baošić, J. Mitrović, M. Petrović, N. Velinov, M. Kostić, A. Bojić, Comparison of the advanced oxidation processes in the degradation of pharmaceuticals and pesticides in simulated urban wastewater: Principal component analysis and energy requirements, *Process Safety and Environmental Protection*. 149 (2021) 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.039>.
- [138] P.V. Nidheesh, G. Divyapriya, F. Ezzahra Titchou, M. Hamdani, Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*. 293 (2022) 121115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121115>.
- [139] H. Rashid, P.V. Nidheesh, Degradation of Textile Dye by Bimetallic Oxide Activated Peroxymonosulphate Process, *Catalysts*. 13 (2023) 195. <https://doi.org/10.3390/catal13010195>.
- [140] A.V. Karim, Y. Jiao, M. Zhou, P.V. Nidheesh, Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil, *Chemosphere*. 265 (2021) 129057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129057>.
- [141] Y. Li, G. Liu, J. He, H. Zhong, Activation of Persulfate for Groundwater Remediation: From Bench Studies to Application, *Applied Sciences*. 13 (2023) 1304. <https://doi.org/10.3390/app13031304>.
- [142] X. Li, B. Jie, H. Lin, Z. Deng, J. Qian, Y. Yang, X. Zhang, Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): Recent advances and prospects, *Journal of Environmental Management*. 308 (2022) 114664. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114664>.
- [143] J. Lee, U. von Gunten, J.-H. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>.

- [144]K.E. Manz, T.J. Adams, K.E. Carter, Furfural degradation through heat-activated persulfate: Impacts of simulated brine and elevated pressures, *Chemical Engineering Journal*. 353 (2018) 727–735. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.142>.
- [145]S. Ahmadi, C.A. Igwegbe, S. Rahdar, The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution, *Int J Ind Chem*. 10 (2019) 249–260. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0188-1>.
- [146]S. Al Hakim, S. Jaber, N. Zein Eddine, A. Baalbaki, A. Ghauch, Data for persulfate activation by UV light to degrade theophylline in a water effluent, *Data in Brief*. 27 (2019) 104614. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104614>.
- [147]J. Ding, L. Bu, Q. Zhao, F.T. Kabutey, L. Wei, D.D. Dionysiou, Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: Electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A, *Journal of Hazardous Materials*. 388 (2020) 121789. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121789>.
- [148]A. Fernandes, M.J. Nunes, A.S. Rodrigues, M.J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes, Electro-Persulfate Processes for the Treatment of Complex Wastewater Matrices: Present and Future, *Molecules*. 26 (2021) 4821. <https://doi.org/10.3390/molecules26164821>.
- [149]S. Nasser, A.H. Mahvi, M. Seyedsalehi, K. Yaghmaei, R. Nabizadeh, M. Alimohammadi, G.H. Safari, Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix, *Journal of Molecular Liquids*. 241 (2017) 704–714. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.137>.
- [150]K. O'Dowd, S.C. Pillai, Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104063. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>.
- [151]O. Delardas, P. Giannos, The ripple effects of the energy crisis on academia, *EMBO Reports*. 23 (2022) e56287. <https://doi.org/10.15252/embr.202256287>.
- [152]A. Kiselev, E. Magaril, R. Magaril, D. Panepinto, M. Ravina, M.C. Zanetti, Towards Circular Economy: Evaluation of Sewage Sludge Biogas Solutions, *Resources*. 8 (2019) 91. <https://doi.org/10.3390/resources8020091>.
- [153]L.R. Winter, N.J. Cooper, B. Lee, S.K. Patel, L. Wang, M. Elimelech, Mining Nontraditional Water Sources for a Distributed Hydrogen Economy, *Environ. Sci. Technol*. 56 (2022) 10577–10585. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02439>.
- [154]S.G. Simoes, J. Catarino, A. Picado, T.F. Lopes, S. di Bernardino, F. Amorim, F. Gírio, C.M. Rangel, T. Ponce de Leão, Water availability and water usage solutions for electrolysis in hydrogen production, *Journal of Cleaner Production*. 315 (2021) 128124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128124>.
- [155]D. Jing, A.A. Mohammed, A. Kadi, S. Elmirzaev, M.O. AL-Khafaji, M. Marefati, Wastewater treatment to improve energy and water nexus with hydrogen fuel production option: Techno-economic and process analysis, *Process Safety and Environmental Protection*. 172 (2023) 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.02.032>.
- [156]ASTM, Standard Specification for Reagent Water, (n.d.). <https://www.astm.org/d1193-06r18.html> (accessed May 5, 2023).
- [157]Lenntech, Process water production, (n.d.). <https://www.lenntech.pl/process-water.htm> (accessed May 21, 2023).
- [158]Lenntech, Mixed bed ion exchange demineralisation plants, (n.d.). <https://www.lenntech.com/applications/ultrapure/mixed/mixed-bed-plants.htm> (accessed May 21, 2023).
- [159]N. AlSawaftah, W. Abuwatfa, N. Darwish, G.A. Hussein, A Review on Membrane Biofouling: Prediction, Characterization, and Mitigation, *Membranes*. 12 (2022) 1271. <https://doi.org/10.3390/membranes12121271>.
- [160]E.M.V. Hoek, T.M. Weigand, A. Edalat, Reverse osmosis membrane biofouling: causes, consequences and countermeasures, *Npj Clean Water*. 5 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00183-0>.

- [161] S. Das, M.G. O'Connell, H. Xu, R. Bernstein, J.-H. Kim, K. Sankhala, T. Segal-Peretz, R. Shevate, W. Zhang, X. Zhou, S.B. Darling, J.B. Dunn, Assessing Advances in Anti-fouling Membranes to Improve Process Economics and Sustainability of Water Treatment, *ACS EST Eng.* 2 (2022) 2159–2173. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00184>.
- [162] H. Xu, K. Xiao, J. Yu, B. Huang, X. Wang, S. Liang, C. Wei, X. Wen, X. Huang, A Simple Method to Identify the Dominant Fouling Mechanisms during Membrane Filtration Based on Piecewise Multiple Linear Regression, *Membranes*. 10 (2020) 171. <https://doi.org/10.3390/membranes10080171>.
- [163] R. Żyłła, T. Boruta, M. Gmurek, R. Milala, S. Ledakowicz, Integration of advanced oxidation and membrane filtration for removal of micropollutants of emerging concern, *Process Safety and Environmental Protection*. 130 (2019) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.021>.
- [164] G. Gopalakrishnan, R.B. Jeyakumar, A. Somanathan, Challenges and Emerging Trends in Advanced Oxidation Technologies and Integration of Advanced Oxidation Processes with Biological Processes for Wastewater Treatment, *Sustainability*. 15 (2023) 4235. <https://doi.org/10.3390/su15054235>.
- [165] U. Sathya, null Keerthi, M. Nithya, N. Balasubramanian, Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment, *J Environ Manage*. 246 (2019) 768–775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.039>.
- [166] A. Giacobbo, G.L. Feron, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, A. Meneguzzi, A.M. Bernardes, Integration of membrane bioreactor and advanced oxidation processes for water recovery in leather industry, *Desalination and Water Treatment*. 56 (2015) 1712–1721. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.956346>.
- [167] B. Xing, C. Shi, C. Zhang, G. Yi, L. Chen, H. Guo, G. Huang, J. Cao, Preparation of TiO₂/Activated Carbon Composites for Photocatalytic Degradation of RhB under UV Light Irradiation, *Journal of Nanomaterials*. 2016 (2016) e8393648. <https://doi.org/10.1155/2016/8393648>.
- [168] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Chapter 6 - Photocatalysis, in: S.C. Ameta, R. Ameta (Eds.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018: pp. 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [169] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer, Singapore, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9>.
- [170] R. Ambati, P.R. Gogate, Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO₂ catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*. 40 (2018) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.002>.
- [171] Z. Khani, D. Schieppati, C.L. Bianchi, D.C. Boffito, The Sonophotocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in Water by MnOx-TiO₂ Systems with Tuned Band-Gaps, *Catalysts*. 9 (2019) 949. <https://doi.org/10.3390/catal9110949>.
- [172] C. Sivaraman, S. Vijayalakshmi, E. Leonard, S. Sagadevan, R. Jambulingam, Current Developments in the Effective Removal of Environmental Pollutants through Photocatalytic Degradation Using Nanomaterials, *Catalysts*. 12 (2022) 544. <https://doi.org/10.3390/catal12050544>.
- [173] P. Parnicka, P. Mazierski, T. Grzyb, Z. Wei, E. Kowalska, B. Ohtani, W. Lisowski, T. Klimczuk, J. Nadolna, Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light, *Journal of Catalysis*. 353 (2017) 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.017>.
- [174] T.-W. Liao, S.W. Verbruggen, N. Claes, A. Yadav, D. Grandjean, S. Bals, P. Lievens, TiO₂ Films Modified with Au Nanoclusters as Self-Cleaning Surfaces under Visible Light, *Nanomaterials*. 8 (2018) 30. <https://doi.org/10.3390/nano8010030>.
- [175] C.A. D'Amato, R. Giovannetti, M. Zannotti, E. Rommozzi, M. Minicucci, R. Gunnella, A. Di Cicco, Band Gap Implications on Nano-TiO₂ Surface Modification with Ascorbic Acid

- for Visible Light-Active Polypropylene Coated Photocatalyst, *Nanomaterials*. 8 (2018) 599. <https://doi.org/10.3390/nano8080599>.
- [176] H.-P. Qi, H.-L. Wang, D.-Y. Zhao, W.-F. Jiang, Preparation and photocatalytic activity of Ag-modified GO-TiO₂ mesocrystals under visible light irradiation, *Applied Surface Science*. 480 (2019) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.194>.
- [177] A. Mittal, B. Mari, S. Sharma, V. Kumari, S. Maken, K. Kumari, N. Kumar, Non-metal modified TiO₂: a step towards visible light photocatalysis, *J Mater Sci: Mater Electron*. 30 (2019) 3186–3207. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00651-9>.
- [178] A. Aljaafari, Effect of Metal and Non-metal Doping on the Photocatalytic Performance of Titanium dioxide (TiO₂): A Review, *Current Nanoscience*. 18 (2022) 499–519. <https://doi.org/10.2174/1573413717666210706115018>.
- [179] S. Chen, L. Yang, D. Wang, Photoelectric Properties of Single Layer TiS₂ Modified by Non-Metal Doping, *Russ. J. Phys. Chem.* 96 (2022) 3031–3037. <https://doi.org/10.1134/S0036024422130167>.
- [180] C. Tang, M. Cheng, C. Lai, L. Li, X. Yang, L. Du, G. Zhang, G. Wang, L. Yang, Recent progress in the applications of non-metal modified graphitic carbon nitride in photocatalysis, *Coordination Chemistry Reviews*. 474 (2023) 214846. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214846>.
- [181] S. Ali, Z. Li, S. Chen, A. Zada, I. Khan, I. Khan, W. Ali, S. Shaheen, Y. Qu, L. Jing, Synthesis of activated carbon-supported TiO₂-based nano-photocatalysts with well recycling for efficiently degrading high-concentration pollutants, *Catalysis Today*. 335 (2019) 557–564. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.044>.
- [182] P. Apopei, C. Orha, M.I. Popescu, C. Lazau, F. Manea, C. Catrinescu, C. Teodosiu, Diclofenac removal from water by photocatalysis- assisted filtration using activated carbon modified with N-doped TiO₂, *Process Safety and Environmental Protection*. 138 (2020) 324–336. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.012>.
- [183] Y.J.O. Asencios, V.S. Lourenço, W.A. Carvalho, Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO₂, *Catalysis Today*. 388–389 (2022) 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.064>.
- [184] H.-A.S. Tohamy, N.A. Fathy, M. El-Sakhawy, S. Kamel, Boosting the adsorption capacity and photocatalytic activity of activated carbon by graphene quantum dots and titanium dioxide, *Diamond and Related Materials*. 132 (2023) 109640. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109640>.
- [185] N. Farhadian, R. Akbarzadeh, M. Pirsahab, T.-C. Jen, Y. Fakhri, A. Asadi, Chitosan modified N, S-doped TiO₂ and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline, *International Journal of Biological Macromolecules*. 132 (2019) 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.217>.
- [186] H. Shehzad, E. Ahmed, A. Sharif, Z.H. Farooqi, M.I. Din, R. Begum, Z. Liu, L. Zhou, J. Ouyang, A. Irfan, I. Nawaz, Modified alginate-chitosan-TiO₂ composites for adsorptive removal of Ni(II) ions from aqueous medium, *International Journal of Biological Macromolecules*. 194 (2022) 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.140>.
- [187] R. Gajera, R.V. Patel, A. Yadav, P.K. Labhasetwar, Adsorption of cationic and anionic dyes on photocatalytic flyash/TiO₂ modified chitosan biopolymer composite, *Journal of Water Process Engineering*. 49 (2022) 102993. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102993>.
- [188] M. Cao, Y. Hou, E. Zhang, S. Tu, S. Xiong, Ascorbic acid induced activation of persulfate for pentachlorophenol degradation, *Chemosphere*. 229 (2019) 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.135>.
- [189] X. Hou, G. Zhan, X. Huang, N. Wang, Z. Ai, L. Zhang, Persulfate activation induced by ascorbic acid for efficient organic pollutants oxidation, *Chemical Engineering Journal*. 382 (2020) 122355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122355>.

- [190] Y. Sun, J.B. Mwandeje, L.M. Wangatia, F. Zabihi, J. Nedeljković, S. Yang, Enhanced Photocatalytic Performance of Surface-Modified TiO₂ Nanofibers with Rhodizonic Acid, *Adv. Fiber Mater.* 2 (2020) 118–122. <https://doi.org/10.1007/s42765-020-00037-9>.
- [191] S. Gahlot, F. Dappozze, S. Mishra, C. Guillard, High surface area g-C₃N₄ and g-C₃N₄-TiO₂ photocatalytic activity under UV and Visible light: Impact of individual component, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 9 (2021) 105587. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105587>.
- [192] S.S. Mohtar, F. Aziz, A.F. Ismail, N.S. Sambudi, H. Abdullah, A.N. Rosli, B. Ohtani, Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review, *Catalysts.* 11 (2021) 1160. <https://doi.org/10.3390/catal11101160>.
- [193] H. Esmaili, A. Kotobi, S. Sheibani, F. Rashchi, Photocatalytic degradation of methylene blue by nanostructured Fe/FeS powder under visible light, *Int J Miner Metall Mater.* 25 (2018) 244–252. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1567-x>.
- [194] J.-Q. Chen, D. Wang, M.-X. Zhu, C.-J. Gao, Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder, *Desalination.* 207 (2007) 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.06.012>.
- [195] S. Waclawek, H.V. Lutze, V.K. Sharma, R. Xiao, D.D. Dionysiou, Revisit the alkaline activation of peroxydisulfate and peroxymonosulfate, *Current Opinion in Chemical Engineering.* 37 (2022) 100854. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100854>.
- [196] Molekula Group, (13002238) D-(+)-Glucose [50-99-7], Molekula Group. (n.d.). <https://molekula.com/catalog/50-99-7/13002238-d-glucose> (accessed May 24, 2023).
- [197] Molekula Group, (70696439) Iron(II) sulfate heptahydrate [7782-63-0] • Molekula Group, Molekula Group. (n.d.). <https://molekula.com/catalog/7782-63-0/70696439-ironii-sulfate-heptahydrate> (accessed May 24, 2023).
- [198] S. Xiao, M. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Y. Liu, X. Yang, Q. Liang, Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review, *Chemical Engineering Journal.* 384 (2020) 123265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>.
- [199] X.-F. Li, W.A. Mitch, Drinking Water Disinfection Byproducts (DBPs) and Human Health Effects: Multidisciplinary Challenges and Opportunities, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 1681–1689. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05440>.
- [200] Z. Liu, Z. Liang, K. Li, T. Huang, J. Ma, G. Wen, Degradation of Micropollutants and Formation of Oxidation By-Products during the Ozone/Peroxymonosulfate System: A Critical Review, *Water.* 13 (2021) 3126. <https://doi.org/10.3390/w13213126>.
- [201] T. Wu, Byproduct formation in heterogeneous catalytic ozonation processes, *Environ. Sci.: Adv.* 2 (2023) 558–569. <https://doi.org/10.1039/D2VA00216G>.
- [202] C. Postigo, B. Zonja, Iodinated disinfection byproducts: Formation and concerns, *Current Opinion in Environmental Science & Health.* 7 (2019) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.006>.
- [203] K. Yin, L. Deng, J. Luo, J. Crittenden, C. Liu, Y. Wei, L. Wang, Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential, *Chemical Engineering Journal.* 351 (2018) 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.164>.
- [204] Polski Komitet Normalizacyjny, PN-EN ISO 11369:2002 - wersja polska, (2002). <https://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-11369-2002p.html> (accessed May 12, 2023).
- [205] Polski Komitet Normalizacyjny, PN-EN 1484:1999 - wersja polska, (n.d.). <https://sklep.pkn.pl/pn-en-1484-1999p.html> (accessed May 26, 2023).
- [206] M.Y. Rizal, R. Saleh, A. Taufik, S. Yin, Photocatalytic decomposition of methylene blue by persulfate-assisted Ag/Mn₃O₄ and Ag/Mn₃O₄/graphene composites and the inhibition effect of inorganic ions, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 15 (2021) 100408. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100408>.

- [207]G. Rytwo, A.L. Zelkind, Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin, Catalysts. 12 (2022) 24. <https://doi.org/10.3390/catal12010024>.
- [208]F.M. Hameed, K.M. Mousa, Study on Kinetic and Optimization of Continuous Advanced Oxidative Decolorization of Brilliant Reactive Red Dye, Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 20 (2019) 9–14. <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2019.1.2>.
- [209]D. Russo, Kinetic Modeling of Advanced Oxidation Processes Using Microreactors: Challenges and Opportunities for Scale-Up, Applied Sciences. 11 (2021) 1042. <https://doi.org/10.3390/app11031042>.
- [210]K. Huang, H. Zhang, A comprehensive kinetic model for phenol oxidation in seven advanced oxidation processes and considering the effects of halides and carbonate, Water Research X. 14 (2022) 100129. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100129>.
- [211]Eurofins, Free-Radical-Scavenger-DPPH-Radical-Panlabs, (2023). <https://www.eurofinsdiscovery.com/catalogmanagement/viewItem/Free-Radical-Scavenger-DPPH-Radical-Panlabs/193400> (accessed May 24, 2023).
- [212]B. Hazra, S. Biswas, N. Mandal, Antioxidant and free radical scavenging activity of *Spondias pinnata*, BMC Complement Altern Med. 8 (2008) 63. <https://doi.org/10.1186/1472-6882-8-63>.
- [213]Y. Lu, T.J. Khoo, C. Wiant, Antioxidant Activity Determination of Citronellal and Crude Extracts of *Cymbopogon citratus* by 3 Different Methods, Pharmacology & Pharmacy. 5 (2014) 395–400. <https://doi.org/10.4236/pp.2014.54047>.
- [214]S.G. Pouloupoulos, A. Yerkinova, G. Ulykbanova, V.J. Inglezakis, Photocatalytic treatment of organic pollutants in a synthetic wastewater using UV light and combinations of TiO₂, H₂O₂ and Fe(III), PLoS One. 14 (2019) e0216745. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216745>.
- [215]M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, Desalination. 194 (2006) 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.027>.
- [216]A. Białk-Bielińska, Ł. Grabarczyk, E. Mulkiwicz, A. Puckowski, S. Stolte, P. Stepnowski, Mixture toxicity of six pharmaceuticals towards *Aliivibrio fischeri*, *Daphnia magna*, and *Lemna minor*, Environ Sci Pollut Res. 29 (2022) 26977–26991. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17928-y>.
- [217]A.M. Costa, M.R. Dos Santos Valentim, L.F. da Silva, R. de Almeida, S.D.A. Daflon, B.R. Quintaes, J.C. Campos, Comparison between *Aliivibrio fischeri* and activated sludge microorganisms in the evaluation of the toxic pollutants of leachates from Brazilian landfills, Environ Sci Pollut Res Int. 29 (2022) 1546–1558. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15771-9>.
- [218]DHI Milieu Ltd., Protection Through Knowledge (PKT) Ltd., Appendix 2. Review of Annex IV of the Regulation No. 1907/2006 (REACH. Evaluation of existing entries, (2023). https://s3-us-west-2.amazonaws.com/drugbank/cite_this/attachments/files/000/000/075/original/6b_appendix_2.pdf?1526488081 (accessed May 15, 2023).
- [219]M. Shokrehodaei, S. Quinones, Review of Non-Invasive Glucose Sensing Techniques: Optical, Electrical and Breath Acetone, Sensors. 20 (2020) 1251. <https://doi.org/10.3390/s20051251>.
- [220]T. Cai, Y. Liu, L. Wang, W. Dong, H. Chen, W. Zeng, X. Xia, G. Zeng, Activation of persulfate by photoexcited dye for antibiotic degradation: Radical and nonradical reactions, Chemical Engineering Journal. 375 (2019) 122070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122070>.
- [221]R. Yuan, R. Guan, W. Shen, J. Zheng, Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and activated carbon fibers, Journal of Colloid and Interface Science. 282 (2005) 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.143>.

- [222]X. Liu, Y. Hou, J. Guo, Y. Wang, Q. Zuo, C. Wang, Catalytic ozone aqueous decomposition of methylene blue using composite metal oxides, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 87 (2015) 012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/87/1/012031>.
- [223]A. Samide, B. Tutunaru, C. Tigae, R. Efrem, A. Moanta, M. Dragoi, Removal of methylene blue and methyl blue from wastewater by electrochemical degradation, *Environment Protection Engineering*. Vol. 40 (2014). <https://doi.org/10.5277/epe140408>.
- [224]S. Rahdar, C.A. Igwegbe, M. Ghasemi, S. Ahmadi, Degradation of aniline by the combined process of ultrasound and hydrogen peroxide (US/H₂O₂), *MethodsX*. 6 (2019) 492–499. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.02.033>.
- [225]C.A. Igwegbe, S. Ahmadi, S. Rahdar, A. Ramazani, A.R. Mollazehi, Efficiency comparison of advanced oxidation processes for ciprofloxacin removal from aqueous solutions: Sonochemical, sono-nano-chemical and sono-nano-chemical/persulfate processes, *Environmental Engineering Research*. 25 (2020) 178–185. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.058>.
- [226]S. Rahdar, C.A. Igwegbe, A. Rahdar, S. Ahmadi, Efficiency of sono-nano-catalytic process of magnesium oxide nanoparticle in removal of penicillin G from aqueous solution, *Dwt*. 106 (2018) 330–335. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22102>.
- [227]N. Xu, H. Huang, H. Ouyang, H. Wang, Preparation of the heterojunction catalyst N-doping carbon quantum dots/P25 and its visible light photocatalytic activity, *Sci Rep*. 9 (2019) 9971. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46277-7>.
- [228]M. Wang, C. Wang, Y. Liu, X. Zhou, Hybrid density functional theory description of non-metal doping in perovskite BaTiO₃ for visible-light photocatalysis, *Journal of Solid State Chemistry*. 280 (2019) 121018. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121018>.
- [229]J. Kim, H. Park, D. Kim, S. Yang, S. Song, Y. Choi, H. Kim, J.-S. Bae, C. Tam Le, Y.S. Kim, M. Yang, K. Ihm, K.-S. Lee, C.-H. Park, S. Park, Bi doping stimulation on the visible-light absorption of In₂O₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 878 (2021) 160339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160339>.
- [230]A.A. Saraev, A.Y. Kurenkova, E.Y. Gerasimov, E.A. Kozlova, Broadening the Action Spectrum of TiO₂-Based Photocatalysts to Visible Region by Substituting Platinum with Copper, *Nanomaterials*. 12 (2022) 1584. <https://doi.org/10.3390/nano12091584>.
- [231]Avantor Performance Materials, Karta charakterystyki substancji chemicznej - kwas bursztynowy, (2014). https://www.poch.com.pl/1/wysw/msds_clp.php?A=5497f78b5a35fe020001 (accessed October 5, 2023).
- [232]Fishersci, Material Safety Data Sheet - Puryvic Acid, (2008). <https://fscimage.fishersci.com/msds/53170.htm> (accessed May 24, 2023).
- [233]E.H. Mert, Y. Yalçın, M. Kılıç, N. San, Z. Çınar, Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 11 (2008) 199–207. <https://doi.org/10.1515/jaots-2008-0203>.
- [234]M. Andrade-Guel, C. Cabello-Alvarado, P. Bartolo-Pérez, D.I. Medellín-Banda, C.A. Ávila-Orta, B. Cruz-Ortiz, A. Espinosa-Muñoz, G.C. Pliego, Surface modification of TiO₂/ZnO nanoparticles by organic acids with enhanced methylene blue and rhodamine B dye adsorption properties, *RSC Adv*. 12 (2022) 28494–28504. <https://doi.org/10.1039/D2RA04961A>.
- [235]C. Palacio, A. Alvarez, A.F. Mejía-Roldán, J.P. Urquijo, J.A. Arias, R.A. Cardona, L.C. Vélez-Monsalve, J. Mejía-Sepúlveda, J.C. Saldarriaga, M.A. Correa, F. Vargas, Influence of organic acids on the phases and physical characteristics of titanium dioxide synthesized by sol–gel for air depollution through heterogeneous photocatalysis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 97 (2022) 2994–3000. <https://doi.org/10.1002/jctb.7052>.
- [236]J. Arun, S. Nachiappan, G. Rangarajan, R.P. Alagappan, K.P. Gopinath, E. Lichtfouse, Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination

- and viral disinfection: a review, *Environ Chem Lett.* 21 (2023) 339–362. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01503-z>.
- [237] J. Wang, Z. Wang, W. Wang, Y. Wang, X. Hu, J. Liu, X. Gong, W. Miao, L. Ding, X. Li, J. Tang, Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: a review, *Nanoscale.* 14 (2022) 6709–6734. <https://doi.org/10.1039/D1NR08349J>.
- [238] X. Lin, F. Rong, X. Ji, D. Fu, Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials.* 142 (2011) 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.010>.
- [239] X.J. Ye, W. Zhong, M.H. Xu, X.S. Qi, C.T. Au, Y.W. Du, The magnetic property of carbon-doped TiO₂, *Physics Letters A.* 373 (2009) 3684–3687. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.08.007>.
- [240] P. Górska, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J.W. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz, J. Hupka, TiO₂ photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties, *Applied Catalysis B: Environmental.* 84 (2008) 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.028>.
- [241] H. Li, B. Liu, S. Yin, T. Sato, Y. Wang, Visible Light-Driven Photocatalytic Activity of Oleic Acid-Coated TiO₂ Nanoparticles Synthesized from Absolute Ethanol Solution, *Nanoscale Res Lett.* 10 (2015) 415. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1133-7>.
- [242] K. Maeda, R. Kuriki, O. Ishitani, Photocatalytic Activity of Carbon Nitride Modified with a Ruthenium(II) Complex Having Carboxylic- or Phosphonic Acid Anchoring Groups for Visible-light CO₂ Reduction, *Chem. Lett.* 45 (2016) 182–184. <https://doi.org/10.1246/cl.151061>.
- [243] S. Ma, J. Gu, Y. Han, Y. Gao, Y. Zong, Z. Ye, J. Xue, Facile Fabrication of C–TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Tetracycline, *ACS Omega.* 4 (2019) 21063–21071. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02411>.
- [244] O. Mashtalir, M. Kurtoglu, S. Pogulay, A. Gogotsi, M. Naguib, Y. Gogotsi, Photocatalytic WO₃ and TiO₂ Films on Brass, *International Journal of Applied Ceramic Technology.* 10 (2013) 26–32. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02843.x>.
- [245] H. Guo, K. Lin, Z. Zheng, F. Xiao, S. Li, Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light, *Dyes and Pigments.* 92 (2012) 1278–1284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.09.004>.
- [246] P. Gayathri, R. Praveena Juliya Dorathi, K. Palanivelu, Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions, *Ultrasonics Sonochemistry.* 17 (2010) 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.11.019>.
- [247] G.J. Price, A.A. Clifton, Sonochemical acceleration of persulfate decomposition, *Polymer.* 37 (1996) 3971–3973. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00197-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00197-8).
- [248] S. Wang, Y. Jia, L. Song, H. Zhang, Decolorization and Mineralization of Rhodamine B in Aqueous Solution with a Triple System of Cerium(IV)/H₂O₂/Hydroxylamine, *ACS Omega.* 3 (2018) 18456–18465. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02149>.
- [249] Y. Fan, G. Chen, D. Li, Y. Luo, N. Lock, A.P. Jensen, A. Mamakhel, J. Mi, S.B. Iversen, Q. Meng, B.B. Iversen, Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on <svg style="vertical-align:-4.32pt;width:42.962502px;" id="M1" height="20.637501" version="1.1" viewBox="0 0 42.962502 20.637501" width="42.962502" xmlns:xlink="http://www.w3.org/1999/xlink" xmlns="http://www.w3.org/2000/svg"> <g transform="matrix(.022,-0,0,-.022,.062,15.188)"><path id="x54" d="M592 498l-30 -3q-13 63 -31 89q-13 19 -33.5 25.5t-75.5 6.5h-70v-493q0 -60 16 -75.5t86 -19.5v-28h-286v28q68 4 83.5 19.5t15.5 75.5v493h-62q-60 0 -83 -7t-33 -24q-12 -17 -32 -90h-29q10 116 12 180h20q10 -16 21 -20.5t34 -4.5h395q19 0 28.5 5t21.5 20h21 q2 -89 11 -177z" /></g><g transform="matrix(.022,-0,0,-.022,11.674,15.188)"><path id="x69" d="M135 536q-20 0 -35 15.5t-15 35.5q0 22 15 37t36 15t35.5 -15t14.5 -37q0 -21 -15 -36t-36 -15zM252 0h-220v26q48 5 59 17t11 63v206q0 47 -9 58t-54 18v24q78 12 142 39v-345q0 -51 11.5 -63t59.5 -17v-26z" /></g><g transform="matrix(.022,-0,0,-.022,17.682,15.188)"><path

- id="x4F" d="M381 665q131 0 226.5 -93t95.5 -239q0 -158 -96 -253t-238 -95q-137 0 -231 95t-94 238q0 142 92.5 244.5t244.5 102.5zM359 629q-89 0 -151 -74.5t-62 -208.5q0 -141 69 -233t175 -92q90 0 150.5 74t60.5 211q0 152 -69 237.5t-173 85.5z" /></g> <g transform="matrix(.016,-0,0,-.016,34.425,20.575)"><path id="x1D7D0" d="M453 211h25l-46 -211h-415v23q97 102 151 166q42 49 81 110q51 78 51 148q0 56 -31.5 91.5t-87.5 35.5q-77 0 -122 -90h-28q67 204 223 204q82 0 132 -49.5t50 -133.5q0 -110 -114 -218l-162 -154h140q82 0 107 13q27 13 46 65z" /></g> </svg> Prepared in Supercritical Fluids, International Journal of Photoenergy. 2012 (2011) e173865. <https://doi.org/10.1155/2012/173865>.
- [250] X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Oxidative Decomposition of Rhodamine B Dye in the Presence of VO₂⁺ and/or Pt(IV) under Visible Light Irradiation: N-Deethylation, Chromophore Cleavage, and Mineralization, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 26012–26018. <https://doi.org/10.1021/jp063588q>.
- [251] C. Lops, A. Ancona, K. Di Cesare, B. Dumontel, N. Garino, G. Canavese, S. Hernández, V. Cauda, Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO, *Appl Catal B.* 243 (2019) 629–640. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.078>.
- [252] K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, G. Lee, M. Jang, A. Jang, N. Her, A. Son, Y. Yoon, Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review, *Chemical Engineering Journal.* 327 (2017) 629–647. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.137>.
- [253] A.B. Kurukutla, P.S.S. Kumar, S. Anandan, T. Sivasankar, Sonochemical Degradation of Rhodamine B Using Oxidants, Hydrogen Peroxide/Peroxydisulfate/Peroxymonosulfate, with Fe²⁺ Ion: Proposed Pathway and Kinetics, *Environmental Engineering Science.* 32 (2015) 129–140. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0328>.
- [254] Y. Zhang, J. Zhou, Z. Li, Q. Feng, Photodegradation pathway of rhodamine B with novel Au nanorods @ ZnO microspheres driven by visible light irradiation, *J Mater Sci.* 53 (2018) 3149–3162. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1779-x>.
- [255] N. Ahmed, D. Vione, L. Rivoira, L. Carena, M. Castiglioni, M.C. Bruzzoniti, A Review on the Degradation of Pollutants by Fenton-Like Systems Based on Zero-Valent Iron and Persulfate: Effects of Reduction Potentials, pH, and Anions Occurring in Waste Waters, *Molecules.* 26 (2021) 4584. <https://doi.org/10.3390/molecules26154584>.
- [256] J. Farner Budarz, A. Turolla, A.F. Piasecki, J.-Y. Bottero, M. Antonelli, M.R. Wiesner, Influence of Aqueous Inorganic Anions on the Reactivity of Nanoparticles in TiO₂ Photocatalysis, *Langmuir.* 33 (2017) 2770–2779. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04116>.
- [257] N. Liu, F. Ding, C.-H. Weng, C.-C. Hwang, Y.-T. Lin, Minimizing the interference of carbonate ions on degradation of SRF3B dye by Fe⁰-aggregate-activated persulfate process, *Separation and Purification Technology.* 169 (2016) 230–240. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.039>.
- [258] M.I. Litter, N. Quici, Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents on Engineering.* 4 (n.d.) 217–241.
- [259] D.N. Wordofa, Application of Iron Activated Persulfate for Disinfection in Water Treatment, UC Riverside, 2014. <https://escholarship.org/uc/item/174086hx> (accessed May 27, 2023).
- [260] X. Duan, X. Niu, J. Gao, S. Waclawek, L. Tang, D.D. Dionysiou, Comparison of sulfate radical with other reactive species, *Current Opinion in Chemical Engineering.* 38 (2022) 100867. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100867>.
- [261] X. Li, S. Tang, D. Yuan, J. Tang, C. Zhang, N. Li, Y. Rao, Improved degradation of anthraquinone dye by electrochemical activation of PDS, *Ecotoxicol Environ Saf.* 177 (2019) 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.015>.
- [262] G. Roselló-Márquez, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Organophosphorus pesticides (chlorfenvinphos, phosmet and fenamiphos) photoelectrodegradation by using

- WO3 nanostructures as photoanode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 894 (2021) 115366. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115366>.
- [263] Sigma-Aldrich, Karta charakterystyki - kwas 2,4-dichlorobenzoesowy, (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/139572> (accessed May 15, 2023).
- [264] M.J. Farré, M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere*. 58 (2005) 1127–1133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.064>.
- [265] C.-Y. Hsieh, M.-H. Tsai, D.K. Ryan, O.C. Pancorbo, Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox® chronic toxicity test, *Science of The Total Environment*. 320 (2004) 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00451-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00451-0).
- [266] E. Łaskawiec, M. Madej, M. Dudziak, J. Wyczarska-Kokot, The use of Membrane Techniques in Swimming Pool Water Treatment, *Journal of Ecological Engineering*. Vol. 18 (2017). <https://doi.org/10.12911/22998993/74282>.
- [267] G. Persoone, R. Baudo, M. Cotman, C. Blaise, K.C. Thompson, M. Moreira-Santos, B. Vollat, A. Törökne, T. Han, Review on the acute *Daphnia magna* toxicity test – Evaluation of the sensitivity and the precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs, *Knowl. Managt. Aquatic Ecosyst.* (2009) 01. <https://doi.org/10.1051/kmae/2009012>.
- [268] E. Łaskawiec, M. Dudziak, J. Wyczarska-Kokot, Ocena możliwości recyklingu popłuczyn z systemu oczyszczania wody basenowej, *Proceedings of ECOpole*. 12 (2018) 185–193. [https://doi.org/10.2429/proc.2018.12\(1\)018](https://doi.org/10.2429/proc.2018.12(1)018).
- [269] M.A. Hassaan, A. El Nemr, F.F. Madkour, A.M. Idris, T.O. Said, T. Sahlabji, M.M. Alghamdi, A.A. El-Zahhar, Advanced oxidation of acid yellow 11 dye; detoxification and degradation mechanism, *Toxin Reviews*. 40 (2021) 1472–1480. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1736098>.
- [270] P.S. Chauhan, K. Kumar, K. Singh, S. Bhattacharya, Fast decolorization of rhodamine-B dye using novel V2O5-rGO photocatalyst under solar irradiation, *Synthetic Metals*. 283 (2022) 116981. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116981>.
- [271] M. Yilmaz, N. Mengelizadeh, M. khodadadi Saloot, S. shahbaksh, D. Balarak, Facile synthesis of Fe3O4/ZnO/GO photocatalysts for decolorization of acid blue 113 under solar, visible and UV lights, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 144 (2022) 106593. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106593>.
- [272] M. Chandra, M. Nookaraju, V.K. Sharma, R. Somasekhar, Influence of Vanadium incorporated mesoporous silica on the decolorization of orange G under visible light irradiation, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 52 (2022) 387–396. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1980019>.
- [273] G. Yanagi, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, S. Kaneco, Electrochemical decolorization of methylene blue in solution with metal doped Ti/ α,β -PbO₂ mesh electrode, *Separation Science and Technology*. 57 (2022) 325–337. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1896550>.
- [274] A.S. Al-Shehri, Z. Zaheer, A.M. Alsudairi, S.A. Kosa, Photo-oxidative Decolorization of Brilliant Blue with AgNPs as an Activator in the Presence of K₂S₂O₈ and NaBH₄, *ACS Omega*. 6 (2021) 27510–27526. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04501>.
- [275] C. Alvarado-Camacho, C.O. Castillo-Araiza, R.S. Ruiz-Martínez, Degradation of Rhodamine B in water alone or as part of a mixture by advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Communications*. 209 (2022) 69–82. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1835874>.
- [276] J. Xie, Y. He, H. Wang, M. Duan, J. Tang, Y. Wang, M. Chamas, H. Wang, Photocatalytic Degradation of Binary Dyes Mixture over SrTiO₃ Synthesized Using Sodium Carboxymethylcellulose Additive, *Russ. J. Phys. Chem.* 92 (2018) 809–815. <https://doi.org/10.1134/S003602441804009X>.

- [277] F. Mahmoudian, F. Nabizadeh Chianeh, S.M. Sajjadi, Simultaneous electrochemical decolorization of Acid Red 33, Reactive Orange 7, Acid Yellow 3 and Malachite Green dyes by electrophoretically prepared Ti/nanoZnO-MWCNTs anode: Experimental design, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 884 (2021) 115066. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115066>.
- [278] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in Aqueous Solution), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 17 (1988) 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [279] J. Saien, F. Jafari, Methods of Persulfate Activation for the Degradation of Pollutants: Fundamentals and Influencing Parameters, (2022). <https://doi.org/10.1039/9781839166334-00001>.
- [280] M. Bagherzadeh, R. Kaveh, S. Ozkar, S. Akbayrak, Preparation and characterization of a new CdS–NiFe₂O₄/reduced graphene oxide photocatalyst and its use for degradation of methylene blue under visible light irradiation, *Res Chem Intermed*. 44 (2018) 5953–5979. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3466-1>.
- [281] F. Han, X. Ye, Q. Chen, H. Long, Y. Rao, The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO₃ microspheres—Kinetics, role of visible light and decay pathways, *Separation and Purification Technology*. 232 (2020) 115967. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115967>.
- [282] X. Chen, Z. Xue, Y. Yao, W. Wang, F. Zhu, C. Hong, Oxidation Degradation of Rhodamine B in Aqueous by UV/S₂O₈²⁻ Treatment System, *International Journal of Photoenergy*. 2012 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2012/754691>.
- [283] L. Urán-Duque, J.C. Saldarriaga-Molina, A. Rubio-Clemente, Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radicals for Wastewater Treatment: Research Trends, *Water*. 13 (2021) 2445. <https://doi.org/10.3390/w13172445>.
- [284] A.N. Oliveros, J.A.I. Pimentel, M.D.G. de Luna, S. Garcia-Segura, R.R.M. Abarca, R.-A. Doong, Visible-light photocatalytic diclofenac removal by tunable vanadium pentoxide/boron-doped graphitic carbon nitride composite, *Chemical Engineering Journal*. 403 (2021) 126213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126213>.
- [285] S. Sharma, N. Khare, Hierarchical Bi₂S₃ nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol, *Advanced Powder Technology*. 29 (2018) 3336–3347. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.012>.
- [286] B. Yang, Q. Luo, Q. Li, Y. Meng, L. Lingli, Y. Liu, Selective oxidation and direct decolorization of cationic dyes by persulfate without activation, *Water Science and Technology*. 83 (2021) 2744–2752. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.177>.
- [287] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [288] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*. 254 (2010) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.012>.
- [289] D. Blažeka, J. Car, N. Klobučar, A. Jurov, J. Zavašnik, A. Jagodar, E. Kovačević, N. Krstulović, Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B Using Laser-Synthesized ZnO Nanoparticles, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 4357. <https://doi.org/10.3390/ma13194357>.
- [290] W. Gao, S. Zhao, H. Wu, W. Deligeer, S. Asuha, Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*. 126 (2016) 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.006>.
- [291] M. Vinuth, H.S.B. Naik, B.M. Vinoda, H. Gururaj, N. Thomas, G. Arunkumar, Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–

- montmorillonite, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017) 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>.
- [292] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye, *Chemical Engineering Journal*. 169 (2011) 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>.
- [293] K. Rokesh, S.C. Mohan, S. Karuppuchamy, K. Jothivenkatachalam, Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 3610–3620. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.023>.
- [294] D. Maharana, J. Niu, D. Gao, Z. Xu, J. Shi, Electrochemical Degradation of Rhodamine B over Ti/SnO₂-Sb Electrode, *Water Environ Res*. 87 (2015) 304–311. <https://doi.org/10.2175/106143015X14212658613514>.
- [295] X. Wei, K.T. Sanders, A.E. Childress, Reclaiming wastewater with increasing salinity for potable water reuse: Water recovery and energy consumption during reverse osmosis desalination, *Desalination*. 520 (2021) 115316. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115316>.
- [296] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspectives, *Membranes*. 10 (2020) 146. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>.
- [297] P. Roccaro, Treatment processes for municipal wastewater reclamation: The challenges of emerging contaminants and direct potable reuse, *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2 (2018) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.02.003>.
- [298] G. Gangaraju, K. Balakrishn, R. Uma, K. Shah, Introduction to Conventional Wastewater Treatment Technologies: Limitations and Recent Advances, in: 2021: pp. 1–36. <https://doi.org/10.21741/9781644901144-1>.
- [299] A.B. Rostam, M. Taghizadeh, Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104566. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104566>.
- [300] N. Nasrollahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, A. Khataee, Photocatalytic-membrane technology: a critical review for membrane fouling mitigation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 93 (2021) 101–116. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.031>.
- [301] H. Zhang, Y. Wan, J. Luo, S.B. Darling, Drawing on Membrane Photocatalysis for Fouling Mitigation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13 (2021) 14844–14865. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01131>.
- [302] Cockerill Jingli Hydrogen, Application Of Deionized Water In Hydrogen Production Equipment - News, Cockerill Jingli Hydrogen. (2020). <https://www.jinglihydrogen.com/news/application-of-deionized-water-in-hydrogen-pro-32479464.html> (accessed May 27, 2023).
- [303] J. Kotowicz, M. Jurczyk, D. Węcel, W. Ogulewicz, Analysis of Hydrogen Production in Alkaline Electrolyzers, *Journal of Power Technologies*. 96 (n.d.) 149–156.
- [304] M. Matošec, Water treatment for green hydrogen: what you need to know, *Hydrogen Tech World.Com*. (2022). <https://hydrogentechworld.com/water-treatment-for-green-hydrogen-what-you-need-to-know> (accessed May 27, 2023).
- [305] Komisja Europejska, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów: Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu, 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0301> (accessed May 5, 2023).
- [306] M. Cartaxo, J. Fernandes, M. Gomes, H. Pinho, V. Nunes, P. Coelho, Hydrogen Production via Wastewater Electrolysis—An Integrated Approach Review, in: M. Ben Ahmed, A.A. Boudhir, İ.R. Karaş, V. Jain, S. Mellouli (Eds.), *Innovations in Smart Cities*

Applications Volume 5, Springer International Publishing, Cham, 2022: pp. 671–680.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-94191-8_54.

[307]A. Smoliński, N. Howaniec, Hydrogen energy, electrolyzers and fuel cells – The future of modern energy sector, International Journal of Hydrogen Energy. 45 (2020) 5607.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.076>.

[308]IRENA, Making the breakthrough: Green hydrogen policies and technology costs, (2021).

8 Spis rysunków

RYSUNEK 1 STANOWISKO BADAWCZE DO ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA W ŚWIETLE WIDZIALNYM.....	27
RYSUNEK 2 WIDMA UV-VIS BADANYCH FOTOKATALIZATORÓW	35
RYSUNEK 3 MIKROGRAFY SEM: (A) CZYSTY TiO_2 I (B) TiO_2 ZMODYFIKOWANY KWASEM PIROGRONOWYM.....	36
RYSUNEK 4 WIDMO UV-VIS DLA PROCESU DEKOLORYZACJI SPS AKTYWOWANYM GLUKOZĄ, ŚWIATŁEM WIDZIALNYM I ULTRADŹWIĘKAMI	38
RYSUNEK 5 INHIBICJA BIOLUMINESCENCJI BAKTERII <i>ALIVIBRIO FISCHERI</i>	41

9 Załączniki

Załącznik nr 1 – Oświadczenie współautorów publikacji

Załącznik nr 2 – Informacja o dorobku naukowym

Załącznik nr 3 – Druk publikacji stanowiących rozprawę doktorską

Załącznik nr 1 – Oświadczenie współautorów publikacji

Niniejszym podaję procentowy wkład autorski w publikację pt.

Zawadzki, P., Kończak, B., Smoliński, A. (2023). Municipal wastewater reclamation: reclaimed water for hydrogen production by electrolysis – a case study. Measurement, 216. DOI: 10.1016/j.measurement.2023.112928

Imię i nazwisko współautora	Procentowy wkład autorski	Data i podpis współautora
Piotr Zawadzki	80%	27.11.2023 Piotr Zawadzki
Beata Kończak	10%	28.11.2023 Kończak Beata
Adam Smoliński	10%	27.11.2023 Smo

Załącznik nr 2 – Informacja o dorobku naukowym

Wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską

1. **Zawadzki, P.** (2019). Decolorisation of Methylene Blue with Sodium Persulfate Activated with Visible Light in the Presence of Glucose and Sucrose. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 313. (IF = 2,900; MEiN = 70 pkt.).
2. **Zawadzki, P.**, (2020). TiO₂ Modified with Organic Acids for the Decomposition of Chlorfenvinphos under the Influence of Visible Light: Activity, Performance, Adsorption, and Kinetics. *Materials*, 13, 2. (IF = 3,400, MEiN = 140 pkt.).
3. **Zawadzki, P.** (2021a). Comparative studies of Rhodamine B decolorization in the combined process Na₂S₂O₈/visible light/ultrasound. *Desalination and Water Treatment*, 213. (IF = 1,100, MEiN = 100 pkt.).
4. **Zawadzki, P.** (2021b). Elimination of chlorfenvinphos from treated municipal wastewater in advanced oxidation processes. *Przemysł Chemiczny*, 100, 3. (IF = 0,500, MEiN = 100 pkt.).
5. **Zawadzki, P.** (2022a). Evaluation of TiO₂/UV; O₃/UV, and PDS/Vis for improving chlorfenvinphos removal from real municipal treated wastewater effluent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 8. (IF = 3,100, MEiN = 70 pkt.).
6. **Zawadzki, P.** (2022b). Persulfate activation by organic compounds: advancements and challenges. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 100837. (IF = 6,600, MEiN = 100 pkt.).
7. **Zawadzki, P.** (2022c). Visible Light–Driven Advanced Oxidation Processes to Remove Emerging Contaminants from Water and Wastewater: a Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 374. (IF = 2,900; MEiN = 70 pkt.).
8. **Zawadzki, P.** (2023). Persulfates to degrade a mixture of dyes (rhodamine B, methylene blue) in the presence of glucose and visible light. *Desalination and Water Treatment*, 284. (IF = 1,100, MEiN = 100 pkt.).
9. **Zawadzki, P., Kończak, B., Smoliński, A.** (2023). Municipal wastewater reclamation: reclaimed water for hydrogen production by electrolysis—a case study. *Measurement*, 216. (IF = 5,600, MEiN = 200 pkt.).

Wykaz innych publikacji naukowych

1. Zdebik D., **Zawadzki P.**, Pieczonka M., (2018), Analiza technologiczna pracy oczyszczalni ścieków w Żorach. Forum Eksploatatora 99 (6), 36-41 (**MEiN = 5 pkt.**).
2. Zdebik D., **Zawadzki P.**, Pieczonka M., (2019), Characteristics of sludge node operation at wastewater treatment plant in Żory. Rocznik Ochrona Środowiska 21 (2), 1445-1460 (**IF = 0,2, MEiN = 70 pkt.**).
3. **Zawadzki, P.** (2020). Mikrozanieczyszczenia i metody ich usuwania z wody i ścieków w zaawansowanych procesach utleniania, Technologia Wody, 69, 1 (**MEiN = 5 pkt.**).
4. Kończak B., **Zawadzki P.**, Pieczonka M., (2020), Modelling of wastewater treatment plant operation under variable conditions. Instal 416 (4), 42-49 (**MEiN = 100 pkt.**).
5. **Zawadzki, P.**, Kudlek, E., Dudziak, M. (2020). Titanium(IV) Oxide Modified with Activated Carbon and Ultrasounds for Caffeine Photodegradation: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. Journal of Ecological Engineering, 21, 8, 137-145 (**IF = 1,300, MEiN = 100 pkt.**).
6. **Zawadzki, P.**, Deska, M. (2021). Degradation Efficiency and Kinetics Analysis of an Advanced Oxidation Process Utilizing Ozone, Hydrogen Peroxide and Persulfate to Degrade the Dye Rhodamine B. Catalysts, 11, 8. (**IF = 3,900, MEiN = 100 pkt.**).
7. **Zawadzki, P.**, Deska, M. (2021). Decolorization of methylene blue in the advanced oxidation processes with sulfate and hydroxyl radicals. Przemysł Chemiczny, 100, 3. (**IF = 0,500, MEiN = 100 pkt.**).
8. Deska, M., **Zawadzki, P.** (2021). Novel methods of removing synthetic dyes from industrial Wastewater. Przemysł Chemiczny, 100, 7. (**IF = 0,500, MEiN = 100 pkt.**).
9. **Zawadzki, P.**, Kudlek, E., Dudziak, M. (2021). Influence of the type of photocatalyst on photocatalytic oxidation of triclosan in the aquatic environment. International Journal of Global Environmental Issues, 20, 1. (**MEiN = 20 pkt.**).
10. **Zawadzki P.**, (2022). Trendy w gospodarce wodno-ściekowej w zakresie zaawansowanego odzysku wody ze ścieków, Ekologia, Tom 101/1, 35-37. (**MEiN = 5 pkt.**).
11. **Zawadzki, P.**, Smoliński, A. (2023). Otrzymywanie zielonego wodoru w procesie elektrolizy wody odzyskanej ze ścieków komunalnych, 3xW (Węgiel, Wodór, Wiedza), I kwartał 2023, 17-20. (**MEiN = 5 pkt.**).
12. **Zawadzki, P.**, Smoliński, A. (2023). Zastosowanie podczyszczonych ścieków komunalnych jako źródła wody w procesie produkcji zielonego wodoru metodą elektrolizy, 3xW (Węgiel, Wodór, Wiedza), II kwartał 2023, 4-8. (**MEiN = 5 pkt.**).
13. **Zawadzki, P.** (2023). Odnowa wody ze ścieków – korzyści, wyzwania, rozwiązania. Pod. red. A. Pilarskiej. [W:] Najnowsze trendy w gospodarce odpadami komunalnymi i przemysłowymi, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o.o., 7-25 (**MEiN = 20 pkt.**).

Udział w Konferencjach

1. **Zawadzki, P.** (2020). Wykorzystanie promieniowania słonecznego jako odnawialnego źródła energii w zaawansowanych procesach oczyszczania wody i ścieków, Konferencja „Innowacyjne pomysły młodych naukowców: Nauka - Start'up – Przemysł”, 12.05.2020 r. – **wyróżnienie za wygłoszenie posteru naukowego.**
2. **Zawadzki, P.**, (2022). Odzysk wody i soli z wód kopalnianych jako przykład innowacji w gospodarce wodnej w okresie transformacji. Konferencja „Wyzwania w gospodarce wodnej w trakcie transformacji”, 12.10.2022 r. – prezentacja.
3. **Zawadzki, P.**, (2023). Odnowa wody ze ścieków – korzyści, wyzwania, rozwiązania. V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Ochrona Środowiska – Rozwiązania i Perspektywy”, 25.05.2023 r. – prezentacja.