

Michał ADAMCZAK^{1*}, Gabriela KAMIŃSKA¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

ZASTOSOWANIE RÓŻNYCH TYPÓW NANORUREK WĘGLOWYCH DO USUWANIA WYBRANYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD

APPLICATION OF DIFFERENT TYPES OF NANOTUBES FOR REMOVAL OF CHOSEN ORGANIC MICROCONTAMINANTS FROM WATERS

Abstrakt: Pokazano wykorzystanie jednościennych nanorurek węglowych modyfikowanych w różny sposób w celu zbadania stopnia adsorpcji wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na ich powierzchni. Nanorurki węglowe, ze względu na swoją bardzo rozbudowaną powierzchnię, jak również jej modyfikację grupami funkcyjnymi, często wykorzystywane są jako adsorbenty w wielu procesach związanych z oczyszczaniem wód. Z uwagi na mnogość typów i modyfikacji nanorurek węglowych w badaniach zdecydowano się zastosować dwa typy nanorurek jednościennych niemodyfikowanych o różnej powierzchni właściwej oraz dwa typy nanorurek modyfikowanych grupami karboksylowymi i hydroksylowymi. Zastosowano je do usunięcia z wody czterech mikrozanieczyszczeń o różnych właściwościach: nikotyny, kofeiny, α -endosulfanu i bisfenolu A. Wyniki badań wykazały, że największą rolę w adsorpcji na nanorurkach, ale też na innych materiałach węglowych posiada powierzchnia właściwa adsorbentu. W niektórych przypadkach jednak swoją rolę spełnia również obecność grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, adsorpcja, nanorurki węglowe, powierzchnia właściwa

Wprowadzenie

Nanorurki węglowe w ostatnich czasach są coraz częściej wykorzystywane ze względu na ich specyficzne cechy związane między innymi z przewodnością elektryczną, właściwościami optycznymi i mechanicznymi. Idealna nanorurka ma kształt cylindra zbudowanego ze zwiniętej folii grafenowej. Ich kształt często jednak jest nieregularny i pełen defektów. Rozmiar również różni się w zależności od liczby warstw, czyli ścian. Ich średnica dla nanorurek jednościennych to od 0,7 do 3 nm, natomiast dla wielościennych to od 10 do 200 nm. Nanorurki węglowe (CNTs - carbon nanotubes) charakteryzują się też bardzo dużą powierzchnią właściwą, porównywalną do powierzchni właściwej węgla aktywnego. Właściwość ta jest obecnie wykorzystywana między innymi w filtrach usuwających składniki toksyczne, magazynowania gazów, a także jako element czujników chemicznych i środowiskowych służących do wykrywania takich związków, jak amoniak, tlen lub alkohole czy związki azotu [1, 2]. Przede wszystkim jednak nanorurki węglowe wykorzystywane są jako sorbenty adsorbujące różnego typu zanieczyszczenia na swojej powierzchni [3]. Za pomocą nanorurek usuwane mogą być zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne. Ponadto same nanorurki mogą być jednościenne i wielościenne, a także ich powierzchnia może być poddana modyfikacji polegającej na umieszczeniu grup funkcyjnych na ich powierzchni. Tego typu zmiany ukierunkowane są na większą selektywność nanorurek wobec różnych grup związków. Nanorurki mogą być

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. S. Konarskiego 22b, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 10 47, fax 32 237 16 98, email: michal.adamczak@polsl.pl

* Autor do korespondencji: michal.adamczak@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 18, Polanica-Zdrój, 10-13.10.2018

modyfikowane między innymi grupami karboksylowymi (-COOH), hydroksylowymi (-OH) lub aminowymi (-NH₂) [4].

Przedmiotem badań w tej pracy jest adsorpcja mikrozanieczyszczeń na nanorurkach jednościennych. Adsorpcja jest to powszechnie znana metoda usuwania mikrozanieczyszczeń, do których zaliczane są pestycydy, substancje psychoaktywne i plastyfikatory. Zastosowanie nanorurek węglowych w adsorpcji ograniczone jest przede wszystkim wspomnianymi wcześniej unikalnymi właściwościami nanorurek: hydrofobowością/hydrofilowością, obecnością grup funkcyjnych, wielkością powierzchni właściwej czy ładunku powierzchniowego. Właściwości te mogą być nieadekwatnie dobrane do usuwanych związków, w wyniku czego ich sorpcja może być niższa. Podobnie nanorurki nie są w stanie usuwać związków o wymiarach powyżej 3000 daltonów (Da) ze względu na zbyt mały rozmiar porów nanocząstek [5]. Jednakże mikrozanieczyszczenia to najczęściej związki o rozmiarach od 150 do 500 Da [6], dlatego też mogą być usuwane w procesie sorpcji na nanorurkach. Zjawisko to jest obecne w reakcji między nanorurkami a mikrozanieczyszczeniami organicznymi poprzez wiązania niekowalencyjne, takie jak mostki wodorowe, siły elektrostatyczne, siły van der Waalsa, sił hydrofobowych oraz oddziaływanie wiązań π - π [7].

Wśród wybranych do badań związków znajdują się dwa związki z grupy stymulantów: kofeina i nikotyna. Oba związki są alkaloidami stosowanymi w terapiach leczniczych. Są często stosowane przez ludzi w formie kawy, herbaty lub napojów energetycznych, jeżeli chodzi o kofeinę, natomiast nikotynę - w formie wyrobów tytoniowych [2]. Innym związkiem badanym jest alfa-endosulfan. Jest to substancja stosowana jako pestycyd chloroorganiczny. Na rynku światowym dostępny jest on w postaci mieszaniny ze swoim izomerem - beta-endosulfanem w odpowiednich proporcjach, z przewagą izomeru alfa. Jest to związek o niskiej prężności par, półlotny. Ze względu na wysoki współczynnik podziału oktanol-woda (K_{ow}) wykazuje tendencję do bioakumulacji i biokoncentracji [8, 9]. Pozostałe właściwości zostały zamieszczone w tabeli 1, czyli: masa cząsteczkowa [g/mol], prężność par [Pa] oraz współczynnik podziału węgiel organiczny - woda $\log K_{oc}$ [m²/g]. Czwartym związkiem poddanym badaniom jest bisfenol A. Jest to szeroko stosowana substancja, przede wszystkim jako plastyfikator w produkcji tworzyw sztucznych. Jest obecny między innymi w opakowaniach produktów spożywczych, takich jak butelki, folie i inne. Związek ten jest postrzegany jako substancja zaburzająca wydzielanie dokrewne [10]. Właściwości chemiczne wszystkich badanych związków przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości fizyczno-chemiczne badanych związków [8, 11-13]

Table 1

Physico-chemical properties of the tested compounds [8, 11-13]

Właściwości	Bisfenol A	α -endosulfan	Kofeina	Nikotyna
Masa cząsteczkowa [g/mol]	228,291	406,9	194,194	162,23
Prężność par [Pa]	0,000005	0,0044	0,00011	0,00566
$\log K_{ow}$ [μ m]	3,32	4,94	-0,07	1,17
$\log K_{oc}$ [m ² /g]	3,69-3,92	3,6	1,25-1,34	2

Metodyka i materiały

Materiały stosowane do preparowania membran nanokompozytowych i ich charakterystyka

Jednowarstwowe nanorurki węglowe, modyfikowane grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH), hydroksylowymi (SWCNT-OH) oraz niemodyfikowane (P-SWCNT i HPLSA-SWCNT), zostały zakupione w Chengdu Organic Chemistry Ltd., Chinese Academy of Science. Były one wytworzone techniką próżniowego osadzania, a następnie surowy produkt oczyszczono mieszaniną kwasów HNO_3 i H_2SO_4 . Charakterystykę nanomateriałów podaną przez producenta przedstawiono w tabeli 2. Acetonitryl oraz metanol o czystości HPLC zostały zakupione w POCH (Polska). Heksan o czystości GC oraz wzorce analityczne kofeiny (CAF), nikotyny (NIC), bisfenolu A (BPA) oraz alfa-endosulfanu (αEND) dostarczyła firma Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Woda dejonizowana została pobrana z systemu Direct-Pure adept Ultrapure Lab Water Systems firmy RephiLe Bioscience Ltd. (Chiny).

Tabela 2

Charakterystyka nanorurek węglowych deklarowana przez producenta

Table 2

Carbon nanotubes characteristic (provided by the manufacturer)

Właściwości	P-SWCNT	HPLSA-SWCNT	SWCNT-OH	SWCNT-COOH
Szerokość [nm]	1-2	< 2	1-2	1-2
Czystość [% wag.]	> 90	> 95	> 90	> 90
Długość [μm]	5-30	5-30	5-30	5-30
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	> 380	> 1075	> 300	> 320
Zawartość pyłu [% wag.]	< 5	< 2.5	< 5	< 5
Przewodność elektryczna [S/cm]	> 100	> 100	> 100	> 100
Gęstość [g/cm^3]	0,14	0,018	0,14	0,14
Grupy -OH [% wag.]	-	-	3,96	-
Grupy -COOH [% wag.]	-	-	-	2,73

Metodyka badań

Do przeprowadzenia testów adsorpcji przygotowano roztwory podstawowe w metanolu dla kofeiny i bisfenolu A oraz w acetonitrylu (ACN) dla nikotyny i α -endosulfanu w stężeniu $1 \text{ g}/\text{dm}^3$. Roztwory bazowe zostały przygotowane poprzez rozcieńczenie wspomnianych wzorców do stężenia $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ za pomocą wody dejonizowanej. Wybrane nanorurki umieszczono w kolbach o pojemności $0,1 \text{ dm}^3$ zawierających wykonane roztwory w stężeniu $0,1 \text{ g nanorurek}/\text{dm}^3$. Przygotowano także próbę zerową, niezawierającą materiałów węglowych. Tak przygotowane roztwory umieszczono w wytrząsarce i pozostawiono na 24 godziny z prędkością wytrząsania 300 obrotów na minutę. Następnie mieszaniny, w których znajdowały się roztwory kofeiny, nikotyny oraz bisfenolu A, przefiltrowano przez filtry strzykawkowe hydrofilowe PTFE o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$, natomiast roztwory zawierające alfa-endosulfan pozostawiono na 1 h, aby nanorurki opadły na dno kolby i z nad ich powierzchni zdekantowano roztwory. Stężenie wybranych mikrozanieczyszczeń w oczyszczonych roztworach oznaczono za

pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), po uprzedniej ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

Proces ekstrakcji do fazy stałej (SPE) został przeprowadzony w kolumnach C18 z tworzywa sztucznego Superclean™ ENVI™-18. Dla każdej z substancji wykonano ekstrakcję za pomocą innej metodyki, zachowując objętość 50 cm³ próbki. Dla BPA kolumnienki zostały przemyte 5 cm³ ACN, 5 cm³ metanolu i 5 cm³ wody dejonizowanej. Następnie po przepuszczeniu próbki i wysuszeniu kolumny przemyto ją 3 cm³ mieszaniny ACN i metanolu w proporcji 2/1. Kofeina i nikotyna zostały wymyte mieszaniną metanolu i wody w proporcji 2/1, a same kolumnienki przemyte 3 cm³ metanolu i 3 cm³ wody. Zastosowano metodykę dla endosulfanu zaproponowaną w pracy Lopez-Blanco i in. [12], mianowicie kolumnienki przemywano 5 cm³ metanolu i 10 cm³ wody dejonizowanej, a po ich wysuszeniu endosulfan wymyto za pomocą 5 cm³ heksanu. Uzyskane w ten sposób zatężone próbki odparowano w koncentratorze blokowym pod strumieniem azotu i dokładne stężenie mikrozanieczyszczeń zostało określone za pomocą HPLC.

Wysuszone próbki zostały rozcieńczone do 0,1 cm³ i podane na chromatograf wyposażony w detektor UV-VIS. Kolumna chromatograficzna była wypełniona złożem C18, a fazę nośną stanowił ACN i woda dejonizowana w proporcji 95/5. Zawartość każdej z substancji w próbce mierzono z zastosowaniem innej długości fali. Stężenie nikotyny zostało zmierzone przy długości fali 200 nm, endosulfanu przy 202 nm, bisfenolu A przy 220 nm, a kofeiny przy 254 nm. Stopień usunięcia (adsorpcji) mikrozanieczyszczeń został obliczony za pomocą równania:

$$A = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100\%$$

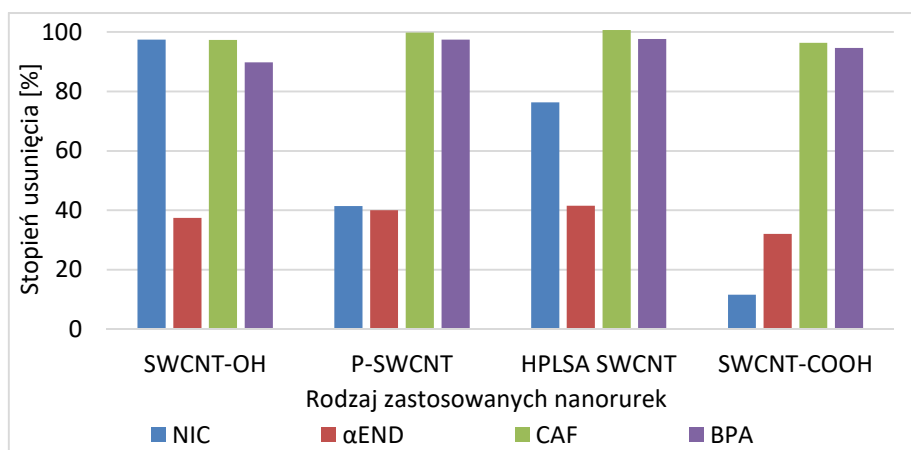
gdzie A to stopień adsorpcji [%], C_f i C_p to stężenia mikrozanieczyszczeń odpowiednio w próbce zerowej i w próbce z nanorurkami [mg/dm³].

Otrzymane wyniki i ich dyskusja

Badania pokazały, że nanorurki węglowe w zależności od swojej budowy wykazywały różne właściwości adsorpcyjne. Na rysunku 1 przedstawiono wyniki usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń organicznych. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń zależał przede wszystkim od ich powierzchni właściwej. Nanorurki o największej powierzchni właściwej, mianowicie HPLSA-SWCNT, spowodowały najwyższe usunięcie u niemal wszystkich wybranych mikrozanieczyszczeń. Drugimi pod względem skuteczności nanorurkami okazały się również niemodyfikowane nanorurki P-SWCNT. Wyjątkiem spośród wybranych związków była nikotyna, gdzie najwyższą wartość usunięcia posiadały nanorurki modyfikowane grupami hydroksylowymi. Do tej samej grupy związków co nikotyna należy również kofeina i należałoby się spodziewać, że mają one podobne właściwości. Jednakże kofeina usuwana jest z wód niemal w każdym z badanych roztworów, natomiast nikotyna jedynie za pomocą wspomnianych nanorurek SWCNT-OH. Według badań przeprowadzonych przez Lee i in. [2], za taki stan rzeczy odpowiada energia wiązania pomiędzy daną cząsteczką a nanorurkami. Dla nikotyny energia wiązania wynosi 0,46 eV, natomiast dla kofeiny jest niemal dwukrotnie wyższa: 0,88 eV. Różnica ta wynika z powstawania wiązania pomiędzy cząsteczką kofeiny a powierzchnią nanorurki węglowej w postaci mostku wodorowego, które to wiązanie nie występuje w przypadku cząsteczki

nikotyny [2]. W innych badaniach [14] za pomocą obliczeń przewidziano, że nikotyna najslabiej będzie adsorbować się na nanorurkach modyfikowanych za pomocą reszt kwasu karboksylowego, lepiej na niemodyfikowanych nanorurkach węglowych, a najmocniej na nanorurkach z pojedynczymi defektami. Spośród badanych nanorurek, ze względu na swoje właściwości, najbliższe temu modelowi są nanorurki modyfikowane grupami hydroksylowymi, dlatego też wśród nich uzyskano najwyższy poziom zatrzymania nikotyny [14].

Stożenie zatrzymania dla kofeiny i bisfenolu A, niezalenie od zastosowanych nanorurek, wynosił niemal 100 % z niewielkimi różnicami promującymi nanorurki niemodyfikowane. Obecność grup funkcyjnych na powierzchni nanorurek, zarówno karboksylowych, jak i hydroksylowych, jest niepożądana, gdyż blokują one pory powierzchni nanorurki i mogą adsorbować wodę ze względu na swój bardziej hydrofilowy charakter. Zjawisko to potwierdzają w swoich badaniach nad bisfenolem F Zhang i in. [15].

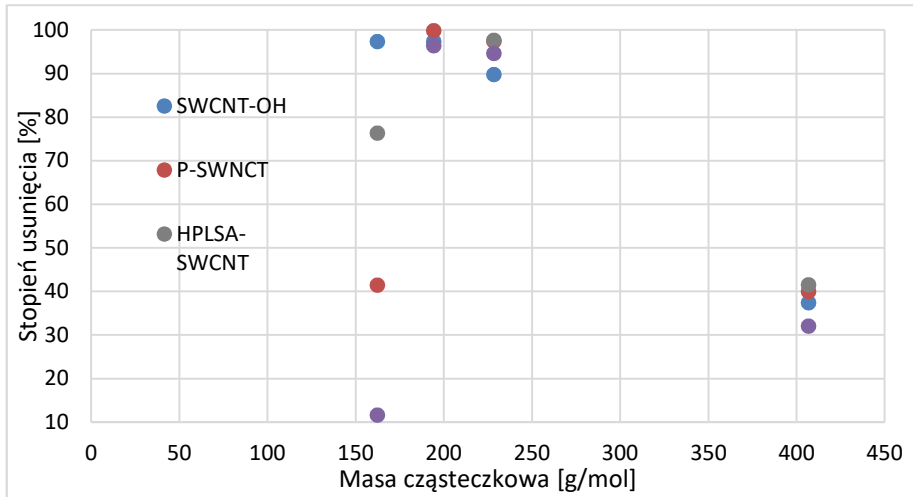


Rys. 1. Stożenie zatrzymania wybranych substancji w zależności od zastosowanych jednościennych nanorurek węglowych

Fig. 1. Removal of selected micropollutants depending on used carbon nanotubes

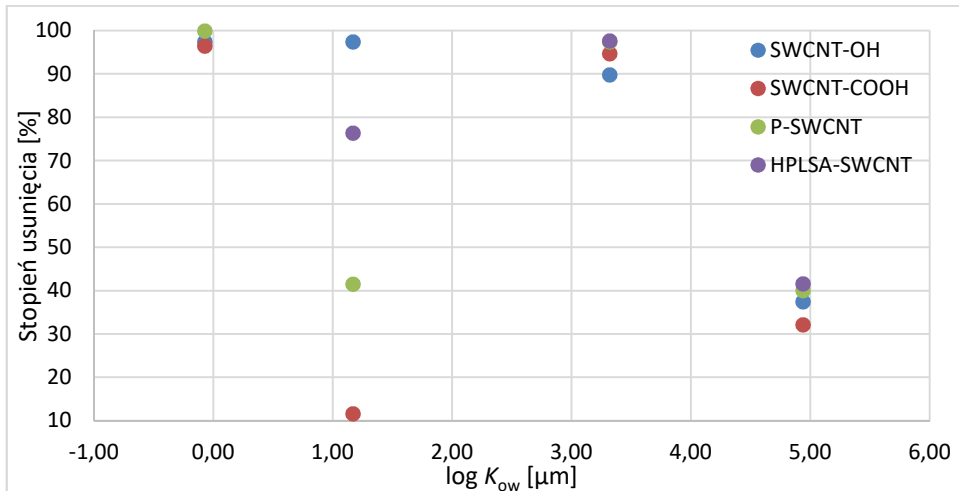
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono odpowiednio zależność pomiędzy stożeniem zatrzymania mikrozanieczyszczeń a ich masą cząsteczkową oraz między stożeniem zatrzymania a współczynnikiem podziału oktanol-woda. Największą cząsteczką pod względem masy, jak również o najwyższym współczynniku K_{ow} był α -endosulfan. Substancja ta została w najmniejszym stopniu, spośród wszystkich badanych związków, usunięta w zakresie od 30-45 % w zależności od zastosowanych nanorurek. Można tu zauważyć zależność, dostrzeżoną również przez Bojnourda i Pakizeh [16], gdzie wraz ze wzrostem współczynnika $\log K_{ow}$ obniżał się poziom usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń. Świadczy to o tym, że cząsteczki mocno hydrofobowe, jak również o stosunkowo dużych wymiarach nie mogą być w większym stopniu usuwane za pomocą tego typu adsorbentów. Podobne wyniki otrzymali Chen i in. [17]. Z jednej strony ograniczeniem jest współczynnikiem podziału oktanol-woda, a z drugiej strony masa

cząsteczkowa. Substancje o pośrednich wymiarach, takie jak kofeina i bisfenol A, miały najwyższe stopnie zatrzymania, niezależnie od zastosowanego adsorbentu, natomiast cząsteczką najmniejszą w tych badaniach i mającą stosunkowo niski współczynnik K_{ow} była nikotyna, w której usunięciu największą rolę odgrywała obecność grup funkcyjnych. Dla tej substancji stosunkowo wysokim usunięciem charakteryzowały się również nanorurki niemodyfikowane o zwiększonej powierzchni właściwej.



Rys. 2. Stopień usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń w zależności od ich masy cząsteczkowej

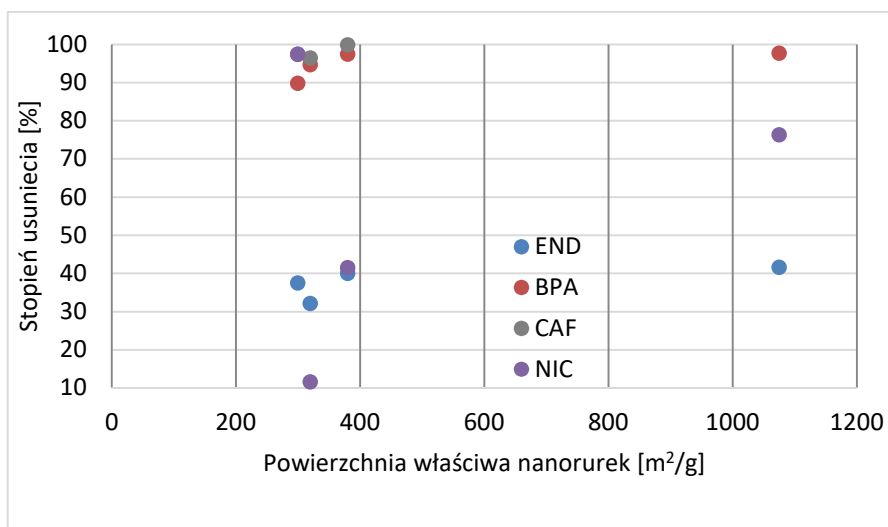
Fig. 2. Removal of selected micropollutants depending on their molecular weight



Rys. 3. Stopień zatrzymania wybranych mikrozanieczyszczeń w zależności od współczynnika podziału oktanol-woda, $\log K_{ow}$

Fig. 3. Removal of selected micropollutants depending on their octanol-water partition coefficient, $\log K_{ow}$

Podobne zależności można zauważyć, analizując otrzymane wyniki pod kątem powierzchni właściwej nanorurek (rys. 4). Membrany mające grupy funkcyjne -OH i -COOH (odpowiednio o powierzchni > 300 i > 320 m^2/g) posiadały skrajnie różne wartości retencji. Związane jest to z obecnością różnych rodzajów modyfikacji. Nanorurki z grupami karboksylowymi bywają stosowane jako filtry w papierosach i charakteryzują się wysokim stopniem zatrzymywania nikotyny we wciągającym dymie tytoniowym, co potwierdzają otrzymane wyniki [18]. Różnica pomiędzy nanorurkami niemodyfikowanymi nie jest już tak znacząca, jednakże wskazuje zdecydowanie na wyższą adsorpcję nikotyny u nanorurek HPLSA ze względu na większą powierzchnię właściwą [19]. Te dwa typy nanorurek charakteryzowały się największym usunięciem wszystkich badanych substancji.



Rys. 4. Stopień usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń w zależności od powierzchni nanorurek

Fig. 4. Removal of selected micropollutants depending on their molecular weight

Wnioski

W ramach przeprowadzonych badań testowano adsorpcję czterech wybranych mikrozanieczyszczeń na nanorurkach węglowych. Na podstawie uzyskanych wyników zaobserwowano, iż stopień adsorpcji z jednej strony zależy od powierzchni właściwej nanorurek, a z drugiej strony od właściwości usuwanej substancji i jej interakcji z powierzchnią materiału węglowego. Substancje o pośrednich właściwościach, czyli kofeina i bisfenol A, były usuwane praktycznie w całości na nanorurkach o najwyższej powierzchni właściwej. Nikotyna, o najniższej masie cząsteczkowej, najsilniej adsorbowała na nanorurkach modyfikowanych grupami hydroksylowymi, natomiast α -endosulfan, jako substancja o największej masie cząsteczkowej oraz współczynniku podziału oktanol-woda, usuwany był najslabiej na każdym typie nanorurek. Skuteczność nanorurek można rozważać pod dwoma kątami: pod względem obecności grup funkcyjnych lub ze względu na ich powierzchnię właściwą. Zastosowanie nanorurek o największej powierzchni ma

znaczenie bardziej uniwersalne, natomiast zastosowanie nanorurek modyfikowanych może być celowane w konkretną substancję, w tym przypadku nikotynę.

Wykazano, że najkorzystniejszym dla większości badanych substancji adsorbentem są nanorurki o największej powierzchni - HPLSA-SWCNT. Bardzo wysokim współczynnikiem retencji wykazały się również nanorurki o najniższej powierzchni, modyfikowane grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH). Niekorzystne natomiast jest usuwanie substancji o zbyt dużych wymiarach i o silnie hydrofobowych właściwościach. W dalszym etapie badań wybrane nanorurki zostaną wykorzystane jako nanokompozyt w preparowaniu membran nanokompozytowych wraz z ich aplikacją w warstwie naskórkowej oraz w strukturze membrany.

Podziękowania

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki pod tytułem: „Modelowanie procesów transportu i separacji mikrozanieczyszczeń organicznych przez modyfikowane membrany ultra filtracyjne nowej generacji” o nr decyzji DEC-2016/21/B/ST8/03128.

Literatura

- [1] Świdwińska-Gajewska M, Czerczak S. *Med Pracy*. 2017;68(2):259-276. DOI: 10.13075/mp.5893.00504.
- [2] Lee HJ, Kim G, Kwon YK. *Chem Phys Lett*. 2013;580:57-61. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.06.033.
- [3] Pan B, Xing B. *Environ Sci Technol*. 2008;42(24):9005-9013. DOI: 10.1021/es801777n.
- [4] Patiño Y, Diaz E, Orodoñez S, Gallegos-Suarez E, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. *Chemosphere*. 2015;136:174-180. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.089.
- [5] Nam SW, Jung C, Li H, Yu M, Flora JR, Boateng LK. *Chemosphere*. 2015;36:20-26, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.061.
- [6] Kamińska G, Dudziak M, Bohdziewicz J, Kudlek E. *Ecol Chem Eng S*. 2016;23(2):185-198. DOI: 10.2428/ecea.2016.23(2)14.
- [7] Gupta VK, Saleh TA. *Environ Sci Pollut Res*. 2013;20(5):2828-2843. DOI: 10.1007/s11356-013-1524-1.
- [8] Weber J, Halsall CJ, Muir D, Teixeira C, Small J, Hermanson M. *Sci Total Environ*. 2010;408:2966-2984. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.077.
- [9] Halse AK, Schlabach M, Schuster JK, Jones KC, Steinnes E, Breivik K. *Environ Pollut*. 2015;196:21-28. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.09.009.
- [10] Konieczna A, Rutkowska A, Rachoń D. *Rocz Panstw Zakł Hig*. 2015;66(1):5-11. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25813067>.
- [11] Szymańska J, Frydrych B, Bruchajzer E. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. 2007;52(2):121-153. <https://www.ciop.pl/CIOPortalWAR/file/53972/2014072985248&Nikotylna.pdf>.
- [12] López-Blanco MC, Reboreda-Rodríguez B, Cancho-Grande B, Simal-Gándara J. *J Chromatogr A*. 2002;976(1-2):293-299. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01232-3.
- [13] Endo S, Matsuura Y. *Environ Sci Technol*. 2018;52(4):2118-2125. DOI: 10.1021/acs.est.7b05144.
- [14] Girao EC, Fagan SB, Zanella I, Suoza Filho A. *J Hazard Mater*. 2010;184:678-683. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.091.
- [15] Zhang L, Pan F, Liu X, Jiang L, Yang J, Shi W. *Chem Eng J*. 2013;218:238-246. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.046.
- [16] Medhat Bonjourd F, Pakizeh M. *Appl Clay Sci*. 2018;162:326-338. DOI: 10.1016/j.clay.2018.06.029.
- [17] Chen W, Duan L, Zhu D. *Environ Sci Technol*. 2007;41(24):8295-8300. DOI: 10.1021/es071230h.
- [18] Zhou S, Ning M, Zhang Y, He Q, Wang X, Zhu D, et al. *Adsorpt Sci Technol*. 2014;32(6):453-464. DOI: 10.1260/0263-6174.32.6.453.
- [19] Lee ML, Pau Ping Wong C, Ling Tan T, We Lai C. *Mater Sci Eng B*. 2018;236-237:61-69. DOI: 10.1016/j.mseb.2018.12.004.

APPLICATION OF DIFFERENT TYPES OF NANOTUBES FOR REMOVAL OF CHOSEN ORGANIC MICROCONTAMINANTS FROM WATERS

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

Abstract: The subject of the research are single-walled carbon nanotubes modified in various ways to investigate the degree of adsorption of selected micropollutants on their surface. Carbon nanotubes, because of their very large surface area and presence of modifications by functional groups, are often used as adsorbents in many processes connected with water purification. Due to the multiplicity of types and modifications of carbon nanotubes, in this test included two types of single-wall unmodified nanotubes with different specific surface area, and two types of nanotubes modified with carboxyl and hydroxyl groups. They were used to remove from water by adsorption process four micro-pollutants with different properties: nicotine, caffeine, α -endosulfan and bisphenol A. The results of the research showed that the biggest role in adsorption on nanotubes, and other carbon materials has the specific surface of the adsorbent. In some cases the presence of functional groups on the surface of nanotubes also fulfils its role. Properly selected type of carbon nanotubes may find application in preparation of nanocomposites membranes and in others processes of water treatment connected with adsorption phenomenon.

Keywords: microcontaminants, adsorption, carbon nanotubes, surface area