

**Dr Ewa Skwarek**

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Wydział Chemii

Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów

Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3

20-031 Lublin

**WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE, ADSORPCYJNE I ELKTROCHEMICZNE  
WYBRANYCH FOSFORANÓW METALI ZE SZCZEGÓLNYM  
UWZGLĘDNIENIEM HYDROKSYAPATYTU, JEGO MODYFIKACJI  
I KOMPOZYTÓW.**

**Załącznik 2**

Lublin, 2017



## Spis treści

<b>1. Dane personalne</b> .....	1
<b>2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:</b> .....	1
<b>3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:</b> .....	1
<b>4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)</b> .....	2
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego: .....	2
4.2. Wykaz publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną: .....	2
<b>5. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego</b> .....	8
5.1. WPROWADZENIE .....	8
5.2. GŁÓWNE CELE BADAWCZE MOICH PRAC OBJĘTYCH POSTĘPOWANIEM HABILITACYJNYM BYŁY NASTĘPUJĄCE: .....	9
5.3. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW BADAŃ .....	10
5.3.1. Otrzymywanie badanych adsorbentów .....	10
5.3.2. Badania struktury .....	14
5.3.2.1. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD) .....	14
5.3.2.2. Spektroskopia w podczerwieni IR .....	18
5.3.2.3. Metody mikroskopii skaningowej i sił atomowych .....	20
5.3.2.4. Badania powierzchni próbek metodą adsorpcji i desorpcji azotu .....	23
5.3.2.5. Analiza wielkości cząstek .....	29
5.3.2.6. Analiza termiczna .....	31
5.3.3. BADANIA STRUKTURY PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ .....	34
5.3.4. BADANIA PROCESU ADSORPCJI I KINETYKI KATIONÓW i ANIONÓW .....	44
5.4. PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ BADAWCZYCH W CYKLU PRAC HABILITACYJNYCH .....	54
5.5. APLIKACJE .....	59
5.6. LITERTURA .....	60
<b>6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych</b> .....	65
6.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych (1996-2005) .....	65
6.2. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych (od roku 2005) .....	67



# AUTOREFERAT<sup>1</sup>

## 1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Ewa Skwarek**

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

- 04.07.1996**      Stopień naukowy **Magister Chemii**  
Tytuł pracy magisterskiej: *Badania nad zastosowaniem polimerowych sorbentów estrów metakrylowych i diwinylobenzenu w analizie związków organicznych w powietrzu.*  
Promotor: prof. dr hab. Barbara Gawdzik  
Zakład Chemii Polimerów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
- 28.02.2005**      Stopień naukowy **Doktor nauk chemicznych**  
Tytuł rozprawy doktorskiej: **Badania struktury podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz wybrane tlenki mieszane/wodne roztwory elektrolitu**  
Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. Władysław Janusz  
Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

**1.10.1996 - 31.05.2005 Asystent**

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie  
Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

**01.06.2005**

do chwili obecnej **Adiunkt**  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie  
Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów  
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

<sup>1</sup>Autoreferat został przygotowany zgodnie ze wzorem zamieszczonym na stronie internetowej Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).

#### 4.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:

**WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE, ADSORPCYJNE I ELEKTROCHEMICZNE  
WYBRANYCH FOSFORANÓW METALI ZE SZCZEGÓLNYM  
UWZGLĘDNIENIEM HYDROKSYAPATYTU, JEGO MODYFIKACJI  
I KOMPOZYTÓW.**

#### 4.2. WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ HABILITACYJNĄ:

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego oznaczyłam symbolami od H1 do H15 powstały w latach 2012-2017. Prace te uszeregowałam biorąc pod uwagę mój procentowy udział w realizacji prowadzonych badań. Pewna część tych publikacji jest wieloautorska. Jest to konsekwencją intensywnej współpracy międzynarodowej, w ramach, której realizowano wiele różnych tematów badawczych. Z tego powodu niektóre wyniki były rezultatem pracy całego **Zespołu Międzynarodowego**. Sytuację tę wyjaśniłam w części dotyczącej ogólnego opisu mojej działalności naukowej.

##### **H1. E.Skwarek**

*Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution.*

Separation Science and Technology, 49(11) (2014) 1654-1662 **IF<sub>2014</sub>=1,171 CI=7** **25pkt**

*Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.*

##### **H2. E.Skwarek**

*Thermal analysis of hydroxyapatite with adsorbed oxalic acid.*

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 122(1) (2015) 33-45 **IF<sub>2015</sub>=1,781 CI=3**  
**20pkt**

*Pomysł pracy jest moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.*

### **H3. E.Skwarek**

*Adsorption of Cs<sup>+</sup> at the hydroxyapatite/aqueous electrolyte interface.*

Adsorption Science & Technology 33(6-8) (2015) 575–580 **IF<sub>2015</sub>= 0,633** **CI=2** **15pkt**

*Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.*

### **H4. E.Skwarek**

*Application of silver tin research on hydroxyapatite.*

Rozdział 10 Advanced Ceramic Materials WILEY-Scrivener Publishing LLC, USA- 2016

**CI=0** **5pkt**

*Pomysł pracy i wszystkie badania są moim wyłącznym udziałem. Napisałam i zredagowałam rozdział. Powstał on na zaproszenie z wydawnictwa Wiley-Scrivener Publishing LLC. Mój wkład w realizację pracy wynosi 100%.*

### **H5. E.Skwarek, W.Janusz**

*The influence of carbonate ions on the structure of the electrical double layer at the interface of hydroxyapatite/electrolyte solution.*

Materials Science Medziagotyra 22(2) (2016) 174-178 **IF<sub>2016</sub>=0,393** **CI=1** **15pkt**

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu syntez i badań, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, udziale w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowanie artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 95%.*

### **H6. E.Skwarek, W.Janusz, D.Sternik**

*The influence of the hydroxyapatite synthesis method on the electrochemical, surface and adsorption properties of hydroxyapatite.*

Adsorption Science & Technology 35(5–6) (2017) 507–518 **IF<sub>2017</sub>=0,754** **CI=0** **20pkt**

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez oraz badań analizy powierzchni i elektrochemicznych. Napisałam i zredagowałam artykuł. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 85%.*

**H7. E.Skwarek, A.Gładysz–Płaska, Y.Bolbukh**

*Adsorption of uranyl ions at the nano-hydroxyapatite and its modification.*

Nanoscale Research Letters 12 (1) (2017) Article number 278 **IF<sub>2017</sub>= 2,833** **CI=1** **35pkt**

*Spreparowałam serię adsorbentów oraz przeprowadziłam część badań fizyko-chemicznych, opracowałam wyniki, brałam udział w dyskusji wyników i redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 75%.*

**H8. E.Skwarek, Y.Bolbukh, W.Janusz, V.Tertykh**

*Hydroxyapatite composites with multiwalled carbon nanotubes.*

Adsorption Science & Technology 35(5–6) (2017) 534–544 **IF<sub>2017</sub>=0,754** **CI=0** **20pkt**

*Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez, badań właściwości powierzchniowych i elektrochemicznych oraz opracowaniu otrzymanych wyników. Zredagowałam publikację i odpowiedzi dla recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 70%.*

**H9. E.Skwarek, W.Janusz**

*Adsorption of Cd(II) ions at the hydroxyapatite/electrolyte solution interface.*

Separation Science and Technology (Philadelphia) 51(1) (2016) 11-21 **IF<sub>2016</sub>= 1,106** **CI=7**  
**25pkt**

*Mój wkład polegała na syntezie hydroksyapatytu, wykonaniu badań powierzchni, adsorpcyjnych i elektrochemicznych. Udziałe w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowanie artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 65%.*



**H10. W.Janusz, E.Skwarek**

*Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite.*

Adsorption 22 (2016) 697–706 **IF<sub>2016</sub>=2,074** **CI=3** **25pkt**

*Mój wkład polegała na syntezie hydroksyapatytu, wykonaniu badań powierzchni, adsorpcyjnych i elektrochemicznych, udziale w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowanie artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 65%.*

**H11. E.Skwarek, W.Janusz, D.Sternik**

*Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods.*

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299(3) (2014) 2027-2036

**IF<sub>2014</sub>=1,034** **CI=16** **25pkt**

*Otrzymałam serię adsorbentów oraz przeprowadziłam badania powierzchni, adsorpcji i elektrochemiczne. Brałam udział w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowaniu artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 60%.*

**H12. E.Skwarek, W.Janusz, V.M.Gun'ko, E.M.Pakhlov, I.Zarko\***, K.Gdula *Characteristics of surface and electrochemical properties of composites with fumed metal oxides and hydroxyapatite.*

Adsorption 22 (2016) 725–734 **IF<sub>2016</sub>=2,074** **CI=4** **25pkt**

*Otrzymałam serię adsorbentów oraz przeprowadziłam badania powierzchni, adsorpcji i elektrochemiczne. Brałam udział w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowaniu artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 55%.*

**H13. E.Skwarek, O.Goncharuk, D.Sternik, W.Janusz, K.Gdula, V.M.Gun'ko**

*Synthesis, Structural, and Adsorption Properties and Thermal Stability of Nanohydroxyapatite/Polysaccharide Composites.*

Nanoscale Research Letters Volume 12(1) (2017) Article number 155

**IF<sub>2017</sub>=2,833** **CI=0** **35pkt**

Otrzymałam większą część adsorbentów oraz przeprowadziłam badania powierzchni, adsorpcji i elektrochemiczne. Brałam udział w dyskusji uzyskanych wyników, współredagowałam artykułu i odpowiedzi na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 50%.

**H14.** S.Khalameida, V.Sydorchuk, J.Skubiszewska-Zięba, B.Charmas, **E.Skwarek**, W.Janusz  
*Hydrothermal, microwave and mechanochemical modification of amorphous zirconium phosphate structure.*

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 128(2) (2017) 795-806 **IF<sub>2017</sub>=1,953 CI=0 25pkt**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał uczestnictwie w części syntez, eksperymentów elektrochemicznych oraz opracowaniu otrzymanych wyników. Brałam również udział w dyskusji, redagowaniu pracy i odpowiedziach na uwagi recenzentów. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 40%.

**H15.** V.Sydorchuk, W.Janusz, S.Khalameida, **E.Skwarek**, J.Skubiszewska-Zięba, R.Leboda, V.Zazhigalov

*Synthesis, structure and some properties of zirconium phosphate/oxide support compositions.*

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 108 (2012) 1009–1016

**IF<sub>2012</sub>=1,982 CI=1 25pkt**

Mój wkład w powstawanie tej pracy polegał uczestnictwie w części syntez, eksperymentów elektrochemicznych oraz opracowaniu otrzymanych wyników. Brałam również udział w dyskusji i redagowaniu pracy. Mój wkład w realizację pracy oceniam na 35%.

Sumaryczny *impact factor* jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy bazy IRC wynosi: **21,375**

Liczba cytowań publikacji jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy bazy WoS wynosi: **43**

Sumaryczna liczba punktów jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej MNiWS: **335**

Indeks Hirscha (SCOPUS) **9**

Indeks Hirscha (WoS) **8**

\* V.I., Zarko – nie żyje

## 5. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

### 5.1. WPROWADZENIE

Przedmiotem szczególnego zainteresowania, wielu ośrodków naukowo-badawczych i przemysłowych, jest otrzymanie nowych, nowoczesnych i zaawansowanych materiałów. Jednocześnie muszą być one stosunkowo łatwo dostępne, bardzo efektywne w swoim działaniu, minimalizujące czas przebiegu żądanego procesu i tanie. Do jednej z najważniejszych grup z tego obszaru można zakwalifikować fosforany metali, ich zmodyfikowane formy i kompozyty. Są wśród nich biomateriały, które wraz ze starzeniem się społeczeństwa i szerzeniem się chorób cywilizacyjnych nabierają coraz większego znaczenia.

Dlatego też, jednocześnie ze wzrostem zapotrzebowania na biomateriały w medycynie, rośnie ich znaczenie w wielu dziedzinach nauki. Przyczynia się to do ciągłego poszerzania wiedzy w zakresie mechanizmów biodegradacji, korozji i zachowywania się tego typu materiałów syntetycznych w środowisku naturalnym oraz biologicznym - jakim jest organizm ludzki. Na szczególną uwagę zasługuje tu hydroksyapatyt, który jest bardzo ważnym materiałem ceramicznym stosowanym w szeroko pojętej biomedycynie. Jest głównym składnikiem nieorganicznym kości i zębów i stanowi ok. 70% wag. kości i aż 90% wag. emalii zębowej. Uwzględniając fakt, że układ kostny dorosłego człowieka stanowi ok. 30% masy całego ciała, to każdy z nas zawiera w sobie sporo tego minerału. Stanowi on mineralne rusztowanie dla tkanki łącznej, która odpowiedzialna jest za mechaniczną wytrzymałość kości. Naturalny hydroksyapatyt występuje głównie w skałach osadowych. Najbardziej jednak przez nas wykorzystywany jest hydroksyapatyt syntetyczny. Warto podkreślić, że próby modyfikacji, jak i udoskonalania go powinny pójść w parze z rozszerzeniem wiedzy o strukturze, składzie jak i zachowaniu się w układach koloidalnych.

Jeżeli do bazy danych naukowych np. typu Scopus wpiszymy hasło: *phosphate* to ilość doniesień literaturowych w dniu 07.08.2017 stanowiła 1338792, *biomaterials* - 507323 zaś dla frazy *hydroxyapatite* - 145302 w znaczeniu ogólnym. Świadczy to o dużym zainteresowaniu tego typu badaniami i rozwiązaniami technologicznymi, czego dowodzą liczne prace naukowe zrealizowane w wielu renomowanych ośrodkach naukowych w kraju i na świecie. Te liczby świadczą o tym jak ciągle bardzo ważny jest to temat badawczy.

O ile niektóre właściwości fosforanów, ich modyfikacji i kompozytów są stosunkowo dobrze scharakteryzowane, o tyle informacje dotyczące zachowania się ich na granicy faz ciało stałe/elektrolit nie są pełne, w szczególności w kontekście powiązania parametrów

charakteryzujących podwójną warstwę elektryczną z procesami kinetyki i adsorpcji wybranych przez mnie jonów oraz ich wpływu na zmiany na powierzchni ciał stałych. Opis układów tj. wybranych fosforanów metali ich modyfikacji i kompozytów stanowi niemały i poważny problem badawczy. Wynika to z faktu, że procesy zachodzące w omawianych układach są zależne od bardzo wielu czynników związanych z ich strukturą i chemicznym charakterem substancji, które tworzą ten układ, lecz również właściwościami roztworu takimi jak: pH, rodzaj i stężenie elektrolitu. Uwzględniając w/w fakty, badania te nabierają dużego znaczenia, aby dość szczegółowo scharakteryzować właściwości powierzchniowe, elektrokinetyczne, adsorpcyjne tych skomplikowanych układów koloidalnych, czego konsekwencją może być ich praktyczne wykorzystanie. Ta duża i stosunkowo innowacyjna kompilacja metod analitycznych, wykorzystanych przez mnie do badań, umożliwiła szczegółową analizę układów fosforany/elektrolit, pozwoliła na uzyskanie informacji o zachowaniu fosforanów ich modyfikacji i kompozytów zarówno w roztworze, jak i na powierzchni. Zaprezentowane badania mają bardzo duży potencjał aplikacyjny w wielu dziedzinach przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego, spożywczego, przeróbce kopalin i oczyszczaniu ścieków z metali. Co więcej, nowe otrzymane kompozyty mogą być wykorzystane jako nowe adsorbenty, katalizatory, czy w dozowaniu leków lub jako materiały opatrunkowe.

## **5.2. GŁÓWNE CELE BADAWCZE MOICH PRAC OBJĘTYCH POSTĘPOWANIEM HABILITACYJNYM BYŁY NASTĘPUJĄCE:**

\* Opracowanie nowego podejścia do modyfikacji struktury fosforanu cyrkonu poprzez zastosowanie obróbki mikrofalowej (MWT) i mechanochemicznej (MChT), oraz zastosowanie techniki HTT (hydrotermicznej), MWT, MChT w fazie żelu fosforanu cyrkonu o wysokiej zawartości wody, a następnie analiza struktury zmodyfikowanych próbek przy użyciu różnych metod fizykochemicznych [5.H15].

\* Opracowanie nowych procedur syntezy kompozytów tlenków metali, krzemu i tytanu typu fumed z fosforanem cyrkonu, zastosowanie mechanochemicznego osadzania na sucho i mokro, fosforanu cyrkonu w postaci kserożelu i wilgotnego hydrożelu na tlenkach. Współstrącanie krzemionki i fosforanu cyrkonu wykorzystując kwas ortofosforowy. Dodatkowym celem tych badań było określenie wybranych właściwości fizykochemicznych nowo powstałych adsorbentów [7.H14].

\*Otrzymywanie hydroksyapatytu, jego modyfikacji (Ag, Ca, P, węglany) a następnie scharakteryzowanie w miarę dostępnych przez mnie metod badawczych właściwości powierzchniowych, elektrochemicznych i adsorpcyjnych badanych adsorbentów. [24.H5, 36.H4, 37.H7].

\*Zsyntezowanie nowych materiałów tzn. kompozytów hydroksyapatytu z tlenkami metali, nanorurkami i polisacharydami o korzystnych właściwościach oraz ocena ich właściwości fizykochemicznych. [25.H8, 30.H12, 38.H13].

\*Pogłębienie i poszerzenie wiedzy na temat struktury podwójnej warstwy elektrycznej, jaka tworzy się na granicy faz otrzymanych przez mnie adsorbentów/roztworu elektrolitu [22.H1, 23.H11, 26.H6, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7].

\*Poszerzenie badań nad właściwościami adsorpcyjnymi i kinetyką tego procesu otrzymanych przez mnie hydroksyapatytów i jego kompozytów metodami radioizotopowymi takich kationów jak: Sr(II), Zn(II), Cd(II), Cs(I), Ag(I), U(VI) oraz anionów: cytrynianowych, szczawianowych. Sprawdzenie jak zmieniają się właściwości powierzchniowe badanych adsorbentów oraz struktura podwójnej warstwy elektrycznej w obecności adsorbowanych jonów [22.H1, 23.H11, 26.H6, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7].

### **5.3. OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH WYNIKÓW BADAŃ**

#### **5.3.1. Otrzymywanie badanych adsorbentów**

Pierwszym celem, prowadzonych przez mnie prac, była w większości samodzielna synteza i modyfikacja adsorbentów wykorzystywanych w dalszych badaniach. Przedstawię teraz metody syntezy kolejnych materiałów.

##### **Fosforan cyrkonu**

Do syntezy użyto  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  i kwas ortofosforowy (85% w/w.). Galaretowaty osad wytworzono w sposób opisany w publikacjach [1-3]. Tak otrzymany produkt reakcji dojrzewał przez 12 godzin. Następnie przemyto go wodą destylowaną aż do braku w przesączu jonów chlorkowych. Potem, żel granulowano i suszono w temperaturze 20°C przez 30 godzin. Część

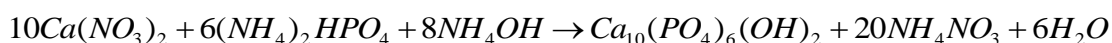
wilgotnego żelu poddano działaniu obróbce HTT, MWT i MChT przed granulacją i suszeniem. Procedurę modyfikacji hydrotermicznej (HTT) przeprowadzono w autoklawie w 150-400°C przez 3 godziny [4]. Do obróbki mikrofalowej (MWT) użyto reaktora ciśnieniowego Plazmatronika. Temperatura, ciśnienie i czas trwania obróbki były następujące: 180-270°C, 5-9 MPa, 0,5 h. Obróbkę mechanochemiczną (MChT) przeprowadzono w młynku kulowym Pulverisette-7 (Fritsch GmbH) o prędkości obrotowej naczynia z azotku krzemu w zakresie 200-850 obrotów na minutę przez 0,5 h.

Procedura syntezy kompozytów fosforanu cyrkonu z tlenkami była następująca: w pierwszy etapie metodą zol-żel współstrącono nowy roztwór: z  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  rozpuszczonego w wodzie i TEOS zmieszanego z etanolem, mieszając przez 10 minut. Następnie do tak otrzymanego układu dodano 19 ml 1 mol/dm<sup>3</sup> wodnego roztworu kwasu ortofosforowego. Utworzony hydrożel po 10 min. suszono w 20°C przez 20 godzin. Następnie otrzymany żel przemyto wodą aż do odmycia jonów chlorkowych, w dalszej kolejności wysuszono w powietrzu w temperaturze 20°C przez 72 godziny. Część otrzymanego mokrego żelu poddano obróbce hydrotermalnej (HTT) w temperaturze 200°C przez 3 godziny. Drugą syntezę kompozytów z fosforanem cyrkonu przeprowadzono następująco: wzięto odpowiednie ilości fosforanu cyrkonu w formie kserożelu lub hydrożelu o wilgotności względnej 88% i tlenek tytanu w postaci fumed lub aerozoli A-50 (A-380). Następnie w młynku Pulverisette-7 (Fritsch GmbH) obrobiono razem mechanochemicznie przy pracy młynka 300 obr/min przez 0,5 h na sucho lub w wodzie (mielenie na mokro). Woda nie była dodawana do młynka, gdy modyfikowano hydrożel fosforanu cyrkonu. Próbkę po zmieleniu na mokro wysuszono w temperaturze 20° C przez 72 godziny [5.H15], [6], [7.H14].

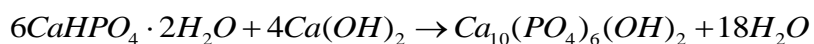
### **Hydroksyapatyt (HAP) $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$**

Kolejnym zagadnieniem, którym zajęłam się w ramach pracy była synteza hydroksyapatytu, modyfikowanych materiałów hydroksyapatytowych i jego kompozytów z tlenkami metali i polisacharydami w celu uzyskania materiałów o jak najlepszych właściwościach adsorpcyjnych. Optymalizacja procesu otrzymywania hydroksyapatytu jest ciągle ważnym problemem naukowym. W celu uzyskania hydroksyapatytu, o jak najlepszych właściwościach fizykochemicznych i wysokiej czystości, znanych jest wiele metod jego otrzymywania, które można je sklasyfikować, jako: metody mokre [8,9,10,11,12,13], suche [14], hydrotermalne, zol-żel [15,16], emulsyjne czy metody oparte na współstrącaniu [13]. Opracowane są również metody mechanochemiczne i z surowców naturalnych, jednak nie są stosowane na szeroką skalę [17,18,19]. W wszystkich metodach wykorzystuje się odczynniki,

które są źródłem wapnia, fosforu i regulujące pH procesu reakcji. Bardziej upowszechniły się metody mokre. Otrzymany w postaci ciała stałego produkt takich reakcji, myłam wodą redestylowaną do uzyskania jej stałego przewodnictwa i suszyłam [20,21]. Otrzymane tą metodą kryształy hydroksyapatytu mogą być amorficzne lub o małym stopniu krystaliczności. Zaletą metody mokrej jest możliwość wprowadzania jonów sodu, magnezu, potasu lub grup węglanowych do struktury hydroksyapatytu. W swoich badaniach wykorzystywałam metody mokre, zostały one opisane w następujących publikacjach **22.H1,23.H11,24.H5,25.H8,26.H6**]. Do syntezy hydroksyapatytu użyłam  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oraz  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . W publikacjach [**26.H6, 27.H9,28,23.H11,26.H6,27.H9,30.H12**] użyłam również metody mokrej ale innych odczynników: octanu wapnia  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  i wodorofosforanu dipotasu  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Kolejna metoda syntezy została wykonana w oparciu o przepis opracowany Instytucie Chemii Powierzchni w Kijowie [**29.H10**]. Reakcja syntezy przebiegała zgodnie z równaniem:



Syntezę metodą hydrotermalną prowadziłam w autoklawach w temperaturze 120-130°C i pod ciśnieniem pary wodnej, w zakresie 2-85 atmosfer. Za pomocą tej metody możliwe jest otrzymanie dużych, pojedynczych kryształów. W swoich badaniach wykorzystywałam również hydrotermalną metodę syntezy, która przebiegała według następującego równania reakcji: [21, **22.H1, 23.H11**, 31, 32, **33.H3, 34.H2**, 35]



Oprócz otrzymywania różnymi metodami hydroksyapatytów, zainteresował mnie także dodatek jonów „obcych” do procesu syntezy, które występują m.in. w apatytach biologicznych. W swoich pracach badawczych zaczęłam syntezować hydroksyapatyt domieszkowany Ag, Ca (Ca-HAP), P(P-HAP), węglanami (C-HAP), [**36.H4**].  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  o stężeniach jonów srebra  $x_{\text{Ag}}=0,4$   $x_{\text{Ag}}=0,8$ ; zostały przygotowane (w stosunku molowym Ca/P: 1,67) przez współstrącanie z użyciem  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Stosunek Ca+Ag]/P nanocząsteczkach hydroksyapatytu domieszkowanego srebrem wynosił 1,67. W publikacji otrzymano metodą mokrą apatyt węglanowy [**24.H5**]. Do syntezy zastosowano następujące 1-molowe roztwory odczynników:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek wapnia o czystości 95%,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kwas ortofosforowy(V) o czystości 85%,  $\text{CaCO}_3$  węglan wapnia otrzymany w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów. W niniejszej pracy badania prowadzono na próbkach hydroksyapatytu o zwiększonej zawartości wapnia i fosforu otrzymanych metodą mokrą [**24.H5, 37.H7**]. W przypadku proszków o zwiększonej zawartości wapnia i fosforu przygotowano



odpowiednie roztwory o dwukrotnie i czterokrotnie zwiększonym stężeniu:  $0,12 \text{ mol/dm}^3$  -  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  lub  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  -  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ .

Syntezę kompozytów hydroksyapatytu z tlenkami metali przeprowadziłam metodą moką [30.H12]. W celu otrzymania próbki syntetycznego hydroksyapatytu sporządziłam wodne roztwory octanu wapnia  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  oraz wodorofosforanu potasu  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Syntezę hydroksyapatytu na tlenkach metali prowadzono z wykorzystaniem odczynników i metody opisanej w publikacji [30.H12]. Syntezę przeprowadzono dla 5 tlenków: ST20 (20%  $\text{TiO}_2$ ; 80%  $\text{SiO}_2$ ); A300 (100%  $\text{SiO}_2$ ); A90 (100%  $\text{SiO}_2$ );  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i AST1 (89%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10%  $\text{SiO}_2$ ; 1%  $\text{TiO}_2$ ).

Kompozyt hydroksyapatytu i nanorurek (zwykajnych i utlenionych) otrzymałam w wyniku reakcji wytrącania  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w obecności nanorurek [25.H8]. Do syntez użyto dwóch typów nanorurek (normalne i utlenione), otrzymane w Instytucie Chemii Powierzchni w Kijowie.

Próbki kompozytów nano-hydroksyapatyt/polisacharydy zostały zsyntetyzowane poprzez zmieszanie cząstek hydroksyapatytu i polisacharydów w dwóch etapach [38.H13]. Pierwszy etap to synteza hydroksyapatytu metodą moką. W tej reakcji zostały wykorzystane następujące odczynniki:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  i  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . Drugi etap to synteza kompozytów hydroksyapatyt/polisacharydy. Do otrzymywania tych kompozytów zostały użyte następujące polisacharydy: chitozan; pektyna jabłkowa APA 103; pektyna jabłkowa APA 300 FB; alginian sodu. Kompozyty hydroksyapatytu zsyntetyzowano w dwóch etapach poprzez zmieszanie cząstek hydroksyapatytu i polisacharydów. Roztwór polisacharydu o stężeniu 2% wagowych i 4% wagowych poddano działaniu ultradźwięków przez 3 minuty w wodzie redestylowanej, to samo wykonano dla wcześniej otrzymanego hydroksyapatytu. Następnie zmieszano je w pożądanym proporcjach w celu uzyskania kompozytów hydroksyapatyt polisacharyd 1:1, 4:1. Po zmieszaniu ich delikatnie mieszano przez 30 minut. Następnie zawiesiny hydroksyapatytu/polisacharydów umieszczono w płytkach Petriego i wysuszono w temperaturze  $40^\circ\text{C}$ .

Wszystkie otrzymane przeze mnie osady hydroksyapatytu i jego kompozytów przemywałam wielokrotnie wodą redestelowaną, do uzyskania stałej wartości spematantu, aby oczyścić je z zanieczyszczeń. Podsumowując tę część autoreferatu dotyczącą syntez, niewątpliwie pewną nowością i oryginalnością naukową jest synteza kompozytów hydroksyapatyt z nanorurkami (normalne i utlenione), tlenkami metali i polisacharydami. Metodyka syntez, którą przedstawiłam powyżej, może mieć także wymiar aplikacyjny.

Nieocenionym narzędziem do badań nad fosforanami metali, ze szczególnym uwzględnieniem hydroksyapatytu i jego kompozytów, są różnego rodzaju metody

instrumentalne, szczególnie spektroskopowe i elektrochemiczne. Połączenie różnego rodzaju promieniowania, z różnymi sposobami jego oddziaływania z badaną próbką, dają możliwość uzyskania różnorodnych informacji o badanej substancji: od jej składu atomowego, przez budowę chemiczną, aż po strukturę powierzchni i zachowanie w układach koloidalnych. Metody badawcze, które zastosowałam w swoich pracach nad fosforanami metali-hydroksyapatytem i jego kompozytami, można podzielić na dwie grupy. Pierwsza to standardowe, które używa się w tego typu badaniach: dyfrakcja proszkowa, mikroskopia elektronowa, spektroskopia IR czy analiza elementarna, druga zaś to metody takie jak metoda radioizotopowa do pomiarów adsorpcji jonów, pomiar potencjałów dzeta czy pomiar wielkości ziaren, które są pewną nowością.

### 5.3.2. Badania struktury

Kolejnym moim celem było badanie struktury powierzchni otrzymanych przeze mnie adsorbentów z zastosowaniem różnych metod analitycznych. Przedstawię teraz krótką charakterystykę metod, które stosowałam w pracach wybranych do cyklu habilitacyjnego.

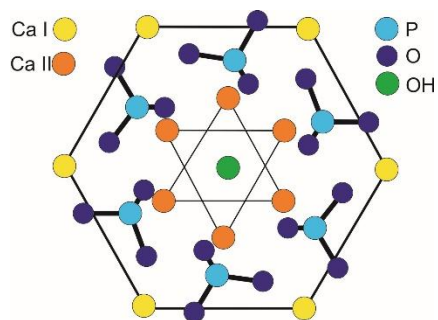
#### 5.3.2.1. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Metody rentgenograficzne są cennym narzędziem służącym do badań składu fazowego i struktury ciał stałych [39]. Fosforany metali, hydroksyapatyt i wybrane kompozyty, otrzymane przeze mnie, w większości przypadków są przykładem krystalicznego ciała stałego, w tym wypadku głównym zadaniem techniki rentgenowskiej jest analiza fazowa [40]. Jokaović i współpr. opisali zastosowanie metody dyfrakcji promieni rentgenowskich, w celu scharakteryzowania hydroksyapatytu otrzymanego w procesie syntezy hydrotermalnej [41]. W innej publikacji wykorzystano metodę XRD do oceny czystości fazowej i zmian krystalograficznych bioceramiki hydroksyapatytowej pochodzącej z różnych źródeł tj.: naturalnych szkieletów koralowych i kości [42].

Wyniki uzyskane dla kompozytów  $Zr(HPO_4)_2$  z tlenkami wskazują na ich bezpostaciowość, tylko te otrzymane na tlenku tytanu zawierają piki charakterystyczne dla form krystalicznych anatazu i rutyłu, różne dla różnych kompozytów. Wszystkie otrzymane kompozyty zawierają amorficzny fosforan cyrkonu [5.H15, 7.H14].

Hydroksyapatyt spotykany w praktyce ma strukturę heksagonalną, mimo że idealnie stechiometryczny hydroksyapatyt krystalizuje w układzie jednoskośnym. Grupa punktowa

hydroksyapatytu w układzie heksagonalnym to  $P6_3/m$ , a parametry komórki elementarnej wynoszą:  $a=0,9423\text{nm}$ ,  $c=0,6875\text{nm}$ ,  $\gamma=120^\circ$ . Komórkę elementarną stanowi graniastosłup rombowy. Struktura hydroksyapatytu w tym układzie przedstawia się następująco: jony  $\text{PO}_4^{3-}$  w kształcie tetraedrów są utrzymywane razem dzięki poprzeplatanym między nimi jonom wapnia. Jony wapnia występują w dwóch wyraźnie różnych pozycjach. Część zajmuje pozycję Ca(I). Ustawione są precyzyjnie w kolumnach i otoczone atomami tlenu wywodzącymi się z jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ . Część zapełnia pozycję Ca(II). Tworzą ugrupowania w kształcie trójkątów równobocznych skoncentrowanych wokół osi śrubowej. Przesunięte są względem siebie o  $60^\circ$  i również otoczone atomami tlenu z jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ . Orientacyjne rozmieszczenie atomów wapnia przedstawia Rys.1. Grupy  $\text{OH}^-$  umiejscowione są na osi śrubowej w płaszczyźnie trójkątów utworzonych przez wapń. Sąsiadujące ze sobą zwrócone są przeciwnie względem siebie [43,44]. Hydroksyapatyt stechiometryczny krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/b$ . Komórką elementarną jest sześcian, a jej parametry wynoszą:  $a=0,9421\text{nm}$ ,  $b=2a$ ,  $c=0,6881\text{nm}$ ,  $\gamma=120^\circ$ . Hydroksyapatyt w tej formie jest termodynamicznie stabilny, nawet w temperaturze pokojowej. Jednakże mimo tego jest sporadycznie spotykany, ponieważ już niewielkie odstępstwa od stechiometrii są powodem zmiany struktury krystalicznej. Główna różnica pomiędzy postacią jednoskośną hydroksyapatytu, a heksagonalną polega na innej orientacji grup hydroksylowych. W jednoskośnym HAP, wszystkie grupy  $\text{OH}^-$  w danej kolumnie są skierowane w jednym kierunku, natomiast w następnej kolumnie kierunek ulega odwróceniu itd. Ulegają przesunięciu, znajdują się albo powyżej, albo poniżej płaszczyzny trójkątów zbudowanych z atomów wapnia [43].



Rys.1. Rozmieszczenie atomów w hydroksyapatycie krystalizującym w układzie heksagonalnym.

Przedstawiony w moich publikacjach dyfraktogram czystego hydroksyapatytu wskazuje, że badane próbki mają formę krystaliczną, o czym świadczą następujące piki i ich intensywność: 25,75–40%; 32–100%; 34;15–25%; 39,85–20%; 46,85–30%; 49,5–30% [23.H11, 33.H3, 34.H2]. Na podstawie otrzymanych wyników, w niektórych pracach wielkość kryształitów została obliczona metodą Scherera i wynosiła ona np.: 36nm, 48,4nm, 28nm

w zależności od metody otrzymywania [23.H11]. Z wielkości kryształów wnioskujemy, że cząsteczki hydroksyapatytu składają się z ogromnej liczby kryształków, które łączą się tworząc porowatą strukturę. Jednym z przypadków, w którym adsorbowane jony wbudowały się w strukturę hydroksyapatytu, były jony Zn(II) i powstały nowe formy krystalograficzne fosforanu cynku [22.H1]. W pracy na temat adsorpcji kadmu na hydroksyapatycie zostały przedstawione na podstawie wyników analizy XRD wyniki dotyczące budowy elementarnej komórki krystalicznej: hydroksyapatyt  $a=9,44038\text{nm}$ ,  $c=6,87567\text{nm}$  [27.H9]. Badanie XRD hydroksyapatytu próbki z adsorbowanym jonem Cd(II) z roztworu, pokazują istotne zmiany parametrów komórki krystalicznej, ponieważ zaszła adsorpcja jonów Cd(II) na powierzchni próbki hydroksyapatytu. Wielkości kryształów, określona za pomocą metody Scherera z danych XRD, pokazuje że cząstki składają się z małych kryształów. Metoda pomiaru jaką jest dyfrakcja laserowa pokazuje, że są większe cząsteczki mogłyby powstać na skutek procesów rozpuszczania, wytrącania i ich agregacji.

Kationy mniejsze niż Ca, a także małe stężenia nieznacznie większych kationów są zastępowane w miejscach CaI, gdzie występują silniejsze interakcje, a większe kationy powinny być umieszczone w pozycji CaII, nawet w dużych stężeniach. Jony  $\text{Sr}^{2+}$  (promień jonu  $0,12\text{nm}$ ) mogą zastąpić jony  $\text{Ca}^{2+}$  (promień jonowy  $0,099\text{nm}$ ) w strukturze hydroksyapatytu w przypadku podstawień CaI i CaII. Jony  $\text{Sr}^{2+}$  są podstawione lepiej w miejscu CaII, ale w niskim stężeniu są częściej umieszczone w miejscu CaI [29.H10, 45].

Wyniki badań XRD mogą przyczynić się do zrozumienia adsorpcji białka BSA (ang. *bovine serum albumin*/surowicza albumina wołowa) na hydroksyapatycie [26.H6, 46]. Adsorpcja ujemnie naładowanych białek BSA może przebiegać na różnych krystalicznych płaszczyznach hydroksyapatytów w zależności od metody syntezy. Wyniki wskazują, że płaszczyzny hydroksyapatytu bogatsze w jony wapnia lepiej przyciągają kwaśne, ujemnie naładowane białka, ponieważ są adsorbowane przez elektrostatyczną siłę przyciągania, co również potwierdzają badania termiczne.

W pracy [24.H5] na podstawie porównania uzyskanych wyników metodą XRD i biblioteki danych aparatu, w obu przypadkach stwierdzono piki charakterystyczne dla hydroksyapatytu, ponadto w hydroksyapatycie otrzymywanym z udziałem węglanów wykryto drugą fazę, którą był węglan wapnia. Próbka zawierała 72,3% hydroksyapatytu i 27,7% węglanu wapnia. Wielkość krysztalitów obliczona na podstawie wyników dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, profilu linii Rietvelda wyniosła: HAP=18 nm, HAP + węglany=16,32nm,  $\text{CaCO}_3=276,8\text{nm}$ . Włączenie jonów węglanowych w strukturę krystaliczną hydroksyapatytu spowodowało nieistotne zmniejszenie wielkości krysztalitów.

W publikacji obserwuje się piki charakterystyczne dla drobnokrystalicznej formy hydroksyapatyt [37.H7]. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że po adsorpcji azotanu uranylu na powierzchni hydroksyapatytu powstaje nowy związek, uwodniony fosforan wapniowo-uranylowy  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}$  w 68.9% a 31% to hydroksyapatyt. Wytworzony osad jest bardziej stabilny w środowisku kwaśnym i obojętnym oraz potwierdza możliwość stosowania hydroksyapatytu do usuwania U(VI) z roztworów wodnych. Próbka HAP-P/U(VI) jest mało krystaliczna, amorficzna również po adsorpcji jonów U(VI), kolejna próbka HAP-C/U(VI) - na powierzchni próbki wyjściowej w wyniku adsorpcji powstał nowy związek 51%  $\text{CaCO}_3$  i 47% HAP. Wielkość krystalitów, policzona metodą Scherera, była następująca: HAP= 20nm; HAP-P - nie da się określić; HAP-C=22nm; HAP/U(VI)=13,7nm; HAP-P/U(VI)-nie da się określić, HAP-C/U(VI)=11nm.

W publikacji, którą napisałam na zaproszenie wydawnictwa Willey widzimy, że piki charakterystyczne dla hydroksyapatytu pokrywają się z pikami charakterystycznymi z wbudowanymi jonami  $\text{Ag}^+$ , niezależnie od zawartości srebra (0,8Ag, 0,4Ag), może to zbyt mała ilość srebra nie powoduje różnic [36.H4]. Trzeba też podkreślić, że badane próbki są drobnokrystaliczne. Poza fazą krystaliczną hydroksyapatytu nie wykryto żadnej innej dla tych próbek. Wielkość krystalitów policzona metodą Retviolda wynosi odpowiednio HAP=31,3nm, HAP/0,8Ag=35,56nm, HAP/0,4Ag=33,2nm, więc są bardzo podobne. Dyfraktogramy otrzymane po zaadsorbowaniu jonów Ag(I) na czystym hydroksyapatycie wskazują coś zupełnie innego, obecność dodatkowych pików, w przypadku HAP/Ag: to 58,1% powierzchni to fosforan srebra a 41,9% to hydroksyapatyt, wielkość krystalitów fosforanów srebra wynosi 79,5nm a HAP 31,3nm.

Wyniki zawarte w publikacji potwierdzają drobno krystaliczną strukturę hydroksyapatytu, różnicę w wielkości krystalitów oraz zmiany na skutek obecności dwóch rodzaju nanorurek węglowych. Utleniane nanorurki, mają w powierzchniowej warstwie zawierającej tlen głównie grupy hydroksylowe i mniejsze stężenia grup karboksylowych i karbonylowych [25.H8].

Strukturę krystaliczną analizowano również dla kompozytów hydroksyapatytu z tlenkami [30.H12]. Próbki ST20, A300, A90 są amorficzne,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i AST1 są krystaliczne. Kompozyty, jakie powstały z połączenia hydroksyapatytu i odpowiedniego tlenku amorficznego to: ST20/HAP, A300/HAP, zaś krystaliczne: A90/HAP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HAP, AST1/HAP. Dyfraktogramy mają bardzo szerokie piki, co oznacza, że cząstki proszku są małe i niekompletnie skrysztalizowane. Obecność hydroksyapatytu mało krystalicznego lub amorficznego może być korzystna dla niektórych zastosowań biomateriałów.

### 5.3.2.2. Spektroskopia w podczerwieni IR

W badaniu procesów adsorpcji szerokie zastosowanie znalazła spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared* – IR). Techniki te wykorzystywane są w charakterystyce adsorbentów, w celu określenia struktury ugrupowań powierzchniowych lub centrów aktywnych oraz określania stanu cząstek zaadsorbowanych na adsorbentach i katalizatorach [39]. Liu i współpracownicy opisują strukturalną ewolucję po transformacji zol - żel oraz zol - ceramika w trakcie syntezy hydroksyapatytu [47]. Szerokość pasm adsorpcji IR wskazuje na przypadkowość w rozmieszczeniu  $\text{PO}_4$  w strukturze żelu, której prawie nie da się rozpoznać na widmie XRD. Z tego powodu wywnioskowano, że reakcja łączenia powoduje zmiany w molekularnej strukturze koloidalnego zolu do żelu o zaburzonej strukturze grup fosforanowych. Struktura żelu podczas badania metodą rentgenowską pozostaje amorficzna i nie wykazuje żadnych cech charakterystycznych w spektrometrii IR w temperaturze od 200 – 300°C nawet przez 2 godziny badań. Terasevich, i współpracownicy opisują zastosowanie spektroskopii IR do badania hydroksyapatytu zmodyfikowanego za pomocą heksacyjanożelazianu potasu i interakcji przejściowych jonów metalu ze zmodyfikowanym adsorbentem [48]. Porównanie widma IR hydroksyapatytu wyjściowego i hydroksyapatytu modyfikowanego wykazuje, że adsorpcja doprowadza do pojawienia się silnego pasma adsorpcji w obszarze drgań rozciągających  $\text{C}\equiv\text{N}$  przy  $2044\text{cm}^{-1}$ , którego maksimum jest przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości o  $8\text{cm}^{-1}$  względem heksacyjanożelazianu.

Widma FTIR wskazują strukturę fosforanu cyrkonu, która jest również zachowana po obróbce HTT i MWT [7.H14]. W szczególności widoczna jest intensywność pasm absorpcyjnych (a.b.) około  $1040$  i  $530\text{cm}^{-1}$ , przypisywanych odpowiednio wibracjom  $\nu_s(\text{PO}_4)$  i  $\delta(\text{PO}_4)$ , wzrasta wraz ze wzrastającą temperaturą modyfikacji kserożelu i żelu [49,50]. Odwrotnie po obróbce mechanochemicznej MChT, widma FTIR pokazują zaburzenia struktury intensywność tych pasm ich zmniejszanie się. Widma FTIR przedstawione w tej pracy [5.H15] potwierdzają obecność fosforanu cyrkonu w strukturze kompozytu. Widmo zawiera charakterystyczne liczby falowe dla wiązań: P-O w  $\text{PO}_4^{3-}$   $425$ ,  $510$ ,  $595$ ,  $710$  i  $1038\text{cm}^{-1}$  [51, 52, 53]. Obecność w strukturze krzemionki podczas syntezy zol-żelu powoduje obecność pików  $528\text{cm}^{-1}$  i  $980\text{cm}^{-1}$ . Ten ostatni pik może być konsekwencją oddziaływania pomiędzy fosforanem cyrkonu a grupami podłoża powierzchniowego w wąskich porach, których zawartość jest największa w tej próbce. Zmiany pozycji liczb falowych są mniejsze dla próbek przygotowanych hydrotermalnie w  $200^\circ\text{C}$ ,  $1038\text{cm}^{-1}$  przesuwa się do  $1000\text{cm}^{-1}$ , może to wynikać z faktu, że próbka hydrotermalnie zmodyfikowana posiada większe pory.

W publikacji widma próbek czystego hydroksyapatytu z wbudowanymi węglanami różnią się znacznie od siebie [24.H5]. Na obu z nich są 3 pasma charakterystyczne dla grupy  $\text{PO}_4$  (przy 961, 600 i  $577\text{cm}^{-1}$ ). Obecność grupy  $\text{OH}^-$  potwierdza liczba falowa  $3353\text{cm}^{-1}$ . Szerokie pasmo w zakresie częstotliwości  $1400\text{-}1450\text{cm}^{-1}$  widać na widmie węglanu hydroksyapatytu. Obecność grupy  $\text{CO}_3$  potwierdza również pasmo o częstotliwości  $876\text{cm}^{-1}$ . Liczby falowe charakterystyczne dla grupy węglanowej są również widoczne w widmie próbki czystego hydroksyapatytu ( $1456$ ,  $1421$  i  $876\text{cm}^{-1}$ ), na to wpływ mogło mieć zastępowanie grupy fosforanowych grupami  $\text{CO}_3^{2-}$  z powietrza podczas syntezy lub procesu oczyszczania.

W publikacji [26.H6] pokazano wyniki IR dla badanych hydroksyapatytów z zaadsorbowanym białkiem (BSA), otrzymano charakterystyczne pasma  $\text{PO}_4$  oraz pasma wskazujące na obecność  $\text{CO}_3$  przy liczbie fal  $1421\text{-}1489\text{cm}^{-1}$  i pasm grup  $\text{OH}$  przy  $3570\text{cm}^{-1}$ . Liczba falowa na widmie  $1650\text{cm}^{-1}$  wskazuje na obecność amidu I. Wynika to z wibracji rozciągających  $\text{C}=\text{O}$  wiązania peptydowego. Podobnie piki przy  $1540\text{cm}^{-1}$  (wibracje  $\text{N-H}$ /drgania rozciągające  $\text{C-N}$ ) i  $1240\text{cm}^{-1}$  (drgania rozciągające  $\text{C-N}$ /drgania zginające  $\text{N-H}$ ) określa się odpowiednio pasmem amidu II i pasmem amidu III. Liczba falowa w pobliżu  $3300\text{cm}^{-1}$  uważana jest za wiązanie wibracyjne  $\text{N-H}$  i w przybliżeniu  $1400\text{cm}^{-1}$  wynika z bocznej strony łańcucha białka  $\text{COO}^-$ . Uważa się, że grupa węglanowa i woda (grupa  $\text{OH}$ ) w hydroksyapatycie wpływają na adsorpcję białka.

Spektroskopia podczerwieni (FTIR) pokazuje, że widma niektórych kompozytów są inne niż ich pojedyncze składniki (hydroksyapatyt lub tlenek metalu) w poszczególnych materiałach, są węższe w paśmie  $1200\text{-}900\text{cm}^{-1}$  [30.H12, 54]. Jest to dobrze widoczne dla  $\text{A90/HAP}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HAP}$  i  $\text{AST1/HAP}$ , które obejmują fazy krystaliczne. W przypadku amorficznych materiałów  $\text{A300/HAP}$ , efekt ten jest praktycznie nieobecny.

Analiza spektroskopii w podczerwieni FTIR czystego hydroksyapatytu i jego kompozytów [25.H8]:  $\text{HAP/MWCNTs}$ ,  $\text{HAP/MWCNTox}$  pokazuje, że widma te nie różnią się znacząco. Piki przy liczbach falowych  $1091$ ,  $1054$ ,  $601$  i  $563\text{cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla grup fosforanowych w hydroksyapatycie. Liczby falowe  $3581$  i  $630\text{cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla grup hydroksylowych  $\text{HAP}$ . Wartości zaś  $874$  i  $1401\text{-}1458\text{cm}^{-1}$ , są charakterystyczne dla kwasowej grupy fosforanowej  $\text{HPO}_4^{2-}$  i grupy węglanowej  $\text{CO}_3^{2-}$ .

W publikacji [38.H13] pokazane jest widmo IR hydroksyapatytu i charakterystyczne pasma przy liczbach falowych  $561$  i  $602\text{cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom wibracyjnym  $\text{O-P-O}$  w grupach fosforanowych [38,55,56,57,58]. Pasma  $472\text{cm}^{-1}$  odpowiada dwukrotnemu wygięciu wiązania  $\text{O-P-O}$ . Pasmu  $962\text{cm}^{-1}$  można przypisać nierównomiernemu

symetrycznemu rozciąganiu wiązania P-O [59]. Liczby falowe 1032 i 1101 $\text{cm}^{-1}$  są spowodowane trzykrotnym zmianom asymetrycznym dla rozciągania wibracji wiązań P-O. Obecność grup  $(\text{CO}_3)_2$  jest potwierdzona przez pasma 1414  $\text{cm}^{-1}$  i 1465 $\text{cm}^{-1}$  [60, 61, 62]. Grupy OH i adsorbowanych cząsteczek wody w próbce hydroksyapatytu mają piki przy 875 $\text{cm}^{-1}$  (grupy wodorofosforanowe) i 2856-3656 $\text{cm}^{-1}$ , 3400 $\text{cm}^{-1}$ . Wszystkie charakterystyczne pasma dla hydroksyapatytu pozostają w widmach IR kompozytów nHAp i polisacharydów, ale ich intensywność maleje wraz ze zmniejszaniem się zawartości hydroksyapatytu. Wiązanie utworzone przy liczbach falowych 2927 i 2851 $\text{cm}^{-1}$  jest asymetryczne i symetryczne względem C-H w alifatycznych grupach  $\text{CH}_2$  polisacharydów. Szczególnie zauważalny wzrost intensywności szerokiego pasma maksimum 3445 $\text{cm}^{-1}$  jest spowodowane grupami OH w pektynach tworzących wiązania wodorowe ze sobą lub zaadsorbowanymi cząsteczkami wody. Dodatkowo, wiązania N-H w grupie aminowej chitozanu dają pasma przy  $\sim 3350\text{cm}^{-1}$ . Podobne cechy widma IR są widoczne dla kompozytu hydroksyapatytu z pektynami, cząsteczki pektyny obejmują kilkaset połączonych reszt kwasowych tworzących łańcuch długo cząsteczkowego kwasu poligalakturonowego, w którym frakcja galakturonowa posiada właściwości kwasowe dzięki grupom metoksylovanym. Cząsteczki pektyny zawierają dużą ilość grup: karboksylową (wolną i zestryfikowaną), hydroksylową, metoksylową i acetylową, liczby 2926 i 2852 $\text{cm}^{-1}$  drgań rozciągających C-H i szerokim pasmem o maksimum 3445 $\text{cm}^{-1}$ , gdy rośnie zawartość pektyny. Widma IR pektyny charakteryzują się pasmami związanymi z 1750-1700 $\text{cm}^{-1}$  dla rozciągających się drgań karbonylu, estru i grupy karboksylowe. Widma IR nHAp/alginian sodu mają podobne pasma hydroksylu, eteru i grup karboksylowych, jak również rozciągające O-H i C-H wibracyjne alginianu. Pasma 1633 i 1460 $\text{cm}^{-1}$  można przypisać asymetrycznym i symetrycznym rozciągającym wibracjom jonów soli karboksylowych. Te pasma mogą być wykorzystywane do scharakteryzowania struktur alginianu, jego pochodnych i składników.

#### 5.3.2.3. Metody mikroskopii skaningowej i sił atomowych

Mikroskopia elektronowa została opracowana według idei mikroskopii optycznej, ale w miejsce promieni świetlnych używa się wiązki elektronów. Mikroskop elektronowy umożliwia obserwowanie znacznie mniejszych obiektów, niż to jest możliwe przy pomocy mikroskopu optycznego. Granica rozdzielczości mikroskopu optycznego jest około 0,2 mikrometra, a mikroskopu elektronowego poniżej 0,1 nm. [63]. Ravikrishana i współpracownicy przedstawiają zastosowanie polyaphronu (emulsji o wysokim stopniu fazy



wewnętrznej), jako matrycy w reakcjach zol – żel, która umożliwia tworzenie struktur porowatego hydroksyapatytu [64]. Do badań wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy, zdjęcia wykazały, że trójwymiarowe porowate struktury posiadają pory o rozmiarach 1 mikrona. Sun, Guo, Wang badali przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego o wysokiej rozdzielczości nanopęty hydroksyapatytowe składające się z pojedynczych kryształów HAP, które otrzymano w wyniku syntezy w odwrotnej czteroskładnikowej mikroemulsji [65]. W artykule tym opisano możliwości wykorzystania czteroskładnikowej mikromulsji odwrotnej do przygotowania nanopętów HAP o średnicy 8 - 15 nm i długości 25 – 50 nm. Badania przy użyciu mikroskopu TEM potwierdziły krystaliczną strukturę nanokryształów HAP. Na obrazie wykonanym tym mikroskopem widoczne są prążki siatki krystalograficznej, które potwierdzają, że otrzymane w ten sposób kryształy HAP są pojedynczymi kryształami.

Badania mikroskopowe fosforanu cyrkonu potwierdzają założenia dotyczące morfologii cząstek wykonanych na podstawie obliczeń wymiaru fraktalnego [7.H14]. Próbkę fosforanu cyrkonu wyjściowe i zmodyfikowane metodami: HTT, MWT i MChT (w postaci żelu) składają się praktycznie z kul (globul) o wielkości od 50 do 150 nm (w zależności od temperatury obróbki) i mają gładką strukturę. Dla próbek otrzymanych metodą kserożel zmielonych w powietrzu, nie występuje struktura globularna ani gładka.

Na zdjęciach, [24.H5] wykonanych z pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego czystego hydroksyapatytu i z wbudowanymi jonami węglanowymi hydroksyapatytu, można dostrzec wyraźne różnice. W obu przypadkach tworzone są agregaty, ale ziarna apatytu węglanowego mają gładszą ścianę, co prawdopodobnie spowodowane jest zastąpieniem grup fosforanowych węglanami w krystalicznej strukturze hydroksyapatytu. Powstawanie aglomeratów cząstek hydroksyapatytów można wytłumaczyć mechanizmem zarodkowania, wzrostu aglomeracji zaproponowanym przez Randolph, Larson oraz Rodriguez [66].

W publikacji H1 przedstawiono zdjęcia czystego hydroksyapatytu, które potwierdzają porowatość uformowanej powierzchni hydroksyapatytu oraz z zaadsorbowanym Zn [22]. Porównując oba zdjęcia widać wyraźne różnice na powierzchni, które mogą dowodzić adsorpcji cynku na hydroksyapatycie. Obrazy z mikroskopu SEM w tej publikacji pokazują, że materiały HAP, C-HAP i P-HAP różnią się morfologią cząstek [37.H7]. Mianowicie nadmiar fosforu prowadzi do powstania w objętości proszku, sfer 300-500nm i gładkiej powierzchni. Hydroksyapatyt z wbudowanymi węglanami tworzy monolit, którego wielkość cząstek zależy od stopnia rozdrobnienia. W tej pracy [34.H2] przedstawiono strukturę powierzchni

hydroksyapatytu. Powierzchnia próbek nie jest gładka i można zobaczyć obszary krystalitów, dlatego też można oczekiwać niehomogenego rozmieszczenia właściwości kwasowo-zasadowych grup powierzchniowych. W kolejnej publikacji **H11** mamy zdjęcia z mikroskopu AFM dla kilku próbek hydroksyapatytów [23]. Badania potwierdzają porowatość powierzchni zsyntetyzowanych ciał stałych. Na zdjęciach widać struktury zbudowane z małych kryształków o widocznych porach. Analiza topograficzna próbek hydroksyapatytów wykazuje, że powierzchnia próbek jest szorstka, średni współczynnik chropowatości wynosi 44.

W pracy dotyczącej kompozytów hydroksyapatyt z tlenkami metali również znalazły się zdjęcia z mikroskopu SEM poszczególnych próbek [**30.H12**]. Porównując zdjęcia dla czystego hydroksyapatytu i A90 można zobaczyć wielkie podobieństwo, ale w przypadku ich kompozytu powierzchnia zmienia się i jest bardziej pierzasta. Można zaobserwować duże agregaty. Porównując obrazy dla A300 i A300/HAP zauważamy różnice w powierzchni adsorbentów. Struktura A300/HAP jest bardziej podobna do hydroksyapatytu. Kolejny kompozyt wyraźnie pokazuje zmiany morfologii cząstek  $Al_2O_3$  i  $Al_2O_3$ /HAP. W ostatnim widać kształt bardzo podobny do hydroksyapatytu i pojedyncze włókna, ewentualnie  $Al_2O_3$  pomiędzy cząstkami hydroksyapatytu. Porównując zdjęcia SEM dla próbek: AST1 i AST1/HAP można dostrzec charakterystyczne cechy krystaliczne HAP dla próbki AST1/HAP. Żaden z elementów kompozytów nie został całkowicie przykryty, ale została zmieniona jego powierzchnia w porównaniu do początkowych składników. Obrazy SEM dla struktury HAP/nanorurka i HAP/nanorurkaOX pokazują dobrze rozproszone nanorurki w strukturze hydroksyapatytu, dla tego drugiego układu jest to bardziej widoczne [**25.H8**]. W pracy **H13** dotyczącej kompozytów nHAP/polisacharydy powstają struktury prawie monolityczne dla próbek w stosunku 1: 1 za czym przemawia bardzo mała ilość jakichkolwiek porów, a co z tym się wiąże niska wartość powierzchni właściwej [38]. Jednak niektóre kompozyty pozostają porowate. W strukturach, w których stosunek hydroksyapatytu do sacharydu wynosił 4:1, struktury kompozytów są bardziej porowate i można je opisać, jako agregaty multimodalne nHAP/PS o rozmiarach w szerokim zakresie wartości 20-250 nm. Podobne struktury agregatów pozostają dla kompozytów nHAP/pektyny i nHAP/SA. Tak więc stosunkowo wysoka wartość  $S_{BET}$  i porowata struktura tych kompozytów wskazują perspektywy ich wykorzystania, jako lepszych adsorbentów niż te w ilości 50% wagowych polisacharydów.

#### 5.3.2.4. Badania powierzchni próbek metodą adsorpcji i desorpcji azotu

Do określenia parametrów struktury porowatej wykorzystano standardową metodę, jaką jest niskotemperaturowa adsorpcja – desorpcja azotu. Dzięki metodzie adsorpcji i desorpcji azotu można otrzymać pełną izotermę adsorpcji/desorpcji fizycznej gazu, co umożliwia określenie powierzchni właściwej materiału, jak również wyznaczenie wielkości porów o średnicach 2 – 100 nm.

Zastosowanie obróbki hydrotermicznej, zwłaszcza mikrofalowej, umożliwia znaczne zwiększenie powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów fosforanu cyrkonu [7.H14]. Poza tym obróbki zwiększają możliwości regulacji parametrów struktury porowatej aż do powstania takiej, w której rozmiary makroporów przekraczają 50%. Kolejną niezwykłą cechą mikrofalowej modyfikacji żelów fosforanu cyrkonu jest przygotowanie próbek jednocześnie posiadających wysokie wartości specyficznej powierzchni, objętości i wielkości porów. W rezultacie struktura staje się bardziej otwarta, a powierzchnia wewnętrzna jest łatwiej dostępna. Badane próbki są obiecujące dla procesów adsorpcyjnych i katalitycznych, ponieważ zawierają pory transportowe (makropory) i pory tworzące aktywną powierzchnię (mezoporowatą). W pracy H15 przedstawiono zmiany struktury powierzchni fosforanu cyrkonu i jego kompozytów z tlenkami metali wytworzonych różnymi metodami [5.H15]. Początkowa czysta próbka fosforanu cyrkonu jest mikroporowata. Jej obróbka mechanochemiczna na sucho z aerozolem A-380 prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej otrzymanego kompozytu. Próbkę można jednak uznać za nieporowatą, ponieważ tlenek (A-380) jest nieporowaty i pozostaje w tym stanie w procesie mielenia na sucho [67]. Zastosowanie bardziej grubego  $\text{TiO}_2$ , powoduje powstanie sztywnych porowatych kompozycji w wyniku mielenia na sucho i mokro. W obu przypadkach zmielone próbki są mezoporowatymi strukturami. Osadzanie fosforanu cyrkonu, w postaci mokrego hydrożelu, prowadzi do powstawania kompozytów mezo–makroporowatych o różnej zawartości wskazanych porów i dużej wartości całkowitej objętości porów. Osadzanie fosforanu cyrkonu w strukturze krzemionki, w procesie żelowania powoduje zmniejszenie zarówno powierzchni właściwej, jak i objętości porów sorpcyjnych i mikroporów. Innymi słowy, tworzy się bardziej otwarta i mezoporowata struktura, która jest bardziej dostępna dla cząsteczek sorbatu.

Na podstawie wyników zamieszczonych w Tabeli 1 dotyczących struktury powierzchni otrzymanych próbek można wysnuć następujące wnioski: hydroksyapatyt w zależności od rodzaju syntezy ma różne wartości powierzchni właściwej od  $35\text{m}^2/\text{g}$  do  $158\text{m}^2/\text{g}$ , potwierdzają to również publikacje H11, H6 gdzie mamy określone parametry struktury powierzchni jeszcze dla trzech innych otrzymanych różnymi metodami przez mnie hydroksyapatytów [23.H11,

**26.H6**]. Pomiary powierzchni po adsorpcji takich jonów jak: szczawianowe [**34.H2**], Cs<sup>+</sup> [**33.H3**], Sr<sup>2+</sup> [**29.H10**] czy białka [**26.H6**] pokazują zmniejszenie powierzchni właściwej, zaś adsorpcja [**22.H1**] Zn<sup>2+</sup>, [**27.H9**] Cd<sup>2+</sup> jej wzrost. Zmniejszania powierzchni właściwej próbki można wytłumaczyć poprzez mniejszy udział małych porów w próbce, co ma wpływ na rekrytalizację spowodowaną różną rozpuszczalnością hydroksyapatytu i szczawianu wapnia, która jest jednym z mechanizmów adsorpcji jonów szczawianowych [**34.H2**] oraz rekrytalizację próbki podczas pomiarów adsorpcji cezu [**33.H3**], dodatkowo potwierdzają to wyniki powierzchni hydroksyapatytu po 2 tygodniach w NaCl 0,001 mol/dm<sup>3</sup>[**27.H9**]. W przypadku zwiększenia powierzchni właściwej w wyniku adsorpcji można wytłumaczyć spulchnieniem powierzchni dzięki utworzeniu warstwy cynkowej [**22.H1**]. We wszystkich badanych próbkach w Tabeli 1 spostrzegamy obecność mezoporów, po adsorpcji dostrzegamy ich wzrost.

Tabela1.Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatytu.

	HAP [ <b>34.H2</b> ]	HAP/ szczaw. [ <b>34.H2</b> ]	HAP [ <b>33.H3</b> ]	HAP/ Cs [ <b>33.H3</b> ]	HAP [ <b>22.H1</b> ]	HAP/ Zn [ <b>22.H1</b> ]	HAP 0.001 mol/dm <sup>3</sup> NaCl [ <b>27.H9</b> ]	HAP [ <b>27.H9</b> ]	HAP/ Cd [ <b>27.H9</b> ]	HAP [ <b>29.H10</b> ]	HAP/Sr [ <b>29.H10</b> ]
Pole powierzchni z izotermy BET [m <sup>2</sup> /g]	35	23	105	85	105	116	38	52	93	158	99
Pole powierzchni z izotermy Langmuira [m <sup>2</sup> /g]	50	34	134	118	134	150	57	67	119	218	126
Sumaryczna objętość porów z adsorpcji 1.7 nm<d<300nm metoda BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,1	0,1	0,54	0,49	0,54	0,716	0,22	0,18	0,56	0,69	0,58
Sumaryczna objętość porów z desorpcji <300nm metoda BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,1	0,1	0,53	0,49	0,53	0,69	0,22	0,24	0,55	0,68	0,58
Średni promień porów z metody BET [nm]	13,2	20,7	-	-	17,72	21,51	22,71	13,36	21,27	17,03	20,01
Średni promień porów z adsorpcji-metoda BJH [nm]	12,5	20,7	18,08	23,86	18,08	20,52	23,22	15,59	21,11	15,30	19,58
Średni promień porów z desorpcji –metoda BJH [nm]	8,7	20,7	17,46	22,19	17,46	18,25	21,84	14,97	19,33	14,03	18

Tabela 2. Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatytu i jego modyfikacji [37.H7].

	HAP	HAP/ U(VI)	P-HAP	P-HAP/ U(VI)	C-HAP	C-HAP/ U(VI)
Pole powierzchni z izotermy BET [m <sup>2</sup> /g]	105	25	85	61	44	44
Pole powierzchni z izotermy Langmuira [m <sup>2</sup> /g]	134	37	125	89	66	64
Sumaryczna objętość porów z adsorpcji 1.7 nm<d<300nm metod BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,54	0,13	0,43	0,027	0,27	0,032
Sumaryczna objętość porów z desorpcji <300nm metoda BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,53	0,13	0,43	0,028	0,27	0,033
Średni promień porów z metody BET [nm]	17,72	20,36	20,26	18,28	24,40	29,8
Średni promień porów z adsorpcji-metoda BJH [nm]	18,08	20,75	20,01	19,39	24,87	32,17
Średni promień porów z desorpcji –metoda BJH [nm]	17,46	13,51	14,03	15,24	23,53	29,20

Wyniki w Tabeli 2 dotyczące adsorpcji na powierzchni HAP, U(VI) powodują wielokrotne zmniejszenie powierzchni właściwej i zmniejszenie średniego promienia porów, może wynikać to z utworzenia warstwy hydratu fosforanu urano-wapniowego na hydroksyapatycie, co potwierdziłam badaniami XRD [37.H7]. Powierzchnia właściwa zmniejsza się także po adsorpcji U(VI) dla systemu P-HAP, zamykając pory P-HAP. Specyficzna powierzchnia nie zmienia się tylko w przypadku układu C-HAP i C-HAP/U(VI), a objętość porów zwiększa się - może to wynikać z powstawania CaCO<sub>3</sub> i jest to konsekwencją uwalniania się jonów Ca ze struktury hydroksyapatytu, powodując wzrost objętości porów.

Domieszka srebra, w ilościach przez mnie dodanych do syntezy hydroksyapatytu na jego strukturę w znaczący sposób nie wpływa (Tabela 3) [36.H4]. Jednak obecność węglanów powoduje znaczące zmiany [24.H5]. Objętość porów jak i powierzchnia właściwa próbki czystego hydroksyapatytu po adsorpcji srebra obniżyły się, spowodowane było to zamykaniem się porów przy obecności Ag.

Tabela 3. Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatytu Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatyt [36.H4].

	HAP	HAP/ 0,4 Ag	HAP/ 0,8 Ag	HAP/Ag	HAP	HAP/CO <sub>3</sub>
Pole powierzchni z izotermy BET [m <sup>2</sup> /g]	55	54	55	52	79	44
Pole powierzchni z izotermy Langmuira [m <sup>2</sup> /g]	80	78	80	77	116	66
Sumaryczna objętość porów z adsorpcji 1.7 nm<d<300nm metod BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,32	0,35	51,77	0,32	0,58	0,27
Sumaryczna objętość porów z desorpcji <300nm metoda BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,32	0,35	55,94	0,32	0,59	0,27
Średni promień porów z metody BET [nm]	23,50	26,17	23,91	24,46	29,65	24,4
Średni promień porów z adsorpcji-metoda BJH [nm]	24	26,93	25,12	26,34	31,72	24,87
Średni promień porów z desorpcji –metoda BJH [nm]	23	25,11	23,41	24,84	29,63	23,53

W przypadku kompozytów hydroksyapatyt z nanorurkami, Tabela 4, widzimy zmniejszenie objętości porów i powierzchni właściwej w porównaniu z czystym hydroksyapatytem [25.H8]. Może to być spowodowane zwiększeniem udziału mikroporów, które wskazują na tworzenie dużych kryształów HAP, w przeciwieństwie do kompozytu HAP/ MWCNTox gdzie powierzchnia właściwa zwiększa się. Znaczący wzrost powierzchni właściwej w porównaniu do HAP kompozytów HAP/MWCNTox może wynikać z pęcznienia struktury przy wzroście dostępnej powierzchni adsorpcji. Obecność grup zawierających tlen na powierzchni nanorurek węglowych, prawdopodobnie przyczyniła się do powstawania mniejszych kryształów o rozwiniętej powierzchni i położonych w pewnej odległości od siebie lub zwiększenie powierzchni może być spowodowane zmianą struktury chemicznej otrzymanego materiału, a tym samym zwiększenie zdolności adsorpcyjnych.

Tabela 4. Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatytu i jego kompozytów.

	HAP	HAP/ nanorurki	HAP/ nanorurkiOX
Pole powierzchni z izotermy BET [m <sup>2</sup> /g]	79	62	107
Pole powierzchni z izotermy Langmuira [m <sup>2</sup> /g]	116	91	157
Sumaryczna objętość porów z adsorpcji 1.7 nm<d<300nm metod BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,58	0,32	0,57
Sumaryczna objętość porów z desorpcji <300nm metoda BJH [cm <sup>3</sup> /g]	0,59	0,33	0,57
Średni promień porów z metody BET [nm]	29,65	20,86	21,20
Średni promień porów z adsorpcji-metoda BJH [nm]	31,72	21,20	21,12
Średni promień porów z desorpcji –metoda BJH [nm]	29,63	18,04	18,88

Istnieje różnica w powierzchni właściwej próbek czystego hydroksyapatytu, odpowiedniego tlenku i ich kompozytów [30.H12]. Charakteryzują się one dużymi różnicami w rozkładzie wielkości porów, ponieważ reprezentują nanomateriały, w których nanocząstki (amorficzne lub krystaliczne) tworzą agregaty losowe i aglomeraty agregatów, charakteryzując porowatość tekstur, jako zbioru szczelin między nimi a pierwotnymi cząstkami w strukturach drugorzędnych [68]. Mezopory dają główny wkład zarówno w specyficzną powierzchnię (Tabela 6) jak i objętość porów. Taką morfologię kompozytów, można wykorzystać do napełniania polimerów w celu przygotowania biomateriałów (np. bioinżynieria). Powierzchnia właściwa kompozytów jest większa niż w przypadku czystego HAP, ale jest mniejsza od początkowych powierzchni właściwych tlenków. Wartość S kompozytów zależy od wartości początkowych powierzchni właściwych tlenków używanych jako matrycy. W wyniku tego wybór odpowiedniej matrycy może pozwolić nam na zmianę morfologii i charakterystyki tekstur kompozytów z HAP. Spadek powierzchni właściwej kompozytów w porównaniu do początkowych tlenków jest uważany za pozytywny, bo ma to wpływ na wytrzymałość kompozytową [69].

Tabela 5. Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatyt i jego kompozytów.

Próbka	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	R (nm)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>macro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>macro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>HAP</b>	<b>29</b>	0,14	16,88	2	24	3	0,001	0,070	0,073
HAP/ST20	51	0,22	16,26	6	40	5	0,003	0,119	0,103
ST20	81	0,22	9,89	16	62	3	0,008	0,147	0,062
A90/HAP	41	0,19	15,78	5	32	4	0,003	0,102	0,081
A90	90	0,25	9,39	16	70	4	0,009	0,157	0,082
A300/HAP	128	0,49	14,98	4	120	4	0,003	0,409	0,084
A300	297	0,80	10,18	53	232	12	0,028	0,561	0,209
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HAP	42	0,26	22,92	5	29	9	0,003	0,093	0,162
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74	0,19	8,1	15	56	3	0,008	0,128	0,050
AST1/HAP	44	0,26	22,01	4	31	9	0,002	0,085	0,173
AST1	86	0,24	10,9	13	70	3	0,007	0,177	0,058

Powierzchnia właściwa S i objętość porów kompozytów (Tabela 6) zależą od zawartości i typu polisacharydu [38.H13]. Początkowa nHAP ma S wynoszącą 105 m<sup>2</sup>/g i V<sub>p</sub> wynoszącą 0,54 cm<sup>3</sup>/g, podczas gdy dla kompozytów maleje ona wraz ze wzrostem stężenia polisacharydów w wyniku napełniania przestrzeni w cząsteczkach i międzycząsteczkowych w agregatach przez cząsteczki polimeru. Funkcje rozkładu wielkości porów potwierdzają konkluzję w oparciu o kształt izotermy, że kompozyty są głównie mezoporowate, ponieważ udział mikroporów i makroporów jest niewielki. Średni promień porów R<sub>p</sub>, V w nHAP/PS w stosunku 4:1 nie jest taki sam i mieści się w przedziale 13,9-17,0 nm odpowiadającym mezoporom (Tabela 6). Pomimo napełnienia pustych przestrzeni przez polisacharydy, wartości R<sub>p</sub>, V wzrastają wraz ze wzrostem zawartości polisacharydów. Zmiany te można wyjaśnić adsorpcją polisacharydów, co skutkuje zagęszczeniem agregatów nanocząstek i aglomeratów agregatów. Struktura bliskiej monolitycznej struktury tworzy się w nHAP/polisacharyd w stosunku 1:1, co potwierdza niska wartość określonej powierzchni. Przy stosunku zawartości n-HAP/polisacharyd wynoszącym 4:1 struktura kompozytów jest bardziej porowata. Podobna struktura agregatów cząstek pozostaje dla kompozytów z nHAP/pektyny i nHAP/alginian sodu. Zatem stosunkowo wysokie wartości S<sub>BET</sub> i porowatej struktury tych kompozytów wskazują, że są lepszymi adsorbentami niż kompozyty z 50% wagowymi polisacharydami.



Tabela 6. Wybrane parametry strukturalne hydroksyapatytu i jego kompozytów z polisacharydami.

Próbki	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{micro}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{macro}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{macro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$R_{p,v}$ (nm)
nHAP	106	7,3	85	14	0,54	0,004	0,35	0,19	22,3
nHAP/Agar 4:1	75	1,2	71	2,9	0,35	0,001	0,31	0,05	17,0
nHAP/Agar 1:1	43	14	29	0,1	0,26	0,009	0,24	0,05	11,3
nHAP/SA 4:1	82	6,4	73	2,6	0,42	0,002	0,36	0,05	16,7
nHAP/SA 1:1	1	0,0	0,8	0,2	0,10	0,0	0,08	0,02	63,6
nHAP/Chitozan 4:1	53	0,1	52	1,3	0,25	0,0	0,23	0,02	15,4
nHAP/Chitozan 1:1	8	0,3	6,2	1,2	0,11	0,0	0,03	0,08	63,4
nHAP/FB300 4:1	49	7,4	41	0,9	0,25	0,003	0,23	0,02	14,7
nHAP/FB300 1:1	0,3	0,1	0,0	0,2	0,00	0,001	0,00	0,001	88,6
nHAP/APA103 4:1	56	0,4	55	1,1	0,25	0,0	0,23	0,02	13,9

### 5.3.2.5. Analiza wielkości cząstek

Bardzo ważnym parametrem wpływającym na strukturę i stabilność układów koloidalnych, a co za tym idzie strukturę podwójnej warstwy elektrycznej, jest wielkość cząstek. Rozkłady ich wielkości były wykonane przy mocy analizatora Mastersizera wykorzystującego metodę dyfrakcji laserowej. W jednej z prac, w której wykorzystałam tę metodę, było pokazane porównanie rozkładu ziarna próbek hydroksyapatytów przed i podczas adsorpcji kwasu szczawiowego i zauważyłam, że po dodaniu szczawianów rozpuszczenie drobnych cząstek 1-2  $\mu\text{m}$  i zwiększenie większego wkładu cząstek 3-10  $\mu\text{m}$  [34.H2]. Zjawisko to może potwierdzić prawdopodobnie mechanizm rekrytalizacji tego układu.

Rozkłady w objętości cząstek próbki hydroksyapatytu w NaCl i 0,001 mol/dm<sup>3</sup> jonów kadmu przedstawiono w publikacji [27.H9]. Próbka hydroksyapatytu jest polidispersyjna i charakteryzuje się średnicami  $d(0,1) = 1,82\mu\text{m}$ ,  $d(0,5) = 3,48\mu\text{m}$  i  $d(0,9) = 7,49\mu\text{m}$ . Jeśli porównać średnicę wielkości cząstek z określonym rozmiarem kryształów, za pomocą metody Scherera, z danych XRD można zauważyć, że cząstki składają się z małych kryształów. Rozkład wielkości cząstek w próbce hydroksyapatytu w obecności początkowego stężenia jonów Cd(II) 0,001mol/dm<sup>-3</sup> jest trochę inny, z wyjątkiem frakcji małych cząstek można zobaczyć charakterystyczne średnice:  $d(0,1) = 1,71\mu\text{m}$ ,  $d(0,5) = 3,95\mu\text{m}$  i  $d(0,9) = 11,10\mu\text{m}$ . Zmiany te mogą wynikać z procesów rozpuszczalności, wytrącania się na powierzchni i agregacji cząstek hydroksyapatytów w obecności kadmu.

W tej pracy H10 przedstawiono rozkład ziarnowy próbki hydroksyapatytu i próbki hydroksyapatytu po adsorpcji Sr<sup>2+</sup> z roztworu o stężeniu początkowym 0,001mol/dm<sup>3</sup>

[29.H10]. Średnica cząstek próbki otrzymanego hydroksyapatytu zawiera się w granicach od 0,35 $\mu\text{m}$  do 12,6 $\mu\text{m}$ , średnice charakteryzujące rozkład są następujące  $d(0,1)=0,456\mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=0,695\mu\text{m}$  i  $d(0,9)=1,516\mu\text{m}$ ). W przypadku rozkładu wielkości cząstek próbki po adsorpcji  $\text{Sr}^{2+}$  średnice zawierają się w granicach 0,50 $\mu\text{m}$  do 20 $\mu\text{m}$ , a średnice charakteryzujące rozkład są następujące  $d(0,1)=0,596\mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=0,938\mu\text{m}$  i  $d(0,9)=1,908\mu\text{m}$ . Jak widać adsorpcja jonów strontu zmienia rozkład ziarnowy próbki hydroksyapatytu, powodując zanik drobnych cząstek a pojawienie się cząstek o rozmiarach większych. Wyniki te potwierdzają zachodzenie procesów rozpuszczania i precypitacji hydroksyapatytu w roztworze jonów strontu. Dodatkowym potwierdzeniem tego efektu są pomiary wielkości powierzchni właściwej i porowatości próbek przed i po adsorpcji strontu, wcześniej opisane. Adsorpcja jonów  $\text{Sr}^{2+}$  powoduje zmniejszenie się powierzchni właściwej i wzrost średnicy porów.

Tabela 7 przedstawia wartości średnic ziaren badanych substancji tj.: hydroksyapatytu, ST20, A300, A90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AST1, ST20/HAP, A300/HAP, A90/HAP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HAP, AST1/HAP. Otrzymane wyniki świadczą, że mamy głównie aglomeraty, co potwierdzają też zdjęcia z mikroskopu skaningowego. Wartości współczynnika  $d(0,5)$  opisującego średnią wartość mierzonych cząstek pokazują, że otrzymane kompozyty mają jednak mniejszą wielkość ziaren niż ich składniki wyjściowe, za wyjątkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HAP i AST1/HAP. Charakterystyczne jest to, że w obu tych adsorbentach występuje glin. Największą średnią wielkość cząstek ma kompozyt AST1/HAP a najmniejszą ST20/HAP. Dane te świadczą o tym, że podczas osadzania hydroksyapatytu na próbkach A90, A300 i ST20 dochodzi do dyspersji agregatów tlenku, natomiast w przypadku tlenku glinu i próbki AST1 następuje agregacja.

Tabela 7. Wartości średnic charakteryzujących rozkład cząstek adsorbentów [30.H12].

	HAP	ST20/HAP	ST20
$d(0,5) \mu\text{m}$	5,95	4,13	8,50
	HAP	A300/HAP	A300
$d(0,5) \mu\text{m}$	5,95	5,58	16,28
	HAP	A90/HAP	A90
$d(0,5) \mu\text{m}$	5,95	5,07	2,27
	HAP	$\text{Al}_2\text{O}_3$ /HAP	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$d(0,5) \mu\text{m}$	5,95	12,04	7,53
	HAP	AST1/HAP	AST1
$d(0,5) \mu\text{m}$	5,95	5,93	5,58

Analizę ilości pierwiastków na powierzchni dla czystego hydroksyapatytu przedstawiono w pracy [30.H12]. Stosunek Ca/P w proszku wynosił 1,7, co wskazuje na niewielki nadmiar stechiometryczny P w stosunku do HAP (Ca/P=1,67). Porównując HAP i A90/HAP zauważamy spadek w ilości następujących pierwiastków: Ca, P, a wzrost ilości O i Si, co może świadczyć o tym, że powierzchnia A90(SiO<sub>2</sub>) w wyniku syntezy nie całkowicie pokryła się hydroksyapatytem Tabela 8.

Tabela 8. Zawartość poszczególnych pierwiastków na powierzchni HAP.

	HAP		A90/HAP		A300/HAP		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HAP		AST1/HAP		ST20/HAP	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<b>O</b>	27	39,85	37,63	49,43	36,18	49,64	29,82	38,89	32,91	45,91	37,94	48,04
<b>P</b>	23,72	17,39	17,52	11,88	20,94	14,84	14,79	14,79	17,94	12,92	14,91	9,75
<b>Ca</b>	40,33	23,77	29,02	15,21	32,78	17,95	21,00	10,93	26	14,47	21,68	10,96

W niektórych z moich publikacjach **H1**, **H5** przedstawiałam procent masowy i atomowy zawartości pierwiastków wchodzących w skład hydroksyapatytu na powierzchni, który potwierdza obecność pierwiastków wchodzących w skład hydroksyapatytu, jak i obecność przykładowego jonu Zn po procesie adsorpcji [22.H1, 24.H5]. Na podstawie tych wyników możemy stwierdzić, że stosunek Ca/P=1,67 w większości prac jest prawidłowy dla hydroksyapatytu. Zaś w pracy **H1** stosunek Ca do P został ustalony za pomocą metody EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*-spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego = mikroanaliza rentgenowska) dla trzech różnie otrzymanych hydroksyapatytów [21.H1]. Stosunki molowe Ca:P dla HAP1, HAP2 i HAP3 wynoszą odpowiednio 1,66; 1,65 i 1,64. Właściwości te są wynikiem malejącej ilości jonów wapnia w próbce w następujący sposób: 28,2 % atomowy dla HAP1, 21,9 % wagowy dla HAP2 i 22,8 % wagowy dla HAP3.

#### 5.3.2.6. Analiza termiczna

W celu dokładniejszego scharakteryzowania badanych przeze mnie układów dokonano szeregu pomiarów termicznych. W analizie termicznej jest możliwość zbadania zmian właściwości chemicznych i fizykochemicznych analitu zachodzących wraz ze zmianą temperatury. W trakcie zmian temperatury może następować: zmiana barwy, masy, struktury

próbki, ulegać zmianie przewodnictwo elektryczne, objętość, podatność magnetyczna, może zachodzić utlenienie, redukcja, topnienie, sublimacja, rozkład itd. Istnieje wiele metod termicznych. W przypadku próbek otrzymanych osadów, stosowano metody: TG (termograwimetryczna), DTG (różnicowa analiza termograwimetryczna) i DTA (analiza termiczna różnicowa).

W pracach **H14**, **H15** przeprowadzono szczegółową analizę termiczną próbek fosforanu cyrkonu i jego kompozytów [**5.H15**] i [**7.H14**]. Na ich podstawie możemy stwierdzić, że próbki amorficznego fosforanu cyrkonu i zmodyfikowanego wykazują w raz ze wzrostem temperatury dwa etapy utraty masy: 20-200 i 200-600°C. Połowa wody to chemicznie związana woda, usuwa się w zakresie temperatur 100-200°C, utrata masy w zakresie temperatur 200-600°C  $\Delta m_{200-600}$ , odpowiada kondensacji grup: P-OH i P-O-P, wynosi 5,6-6,9% wag./wag. która jest w dobrej zgodności z teoretyczną wartością utraty masy na drugim etapie [70, 71, 72]. To odpowiada transformacji bezpostaciowego i nisko krystalicznego wodorofosforanu cyrkonu w pirofosforan cyrkonu, potwierdzają to badania XRD. Teoretyczna utrata masy ciała wynosi 11,96% wag. Ten etap utraty masy jest najbardziej widoczny na krzywych TG i DTG uzyskanych dla próbki o maksymalnej krystaliczności, mianowicie hydrotermalnie zmodyfikowanej, żelowej, mokrej w temperaturze 400°C. Utrata masy w zakresie temperatur 600-800°C jest oczywiście spowodowana usunięciem grup OH. Badania DTA i TG wskazują na stabilność termiczną fosforanu cyrkonu bezpostaciowego do 800°C, który wzięto do syntezy kompozytów jego z tlenkami [**5.H15**]. Wyniki DTA i TG uzyskane dla osadzonych próbek wykazują jedynie efekt usuwania wody w zakresie temperatur 20-200°C i nie mają wpływu na przemiany fazowe.

W pracy **H2** przedstawiłam analizę termiczną próbek z zaadsorbowanym kwasem szczawiowym na hydroksyapatycie w różnych przedziałach czasowych: 5min, 14h, 72h [**34.H2**]. Na podstawie krzywych TG i DTG mogą stwierdzić, że w wyniku ogrzewania próbek hydroksyapatytu z zaadsorbowanym kwasem szczawiowym w zakresie temperatur 20-950°C wyróżnić można 2 etapy związane z małymi ubytkami masy: od 12mg do 13 mg w zakresie temperatur 20-200°C ubytek masy w ok. 80°C związany jest procesem usuwania wody higroskopijnej oraz fizycznie zaadsorbowanej na powierzchni badanego układu hydroksyapatyt/kwas szczawiowy. Temperatura topnienia kwasu szczawiowego wynosi 189°C, ogrzewanie kwasu szczawiowego powoduje jego dekarboksylację i przekształcenie w kwas mrówkowy. Kwas szczawiowy pod działaniem czynników utleniających rozkłada się do dwutlenku węgla i wody. Stąd dostrzegamy większą utratę masy w tym zakresie temperatur niż dla czystego hydroksyapatytu, którą opisuje w swojej pracy [**23.H11**]. W zakresie

temperatur 200- 950°C niewielkie ubytki mas związane są z usuwaniem węglanów oraz wody chemicznie związanej [73,74]. Dane te są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Bianco [75]. Adsorpcja kwasu szczawiowego na hydroksyapatycie zmienia nie tylko centra aktywne na powierzchni oraz ich energię, ale także ma wpływ na ich termiczną stabilność. Na podstawie wyników DTG można wyróżnić trzy etapy termicznego rozkładu. W zakresie temperatur 0-200°C zachodzi usuwanie wody oraz słabo skoordynowanych na powierzchni grup kwasu szczawiowego. W drugim etapie, w zakresie 200-400°C, ubytek masy na krzywej TG w wszystkich przypadkach, któremu towarzyszy wyraźny pik na krzywej DTG z minimum w 300°C dla wszystkich próbek, związany jest z wydzielaniem i utlenianiem silnie związanych grup organicznych. W przedziale temperatur 400-950°C mamy do czynienia z utlenianiem węgla organicznego do CO<sub>2</sub>. Świadczy to o tworzeniu kompleksów powierzchniowych pomiędzy cząsteczkami kwasu szczawiowego a hydroksyapatytem oraz o złożoności całego procesu. Spadki intensywności pików w zakresach temperatur 20-200°C, 200°C-400°C oraz 400-800°C świadczą o wzroście sił oddziaływań pomiędzy powierzchnią hydroksyapatytu a cząsteczkami kwasu szczawiowego.

Właściwości strukturalne i adsorpcyjne hydroksyapatytów zależą od metody modyfikacji. W pracy **H11** przedstawiono analizę termogravimetryczną próbek syntezowanych trzema różnymi metodami [23.H11]. Na podstawie krzywych TG i DT można stwierdzić, że w wyniku ogrzewania próbek hydroksyapatytów w zakresie temperatur 20-950°C wyróżniamy dwa etapy związane z małymi ubytkami masy od 3% do 5%. W zakresie temperatur 20-200°C ubytek masy z minimum ok. 72°C związany jest z endotermicznym procesem usuwania wody higroskopijnej oraz fizycznie zaadsorbowanej. W zakresie temperatur 200-950°C niewielkie ubytki masy związane są z usuwaniem węglanów oraz wody strukturalnej chemicznie związanej [76,77]. Dane te są zgodne z wynikami uzyskanymi przez Tonsueadn i współpracowników [78]. Stwierdziłam również w tej pracy, że adsorpcja kwasu cytrynowego na powierzchni hydroksapatytów zmienia nie tylko centra aktywne na powierzchni oraz ich energię, ale także ma wpływ na ich termiczną stabilność. Efekty te zależą od stężenia modyfikatora, wyraźniejsze zmiany zaobserwowano dla wyższych stężeń. Pierwszy etap związany jest z usuwaniem wody oraz słabiej skoordynowanych na powierzchni grup kwasu cytrynowego. W drugim etapie w zakresie temperatur 200-400°C ubytek masy związany jest z wydzielaniem i utlenianiem silnie związanych grup organicznych. W zakresie temperatur 400-950°C mamy do czynienia z utlenieniem węgla organicznego do CO<sub>2</sub>. Zmiany te podobne są do procesów podczas rozkładu kompleksów kwasu cytrynowego z metalami [79]. Świadczy to o tworzeniu kompleksów powierzchniowych pomiędzy cząsteczkami kwasu

i hydroksyapatytu oraz złożoności całego procesu. Spadek intensywności pików na krzywej DTG w zakresie temp. 20-200°C i pojawienia pików w zakresie 200-400°C w przypadku modyfikacji bardziej stężonymi roztworami kwasu cytrynowego świadczy o wzroście siły oddziaływania pomiędzy powierzchnią hydroksyapatytu a cząsteczkami kwasu cytrynowego [23.H11].

W publikacji H5 również przedstawiona jest analiza termiczna hydroksyapatytów otrzymanych przy użyciu różnych metod [24.H5]. W przypadku hydroksyapatytu można wyróżnić dwa charakterystyczne zakresy przemian spowodowane ogrzewaniem do 1000°C. W zakresie temperatur 30-700°C straty masy i szczyty na TG i DTG związane z powierzchnią i usunięciem warstw hydratacji jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$  a także rozkładu węglanów pozostałych po syntezie [80, 81]. W wysokich temperaturach powyżej 700°C procesy są związane z reakcją jonów  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  i jonów  $\text{OH}^-$  [23.H11]. Ze względu na adsorpcję białka BSA zmieniła się termiczna stabilność hydroksyapatytów, w wyniku procesu egzotermicznego związanego z zanikiem cząsteczek BSA [82,83]. Otrzymane wyniki są dowodem istnienia dwóch rodzajów makrocząsteczek na powierzchni, utrzymanych na niej za pomocą siły elektrostatycznej i siły Van der Waalsa. Białka zaadsorbowane ulegają częściowej denaturacji, a ich drugorzędowa struktura jest identyczna z termicznie zdenaturowaną formą [84,85].

Analizie termicznej (TG, DTG i DSC) padano czysty hydroksyapatyt, polisacharydy i ich kompozyty hydroksyapatyt/polisacharydy [38.H13]. Już moje poprzednie badania wykazały, że w przypadku rozkładu termicznego hydroksyapatytu, straty wagi są wynikami desorpcji fizycznie adsorbowanej wody i dehydroksylacji powierzchni. Według literatury [86,87,88] rozkład termiczny organicznych związków są bardzo skomplikowane i występują w kilku głównych etapach, szczegółowy opis zawarty jest w pracy [38.H13]. Właściwości termiczne kompozytów wykazują na pewien wpływ obecności hydroksyapatytu na degradację polisacharydów. Jednakże kompozyty mają dobrą stabilność termiczną. W przypadku kompozytów, degradacja polisacharydów następuje w temperatury powyżej 200°C.

### 5.3.3. BADANIA STRUKTURY PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ

Prowadzone przeze mnie badania w dużej części odbywały się w układach koloidalnych na granicy faz ciało stałe/roztwór elektrolitu. Tam właśnie powstaje charakterystyczna forma organizacji materii o specyficznym rozkładzie ładunków dodatnich i ujemnych zwana podwójną warstwą elektryczną (p.w.e., po angielsku edl. *electrical double layer*). Składa się ona z ładunku nagromadzonego na powierzchni ciała stałego oraz ładunku w części roztworu przylegającej do ciała stałego. Przyczyną powstania ładunku na powierzchni fazy stałej może

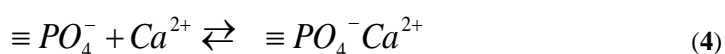
być: adsorpcja anionu lub kationu, nagromadzenie elektronów, adsorpcja polielektrolitów, dysocjacja grup powierzchniowych oraz podstawienia izomorficzne jonu w sieci krystalicznej. Zarówno udział poszczególnych mechanizmów w powstawaniu ładunku powierzchniowego, jak i występowanie są różne w zależności od typu ciała stałego i składu roztworu elektrolitu [89]. Gęstość i rozkład ładunku powierzchniowego w warstwie roztworu przylegającego do ciała stałego są w istotny sposób związane z właściwościami obu faz układu. Od ładunku nagromadzonego na granicy faz zależą procesy związane z adsorpcją jonów. Zmienia właściwości powierzchniowe granicy faz, czyli charakter grup funkcyjnych, a w konsekwencji tego rozkład ładunku w obszarze międzyfazowym. W przypadkach układów dyspersyjnych, obecność ładunku elektrycznego na granicy faz decyduje między innymi o ważnej z praktycznego punktu widzenia właściwości, jaką jest stabilność. Stabilność układów koloidalnych wynika m.in. z wzajemnego oddziaływania cząstek fazy rozproszonej. Na oddziaływania te składają się siły wynikające z obecności podwójnych warstw elektrycznych - oddziaływania kulombowskie, siły oddziaływania dyspersyjnego, oddziaływania sferycznego warstw adsorpcyjnych i oddziaływań mostkujących.

Istnieje taki stan w części zwartej podwójnej warstwy elektrycznej, w którym na powierzchni stężenie grup dodatnio naładowanych jest równe stężeniu grup ujemnie naładowanych. W takich warunkach wypadkowy ładunek powierzchniowy jest równy zero. Stan taki określa się mianem – punktu ładunku zerowego (*point zero of charge*) powierzchni ciała stałego –  $pH_{PZC}$ . Stan powierzchni ciała stałego, w którym ilości ładunków dodatnich i ujemnych w warstwie rozmytej są sobie równe nazywany jest punktem izoelektrycznym powierzchni ciała stałego ( $pH_{IEP}$  – *IsoElectric Point*). Oznacza to, że wypadkowy ładunek warstwy rozmytej wynosi zero. Ponieważ stężenie jonów potencjałotwórczych ( $H^+$  i  $OH^-$ ) zależne jest od pH roztworu, dla tego punktu  $pH_{IEP}$  odpowiada ściśle określona wartość pH. Te dwa parametry,  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$ , to jedne z najważniejszych charakteryzujących podwójną warstwę elektryczną. Wyjaśnienie jej struktury w analizowanych układach jest możliwe dzięki przeprowadzeniu pomiarów gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta. W literaturze dotyczącej analizy danych adsorpcyjnych dla granicy faz fosforany metali, hydroksyapatyt i jego kompozyty/elektrolit bardzo rzadko spotyka się poparcie rezultatami uzyskanymi z takich pomiarów elektrokinetycznych, uważam to za pewną nowość moich prac. W literaturze możemy znaleźć wiele informacji określających właściwości hydroksyapatytu lub jego różnych kompozytów, ale głównie pod względem ich biodegradacji, biogodności czy wytrzymałości mechanicznej. Stosunkowo mało jednak istnieje informacji mówiących

o ładunku powierzchniowym i potencjale dzeta, który powstaje w warstwie powierzchniowej hydroksyapatytu i jego kompozytów, na skutek oddziaływań z elektrolitami, co właśnie jest nowością tej pracy. Tam również powstaje charakterystyczna podwójna warstwa elektryczna. Powstanie i rodzaj ładunku elektrycznego w wielu biomateriałach szczególnie implantach odgrywa znaczącą rolę w procesie wzrastania i przebudowy tkanki kostnej. Należy też zauważyć i podkreślić, że wyniki te dostarczają zwykle istotnych informacji o strukturze warstw adsorpcyjnych badanych przez mnie układów.

W związku z tym bardzo wiele procesów technologicznych mających na celu stabilizację lub destabilizację układów zdyspergowanych powinno być prowadzonych w warunkach, w których można kontrolować takie parametry p.w.e. jak ładunek powierzchniowy lub potencjał elektrokinetyczny. Rozkład ładunku w obszarze międzyfazowym lub na powierzchni ciała stałego wpływa, na jakość wielu produktów życia codziennego np. kosmetyków czy wykorzystywanych w medycynie estetycznej oraz na przebieg wielu procesów zachodzących w środowisku jak i biologicznych układach [90]. Metody eksperymentalne stosowane w badaniach nad p.w.e. oraz powstające modele opisu p.w.e. są od wielu lat przedmiotem licznych artykułów przeglądowych i rozdziałów monografii opisujących zjawiska lub układy, w których podwójna warstwa elektryczna odgrywa istotną rolę [91].

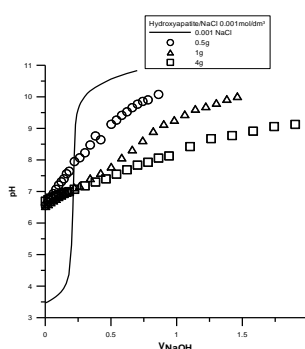
Przedmiotem moich badań była granica faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu. Ładunek na powierzchni hydroksyapatytu może powstawać na skutek podstawienia izomorficznego w jego sieciach, reakcji grup powierzchniowych z jonami elektrolitu oraz na skutek nierównoważnej adsorpcji anionu i kationu. Ponieważ hydroksyapatyt jest zasadową solą, na powierzchni będą dwa rodzaje grup: hydroksylowe oraz fosforanowe. Można przyjąć, że podobnie jak w kwasach grupy fosforanowe mają zdecydowany charakter kwaśny, natomiast grupy hydroksylowe amfoteryczny. Zatem w roztworach wodnych reakcje prowadzące do powstania ładunku będą następujące:



Badania eksperymentalne, mające na celu uzyskanie wiarygodnych wyników dotyczących podwójnej warstwy elektrycznej w układzie HAP/wodny roztwór elektrolitu, prowadzone były przy użyciu standardowych, sprawdzonych metod doświadczalnych tj.,



miareczkowania potencjometrycznego suspensji, pomiarów adsorpcji jonów i elektroforetycznych pomiarów potencjału dzeta. Miareczkowanie potencjometryczne charakteryzowały się wysoką dokładnością dzięki użyciu odpowiedniego zestawu pomiarowego wyznaczającego wartość  $pH_{PZC}$  dokładnością do 0,001 jednostki. W celu określenia  $pH_{PZC}$  z uwzględnieniem rozpuszczalności hydroksyapatytu, co jest konieczne w przypadku tego związku chemicznego, przeprowadzono miareczkowanie potencjometryczne z różną naważką osadu (rys.2). Z krzywych zależności pH od objętości dodanej zasady przedstawionych na rysunku wynika, że krzywe miareczkowania dla wszystkich naważek przecinają się w  $pH=6,5$  jest to prawdziwy punkt  $pH_{PZC}$ , który nie zależy od masy osadu [22.H1].



Rys.2.Zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH i objętości dodanej zasady na granicy faz hydroksyapatyt /NaCl [22.H1].

Pomiary elektrokinetyczne podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz hydroksyapatyt/elektrolit przeprowadziłam w oparciu o pomiar ruchliwości elektroforetycznej. Właściwości elektrokinetyczne są wysoce wrażliwe na małe zmiany w badanym układzie, toteż trudne i prawie niemożliwe jest użycie innych technik do ich zbadania. Używanie tej techniki jest jednocześnie jej zaletą i główną wadą, ponieważ mierzone wartości są często trudne do zinterpretowania, a jeszcze trudniejsze do odwzorowania. Również wartości potencjału dzeta ( $\zeta$ ) otrzymane w wyniku pomiarów ruchliwości mikroelektroforetycznej ( $\mu$ ) zależą od wybranego równania łączącego wartości  $\zeta$  i  $\mu$ . W zależności od rozmiaru cząstek wcześniej określonego do pomiaru potencjału dzeta można zastosować trzy następujące równania: Smoluchowskiego, Henryka i Huckela. W aparacie, w którym przeprowadzono pomiary ruchliwości elektroforetycznej przeliczone na potencjał dzeta, istnieje możliwość wyboru właściwego równania, w zależności od promienia cząstek ( $a$ ) i współczynnika Debye-Huckel ( $\kappa$ ). W/w równania mają postać:

1. Równanie Huckela (gdy  $\kappa a < 0,1$ )

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\xi}{3\eta}$$

2. Równanie Henryego (gdy  $0,1 < \kappa a < 100$ )

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\xi}{3\eta} f_1(\kappa a)$$

3. Równanie Smoluchowskiego (gdy  $\kappa a > 100$ )

$$u_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}$$

$\varepsilon$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka

$\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni

$\zeta$  – potencjał dzeta

$\eta$  – lepkość otaczającej cząstkę cieczy

$u_e$  - ruchliwość elektroforetyczna.

$$\kappa = \left( \frac{2000F^2 \left( \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \right)}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ponadto, związek pomiędzy  $\zeta$ , a innymi parametrami charakteryzującymi granicę faz, takimi jak potencjał powierzchniowy  $\psi_0$  i gęstość powierzchniowa ładunku  $\sigma_0$ , zależy od przyjętych modeli struktury podwójnej warstwy elektrycznej. Nie ma powszechnego porozumienia w tej kwestii, jednakże często zakłada się, że  $\zeta = \psi_d$  (potencjał na początku regionu dyfuzyjnego p.w.e. Nawet mając na uwadze te ograniczenia, pomiary ruchliwości elektroforetycznej stanowią trafne narzędzie do zgłębiania zagadnienia, jakim jest charakterystyka powierzchni międzyfazowej biomateriały/elektrolit. W Tabeli 9 poniżej przedstawiam dostępne w literaturze charakterystyczne parametry podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz hydroksyapatyt/elektrolit, gdzie zawarty jest wkład prac mojego autorstwa.

Tabela 9. Zestawienie punktów  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$ 

Elektrolit	$pH_{PZC}$	$pH_{IEP}$	Literatura	Elektrolit	$pH_{PZC}$	$pH_{IEP}$	Literatura
NaCl	7,6	-	92	NaCl	7,05	<3	23.H11
NaCl	7,6	-	93	NaCl	6,7	<3	23.H11
KCl	8,3-8,6	-	93	NaCl	6,5	<5	33.H3, 22.H1,37.H7
KNO <sub>3</sub>	8,5	-	93	NaCl	6,5	<4	24.H5
KClO <sub>4</sub>	8,5	-	93	NaCl	8	<4	24.H5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	8,4	-	93	NaCl	6,34	5,13	27.H9
KNO <sub>3</sub>	7,4	-	94	NaCl	7,6	5	106
KNO <sub>3</sub>	6,1	-	95	NaCl	5,72	1,05;6,23	106
KNO <sub>3</sub>	5,4	-	95	NaCl	6,21	3,99	106
KNO <sub>3</sub>	4,4	-	95	NaCl	8,19	3,88	106
KNO <sub>3</sub>	4,2	-	95	NaCl	8,5	<4	30.H12
KNO <sub>3</sub>	4,1	-	95	NaCl	7,2	<4	25.H8
KCl	-	<7,4	96	NaNO <sub>3</sub>	7,38	<4	36.H4
NaCl	7,6	-	92	NaNO <sub>3</sub>	6,53	<4	36.H4
KCl	8,6	-	93	NaNO <sub>3</sub>	6,91	<4	36.H4
NaCl	7,6	-	93	NaCl	6,64	<4	26.H6
NaCl	8,6	-	93	NaNO <sub>3</sub>	7,5	<4	37.H7
KNO <sub>3</sub>	6,85	-	97	NaCl	6,22	<4	26.H6
-	-	<5	98	NaCl	6,43	<4	26.H6
NaCl	6,6	-	99	KCl		7,3	107
CH <sub>3</sub> COONa	-	4,35	100	NaCl	7	4	34.2H
KCl	-	<7,4	101	KCl	-	7,7	104
	7,9		102	NaClO <sub>4</sub>	7,56	<4	105, 29.H10
NaCl	7,9	8,1	103	NaClO <sub>4</sub>	7,12	4,8	105
				NaCl	7,5	<3	23.11H

Badalam również wpływ temperatury na gęstość ładunku powierzchniowego i potencjał dzeta w układzie hydroksyapatyt/elektrolit [34.H2]. Jedną to temperaturą otoczenia 25°C drugą to 37°C, temperatura ludzkiego organizmu, jednak nie zaobserwowałam jej wpływu na te parametry. Jest to spowodowane zbyt małą różnicą temperatur w celu obserwacji zmian. W publikacji H5 zawartych w Tabeli 9  $pH_{PZC}$  hydroksyapatytu wynosi 6,5 zaś dla hydroksyapatytu z wbudowanymi węglanami  $pH_{PZC}=8$ , jest niższe niż dla czystego węglanu wapnia, dla którego  $pH_{PZC}=9$ , z tego wynika, że jony węglanowe wpływają na gęstość ładunku powierzchniowego badanego układu [24.H5]. Jeżeli chodzi o wyniki uzyskane dla zależności potencjału dzeta od pH dla tego układu również w zakresie wartości bezwzględnych, widzimy

różnicę dla obu tych adsorbentów, podkreślając fakt, że jego wartość ujemna jest korzystna do ich zastosowań, jako biomateriałów, do osadzania tkanki na implantach. Wartości  $pH_{IEP}$  dla obu układów są podobne  $<4$ . Wartości  $pH_{PZC}$  próbek w pracy **H11** mogą być skorelowane z zawartością wapnia na powierzchni hydroksyapatytów, jeśli powierzchnia hydroksyapatytu zawiera więcej wapnia, to następnie  $pH_{PZC}$  jest wyższy [23.H11]. Powierzchnia hydroksyapatytu może być zanieczyszczona zasadowymi grupami, gdy  $pH_{PZC}$  jest wyższy niż 6.

W wszystkich moich pracach objętych postępowaniem habilitacyjnym określałam podstawowe parametry charakteryzujące strukturę p.w.e.  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  i we wszystkich pracach obserwujemy rozbieżność między tymi wartościami. Takie same wartości  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  istnieją tylko wtedy, gdy nie ma specyficznej sorpcji jonów z roztworów. Elektrolity, gdzie kationem w nich jest  $Na^+$ , nie są obojętne, ponieważ istnieje wymiana jonowa między  $Na^+$  z roztworu i  $Ca^{2+}$  z hydroksyapatytu [93]. Specyficzna sorpcja  $Na^+$  zmienia  $pH_{PZC}$  na niższe wartości i  $pH_{IEP}$  przesunięty jest w stronę kwaśną skali pH. Główne powody różnicy  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  to: otrzymane przez mnie próbki są różnie zsyntezowane, różnej czystości, dynamicznie przemieszczania się jonów przez granicę faz a dodatkowo tym, że, powierzchnia hydroksyapatytu zawiera wiele różnego rodzaju grup. Różnice między  $pH_{IEP}$  i  $pH_{PZC}$  może być związana również z niejednorodną rozpuszczalnością hydroksyapatytu [95,108]. Jak już stwierdziłam wcześniej, rozsuniecie obu punktów występuje dla układów, w których następuje adsorpcja specyficzna jonów. W przypadku elektrolitu podstawowego sytuacja taka może wystąpić dla układów porowatych, charakteryzujących się niejednorodnością energetyczną powierzchni. Badane próbki należą do układów porowatych (Tabele 1-7 część charakterystyka powierzchni), istnieje więc możliwość, że dla niższych stężeń elektrolitu podwójne warstwy elektryczne od poszczególnych ścian porów mogą się nakładać w porach, więc mogą być „zatkane” podczas elektroforezy i właściwości tej części powierzchni ciała stałego nie zostaną ujawnione w tym zjawisku. W związku z tym znaczna część ładunku może być kompensowana we wnętrzu porów cząstki, a tylko ta część, która pochodzi od grup zjonizowanych na powierzchni jest odpowiedzialna za ruchliwość elektroforetyczną. Dodatkowo różnica między  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  zależy od części obciążenia powierzchni, która jest związana z adsorpcją i desorpcją jonów sieci krystalicznej, czyli jonów fosforanowych i wapniowych.

W pracy **H8** pokazano zależność potencjału dzeta od pH dla 2 rodzajów kompozytów HAP/MWCNT/elektrolit i HAP/MWCNT<sub>ox</sub>/elektrolit [25.H8]. Wartość potencjału dzeta jest mniejsza niż 0 w całym badanym przedziale pH i maleje wraz ze wzrostem pH. Dysocjacja powierzchniowych grup karboksylowych nanorurek powoduje ich ujemne ładunki

powierzchniowe, dlatego że grupy karbonylowe i wodorotlenowe prawdopodobnie nie dysocjują w stanie doświadczalnym, a ich gęstość na powierzchni jest stosunkowo niewielka. Takie zmiany potencjału elektrokinetycznego prawdopodobnie wynikają z powstawania innych grup w badanym układzie w wyniku utleniania powierzchni nanorurek. W całym badanym zakresie potencjał dzeta nie jest mniejszy niż -30 mV, zatem wszystkie opisane układy kompozytów HAP z nanorurkami nie są stabilne elektrokinetycznie i mają tendencję do tworzenia aglomeratów. Małe wartości potencjału dzeta badanych układów powoduje, że cząstki zawiesiny przyciągają się bardziej niż odpychają. Wartości potencjału dzeta układów HAP/nanorurkiOX/elektrolit dla badanego stężenia wykazują wysokie wartości bezwzględne, które mogą wskazywać, że układy koloidalne tego typu są bardziej stabilne niż pozostałe. Różnica potencjałów elektrokinetycznych badanych układów przy takim samym stężeniu elektrolitu podstawowego zwiększa możliwość ich praktycznego zastosowania.

W publikacji **H7**, aby zbadać zachowania HAP, P-HAP i C-HAP w roztworze wodnym, określono podstawowe parametry podwójnej warstwy elektrycznej [**37.H7**]. Wartość  $pH_{PZC}$  dla badanych układów wynosi odpowiednio dla HAP  $pH_{PZC}=6,5$ ; dla P-HAP  $pH_{PZC}=7,5$  a dla C-HAP  $pH_{PZC}=8$ . Dostrzegamy tu wzrost tego parametru w stosunku do stechiometrycznego HAP, możemy to wyjaśnić wbudowaniem się w strukturę hydroksyapatytu bardziej kwaśnych grup: fosforanowych i węglowych, prawdopodobnie na skutek pojawienia się w miejsce grup hydroksylowych, co przyczynia się też do wzrostu adsorpcji jonów U(VI). Wartość  $pH_{IEP}$  dla badanych układów wynosi odpowiednio dla HAP  $pH_{IEP} < 5$ ; dla P-HAP  $pH_{IEP} < 4$  a dla C-HAP  $pH_{IEP} < 4$ . W 10 rozdziale książki charakterystyczne dla podwójnej warstwy punkty dla otrzymanych związków to: HAP  $pH_{PZC}=7,38$  i  $pH_{IEP} < 4$ , HAP/0,4Ag  $pH_{PZC}=6,53$  i  $pH_{IEP} < 4$  oraz HAP/0,8Ag  $pH_{PZC}=6,91$  i  $pH_{IEP} < 4$  [**36.H4**]. Zatem obecność jonów srebra wpływa bardziej na ładunek powierzchniowy niż potencjał dzeta tak jak w przypadku próbek P-HAP i C-HAP.

Porównanie  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  w Tabeli 10 dla kompozytów hydroksyapatyt/tlenek wskazuje, że  $pH_{IEP}$  jest przesunięty o około 3 jednostki w kierunku kwaśnego pH [**30.H12**]. Takie różnice w wartości tych punktów występuje ponieważ są to ciała porowate, mają heterogeniczną powierzchnię. Pory mogą być "zatkane" podczas elektroforezy, przez co właściwości tej części powierzchni nie są ujawnione. Dlatego duża część ładunku może być kompensowana wewnątrz porów.

Wartości  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  dla wszystkich kompozytów fosforanu cyrkonu i tlenków są zebrane w Tabeli 10 [**5.H15**]. Stwierdzono, że charakter procedury osadzania fosforanu cyrkonu na tlenkach oraz metoda syntezy ma duży wpływ na wartość  $pH_{IEP}$   $pH_{PZC}$ . Różnice między próbkami są również w zakresie wartości potencjału dzeta i w punktach  $pH_{IEP}$  dla

poszczególnych układów. Wartość  $pH_{IEP}$  dla fosforanu cyrkonu równa 3,65 jest zgodna z literaturą [109, 110]. Wiadomo, że mieszane (dwuskładnikowe) układy mogą wykazywać wartości  $pH_{IEP}$ , które są pośrednie względem ich czystych składników [111]. Wartości  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  próbki czystej fosforanu cyrkonu są bardzo zbliżone (w zakresie 0,2 jednostki pH), może to świadczyć, że jego powierzchnia nie zawiera ani zasadowych ani kwasowych zanieczyszczeń [112]. Dla wszystkich otrzymanych kompozytów można stwierdzić, że na gęstość ładunku powierzchniowego największy wpływ ma fosforan cyrkonu a nie tlenki wzięte do syntezy.

Tabela 10. Zestawienie punktów  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$

L.p.	Próbki	$pH_{PZC}$	$pH_{IEP}$	Literatura
1.	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> wyjściowa	3,65	3,65	5.H15
2.	20 Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /A-380, MChT z Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kserogel pow., 300 rpm 0,5 h	3,35	2,43	5.H15
3.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /fumed TiO <sub>2</sub> , MChT of Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kserogel pow., 300 rpm 0,5 h	2,80	2,81	5.H15
4.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /fumed TiO <sub>2</sub> , MChT of Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kserogel w H <sub>2</sub> O, 300 rpm 0.5 h	2,62	2,81	5.H15
5.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /A-380, MChT of Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> hydrożel, 300 rpm 0.5 h	3,16	2,43	5.H15
6.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /A-50, MChT of Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> hydrożel, 300 rpm 0.5 h	3,77	2,57	5.H15
7.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /fumed TiO <sub>2</sub> , MChT of Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> hydrożel, 300 rpm 0.5 h	3,20	2,81	5.H15
8.	10% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , zol-żel z ZrOCl <sub>2</sub> + TEOS	2,98	2,73	5.H15
9.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , zol-żel z ZrOCl <sub>2</sub> + TEOS	2,98	2,73	5.H15
10.	20% Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , zol-żel z ZrOCl <sub>2</sub> + TEOS i HTT hydrożel 200 °C 3 h	2,98	2,73	5.H15
11.	HAP	8,5	<4	30.H12
12.	ST20/HAP	7,2	<4	30.H12
13.	A300/HAP	8,6	<4	30.H12
14.	A90/HAP	6,2	<4	30.H12
15.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HAP	8,5	<4	30.H12
16.	AST1/HAP	8,4	<4	30.H12
17.	HAP/MWCNT	6,05	<4	25.H8
18.	HAP/MWCNT <sub>ox</sub>	6,67	<4	25.H8

Bardzo ważnym aspektem badań nad podwójną warstwą elektryczną jest dobór odpowiedniego modelu, opisującego badaną granicę faz. Weryfikacja różnych modeli p.w.e. prowadzona jest poprzez przewidywanie gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału

warstwy dyfuzyjnej, w odniesieniu do eksperymentalnych wartości gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta. Zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH pozwala na obliczenie wartości stałych równowag reakcji jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych. Stałe te były obliczane w pracach [30.H12, 105] jako parametry dopasowania obliczeń modelowych reakcji adsorpcji jonów na granicy faz sól/roztwór elektrolitu. Obliczenie stałych równowag reakcji jonizacji i kompleksowania metodami numerycznymi opiera się na: równaniach opisujących reakcje tworzenia ładunku, bilansach ładunku, bilansie miejsc aktywnych na powierzchni tlenku oraz bilansie poszczególnych składników układu. Westall i współpr. opracowali program stosowany do obliczeń stałych jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych o nazwie FITEQL [113]. Założyli, że pojemności p.w.e. nie zmieniają się ze zmianą pH. Optymalizacja numeryczna parametrów p.w.e. prowadzi do otrzymania zbioru odpowiadających sobie wartości stałych reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych i pojemności p.w.e. Pojemność zaś, ma zasadniczy wpływ na różnicę między stałymi jonizacji powierzchniowych grup hydroksylowych, czyli  $\Delta pK = pK_{a1} - pK_{a2}$ . Gdy wartość pojemności wynosi ok.  $0,5 \text{ F/m}^2$ , różnica między stałymi jest mała. Dlatego też wartości stałych równowag reakcji K, pojemności  $C_1$ ,  $C_2$  oraz gęstość grup powierzchniowych muszą być rozpatrywane razem, jako zestaw parametrów. Parametry te w modelu trójplaszczynowym dopasowali Hayes i współpr. dla danych pochodzących z miareczkowania potencjometrycznego (dla różnych sił jonowych) [114]. W oparciu o zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH i stężenia elektrolitu nośnego obliczono wartości stałych równowag reakcji jonizacji i kompleksowania grup powierzchniowych obecnych na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu, wartości stałych zamieszczono w Tabelach 11 i 12 odpowiednio dla próbek hydroksyapatytów różnie otrzymanych 1 i 2 (praca ta nie jest ujęta w cyklu, ale również jestem jej współautorką) [105]. Stałe równowagi reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych dla poszczególnych układów obliczono metodą Davis'a i współpr. [115], zmodyfikowanej metody Schwarzenbacha [116], i metodą opartą na optymalizacji numerycznej [117].

Tabela 11. Stałe równowag reakcji jonizacji i kompleksowania dla układu hydroksyapatyt/ $\text{NaClO}_4$  [105]

Stałe	Próbka 1 HAP	Próbka 2 HAP
	Optymalizacja numeryczna	Optymalizacja numeryczna
$\text{pK}_{a1}$	2,2	3,75
$\text{pK}_{a2}$	9,45	9,9
$\text{pK}_{\text{Cl}}$	2,28	2,28
$\text{pK}_{\text{Na}}$	5,5	6,32

Dane przedstawiono w tabeli 12 zawarte są w publikacji [34.H2].

Tabela 12. Stałe równowag reakcji jonizacji i kompleksowania dla układu hydroksyapatyt/ $\text{NaCl}$  [34.H2].

	Stałe Davis i in	Stałe Schwarzenbach
$\text{pK}_{a1}$	5,76	5,59
$\text{pK}_{a2}$	9,91	-
$\text{pK}_{\text{Cl}}$	5,43	5,82
$\text{pK}_{\text{Na}}$	7,19	7,15

### 5.3.4. BADANIA PROCESU ADSORPCJI I KINETYKI KATIONÓW i ANIONÓW

Jednym z celów moich prac było poszerzenie warsztatu badawczego o wykorzystanie technik radioizotopowych do pomiarów adsorpcyjnych na otrzymanych przeze mnie materiałach, które są stosunkowo rzadko wykorzystywane do tego typu adsorbentów. Uwalnianie metali ciężkich do wody i gleby, jako skutek działalności rolniczej i przemysłowej człowieka może stanowić poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Usuwaniu rozpuszczonych jonów metali ciężkich służą liczne procesy. Od niedawna kładzie się nacisk na wykorzystywanie alternatywnych, tańszych materiałów jako potencjalnych sorbentów do usuwania metali ciężkich. Dobrą odpowiedzią na to jest hydroksyapatyt, jego pochodne i kompozyty. W związku z tym, oprócz badań dotyczących użycia hydroksyapatytu, jako biomateriału, w literaturze prace poświęcono badaniom adsorpcji jonów na granic faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu. Obecność mikrokanałów w strukturze krystalicznej hydroksyapatytu powoduje, że adsorbuje on częściowo nieodwracalnie, szereg kationów metali przejściowych oraz anionów [22.H1, 23.H11, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7, 38.H13, 118, 119, 120]. Badania adsorpcji kationów i anionów metali przejściowych są prowadzone przez mnie w związku z użyciem hydroksyapatytu do usuwania i immobilizacji jonów obecnych w wodach i ściekach. [121, 122]. Ponadto badania te obejmują oddziaływanie jonów z hydroksyapatytem, jako mineralnym składnikiem kości i zębów [123]. Próbki



hydroksyapatytu z podstawionymi w sieci jonami metali przejściowych, otrzymane w wyniku współstrącenia lub adsorpcji, badano, jako katalizatory do syntez chemicznych [124-129].

Zn, Sr, Ag zaliczamy do mikroelementów które ogrywają ważną rolę w funkcjonowaniu organizmu człowieka i zwierząt. Nie mniej jednak spożycie zbyt dużej ich dawki może być szkodliwe [130]. Te pierwiastki w sposób naturalny występują w glebie, wodzie morskiej i pyłach atmosferycznych, ponadto są uwalniane do środowiska przez przemysł metalurgiczny i w wyniku spalania węgla i oleju [131]. W literaturze przedmiotu są pojedyncze prace na próbkach biogenicznego hydroksyapatytu w aspekcie skuteczności usuwania kobaltu Co-60 i Sr-90 z odpadów nuklearnych [132]. Wykazano, że optymalny ubytek jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$  uzyskano dla próbki o dużej powierzchni właściwej, małych rozmiarach kryształów. Podstawienie w miejsce wapnia w sieci krystalicznej HAP kobaltu sprawia, że hydroksyapatyt z diamagnetyku staje się paramagnetykiem, przez co może być stosowany do dostarczania leków, obrazowania medycznego i hipertermicznej terapii nowotworów [133]. Ponadto hydroksyapatyt zawierający w sieci krystalicznej kobalt wykazuje właściwości, które mogą być przydane do produkcji czujników gazowych [134].

Uran może występować jako zanieczyszczenie w środowisku naturalnym na skutek emisji z przemysłu jądowego, spalania węgla i innych paliw, naturalnego wietrzenia skał magmowych i rud, które mogą przechodzić do wód gruntowych, sącząc setki do tysięcy  $\mu\text{g/l}$  (ppb) rozcieńczonego uranu. Po spożyciu uran szybko pojawia się w krwiobiegu, natomiast związki uranylu łatwo łączą się z białkami i nukleotydami tworzą trwałe kompleksy z uwagi na ich duże powinowactwo do jonów fosforanowych, grup karboksylowych i hydroksylowych. Szkielet ssaków może być głównym miejscem gromadzenia uranu w ich organizmach. Dlatego, prowadzenie badań nad hydroksyapatytem, jako potencjalnym adsorbentem dla odkażanie zanieczyszczonych wód gruntowych uranem może mieć wielkie znaczenie dla ludzi. Skala usuwania U(VI) z roztworów wodnych zależy od ich właściwości, takich jak: pH roztworu, stężenie U(VI), kompleksujące ligandy, sorpcyjne fazy, które są swego rodzaju grupą powierzchniową, liczby miejsc sorpcyjnych itp. Znajomość mechanizmu usuwania uranu ma kluczowe znaczenie dla oceny skuteczności apatyty do unieruchomienia tego zanieczyszczenia.

Badania adsorpcji cezu na skałach, glebach, osadach i minerałach została podjęta z kilku różnych powodów. $^{137}\text{Cs}$  jest ważnym źródłem promieniotwórczości w odpadach z przemysłu elektroenergetycznego [135]. Jest to potencjalnie niebezpieczny nuklid, ponieważ jego wysoka rozpuszczalność sprawia, że może migrować przez wodę gruntową do biosfery. Ta mobilność może być znacznie zredukowana przez adsorpcję cezu na skałach i minerałach

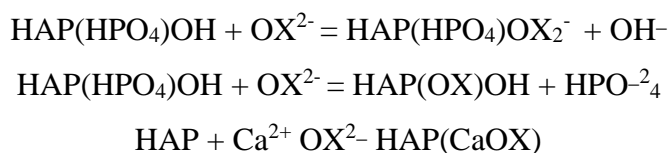
otaczających składowiska odpadów nuklearnych. Wiele badań nad adsorpcją cezu na skałach i minerałach miało na celu dostarczenie danych, które można ostatecznie wykorzystać do przewidywania szybkości migracji w skałach wokół miejsca składowania. Przeprowadzono badania dotyczące zatrzymywania cezu z tych źródeł przez glebę i ich ostateczny transfer do łańcucha pokarmowego. Badania adsorpcji Cs nad czystymi minerałami są stosunkowo ograniczone. Literatura zawiera bardzo mało artykułów opisujących adsorpcję cezu na hydroksyapatycie, ale biorąc pod uwagę fakt, że może występować on w żywności, problem jest poważny [135].

W związku z coraz większym zastosowaniem Ag w życiu codziennym ludzi w takich dziedzinach jak farmacja czy kosmetyka, konsekwencją tego jest, jego oddziaływanie na hydroksyapatyt który jest składnikiem kości i zębów, poniżej zostaną opisane wybrane publikacje opisujące połączenie hydroksyapatytu i srebra [136, 137]. Celem badań opisanych w publikacji C.S. Ciobanu i wsp. była ocena  $Ca_{10-x}Ag_x(PO_4)_6(OH)_2$  nanocząteczek (Ag:HAP-NPs) pod kątem ich działania antybakteryjnego i przeciwgrzybicznego [136]. Oporność patogenów bakteryjnych na środki przeciwdrobnoustrojowe pojawiła się w ostatnich latach i stała głównym problemem zdrowotnym. Uzyskane wyniki badań świadczą o tym, że analizowany związek może stanowić skuteczną alternatywę dla antybiotykoterapii, wykazuje bowiem specyficzny zakres działania przeciwdrobnoustrojowego. Jest on także zdolny do hamowania początkowego stadium rozwoju biofilmu mikroorganizmów, ale nie wykazuje tego w stosunku do tworzącego się biofilmu, trudniejszego do wykorzenia i bardziej odpornego. W badaniu Michiyo Honda i wsp. hydroksyapatyt o wysokiej biokompatybilności i osteokondukcyjności łatwo absorbuje białka, aminokwasy i inne substancje, które z kolei sprzyjają adsorpcji i kolonizacji bakterii [138]. W badaniu Aurora Mocanu i wsp. nano hydroksyapatyt domieszkowany cynkiem (0,2% wag.), srebrem (0,25% wag.) i złotem (0,025% wag.) został uzyskany za pomocą innowacyjnego podejścia na mokro, w połączeniu z procesem redukcji srebra i złota [139]. W innym badaniu autorzy sugerowali, że nowy materiał kompozyt hydroksyapatytu i  $Ag_3PO_4$  może usunąć typowe zanieczyszczenia z wody tj. bakterie, jony metali i barwniki [140].

Przedmiotem moich badań jest również połączenie techniki miareczkowania potencjometrycznego z pomiarami adsorpcji jonów. Metoda radioizotopowa (ubytku radioaktywności) jest rzadko stosowana w pomiarach adsorpcji jonów na granicy faz HAP/elektrolit. Postęp w dziedzinie pomiarów radiometrycznych pozwala na uzyskanie lepszych i dokładniejszych wyników. Ponieważ wskaźniki izotopowe adsorbującego się jonu zachowują się tak samo jak stabilny odpowiednik, zmiana radioaktywności będzie

proporcjonalna do zmian stężenia. W oparciu o tę prostą proporcjonalność można określić sumaryczną adsorpcję jonów w warstwie zwartej i rozmytej p.w.e. Pomiar adsorpcji jonów metodą radioaktywności z roztworu w układzie zdyspergowanym HAP/elektrolit wykazały adsorpcję kationu adsorbującego się w zakresie  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  oraz anionu adsorbującego się w zakresie  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . W publikowanych przez mnie pracach w badaniu nad adsorpcją jonów z użyciem izotopów beta-promieniotwórczych korzystano z:  $^{14}\text{C}$  (kwas szczawiowy, kwas cytrynowy),  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , jak i gamma promieniotwórczych  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . W pracach **H1**, **H2**, **H3**, **H4**, **H9**, **H10**, **H11**, **H13** przedstawiono wyniki badań adsorpcji i jej kinetyki w funkcji pH odpowiednio wybranych kationów lub anionów na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu [22.H1, 23.H11, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7, 38.H13]. Badania adsorpcji w funkcji pH prowadziłam dla następujących stężeń początkowych jonów: 0,000001; 0,00001; 0,0001 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup>. Ponadto przeprowadziłam miareczkowania potencjometryczne suspensji dla określenia wpływu adsorpcji odpowiednich jonów na bilans jonów H<sup>+</sup> w układzie i pomiary ruchliwości elektroforetycznej przeliczone na potencjał dzeta metodą elektroforezy.

Ponieważ badania adsorpcji kwasu szczawiowego przeprowadziłam w zakresie pH 5-11, anion szczawianowy może adsorbować głównie w postaci C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> [34.H2]. Adsorpcja jonów szczawianowych na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu może przebiegać zgodnie z reakcjami:



Uważam, że ten proces składa się z dwóch etapów - szybkiego i powolnego. Powolny etap jest związany z obecnością mikrokanałów o średnicy 0,5 nm w sieci krystalicznej hydroksyapatytu. Jony elektrolitu mogą wymienić się na jony z sieci krystalicznej hydroksyapatytu. W celu określenia mechanizmu adsorpcji jonów szczawianowych na hydroksyapatycie przeprowadziłam pomiary kinetyki tego procesu. Stężenie jonów fosforanowych w roztworze wzrasta wraz z postępem adsorpcji jonów szczawianowych, wzrost stężenia jest jednak mniejszy niż zmiana stężenia jonów fosforanowych. Jest to dowód, że tylko część jonów fosforanowych jest wymieniana na szczawianowe, a drugą część jonów szczawianowych mogą wymieniać jony hydroksylowe lub mogą ulegać wytrącaniu się na powierzchni z jonami wapnia. Rekrystalizacja hydroksyapatytu w szczawian wapnia jest możliwa w roztworach o pH niższym niż 7,5. W tych warunkach szczawian wapnia jest solą mniej rozpuszczalną niż hydroksyapatyt. Ponadto, gdy pH roztworu jest wyższe niż  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  hydroksyapatytu, dostępna

powierzchnia hydroksyapatytu jest ujemna, co zwiększa odpychanie elektrostatyczne między ujemnie naładowaną powierzchnią a jonami szczawiovymi. Adsorpcja jonów  $C_2O_4^{2-}$  na powierzchni maleje wraz ze rosnącym pH i charakteryzuje się obwiednią. Przedłużenie czasu kondycjonowania próbki hydroksyapatytu w roztworze szczawianu prowadzi do desorpcji cząstek szczawianu wraz ze wzrostem pH. Obecność kwasu szczawioowego powoduje spadek potencjału dzeta oraz bardzo małe zmiany zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH, lepiej widoczne dla początkowych wyższych stężeń  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  szczawianów. Zmniejszenie intensywności pików w analizie termicznej dla tego układu w temperaturach w zakresie 20-200, 200-400 i 400-800°C wskazuje na wzrost oddziaływań między powierzchnią hydroksyapatytową i cząsteczkami kwasu szczawioowego. W związku z tym występuje adsorpcja kwasu szczawioowego w wyniku zastąpienia grup fosforanowych na powierzchni hydroksyapatytu szczawianami i tworzenie się kompleksów wewnątrzcząstkowych. To zjawisko potwierdza mechanizm rekrystalizacji.

Proponowany mechanizm adsorpcji kwasu cytrynowego na hydroksyapatycie polega na zastąpieniu jonów fosforanowych jonami cytrynianowymi [23.H11]. Stałe dysocjacji kwasu fosforowego wynoszą  $pK_{a1} = 2,83$ ,  $pK_{a2} = 7,2$ ,  $pK_{a3} = 11,9$  zaś kwasu cytrynowego  $pK_{a1} = 3,13$ ,  $pK_{a2} = 4,76$ ,  $pK_{a3} = 6,40$ , z wyjątkiem pierwszej stałej są one niższe od odpowiednich stałych dysocjacji kwasu cytrynowego. Dlatego zastąpienie grup fosforanowych na powierzchni grupami cytrynianowymi prowadzi do wzrostu gęstości ujemnie naładowanych grup na powierzchni hydroksyapatytu. Mechanizm wymiany jonów jest wykluczony, ponieważ powinno to prowadzić do znacznego wzrostu ładunku ujemnego w wyniku wzrostu adsorpcji cytrynianu. Jony cytrynianowe zdecydowanie zmieniają charakter powierzchni hydroksyapatytu - zmieniają go na kwaśny, prawdopodobnie jest to spowodowane utworzeniem wewnątrzsferowych kompleksów w wyniku adsorpcji cytrynianu. Publikacja ta dowodzi również, że właściwości strukturalne i adsorpcyjne hydroksyapatytu zależą od metody syntezy. Adsorpcja kwasu cytrynowego na powierzchni hydroksyapatytu zmienia nie tylko aktywne centra na powierzchni i ich energię, ale także wpływa na ich stabilność cieplną.

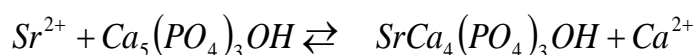
Zjawisko adsorpcji białka BSA na hydroksyapatycie zostało dosyć skrótowo przedstawiane w pracy H6, zachodzi ona na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych między kationem  $Ca^{2+}$  a  $PO_4^{3-}$  anionem hydroksyapatytu, z  $COO^-$  anionem i  $NH_4^+$  kationem białka BSA [26.H6].

W pracach H3 i H4 przeprowadziłam badania adsorpcji jonów Cs i Ag na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu [33.H3, 36.H4]. Uzyskane zależności adsorpcji w funkcji pH w badanym układzie adsorpcyjnym są utrudnione, ponieważ w suspensjach

hydroksyapatytu pomiary można prowadzić w małym zakresie pH 5-11, poniżej pH 5 hydroksyapatyt znacznie rozpuszcza się, zaś jony srebra mogą strącać się w postaci osadu w  $\text{pH} > 9$ . Adsorpcja jonów cezu i srebra na granicy faz hydroksyapatyt/elektrolit wzrastała wraz ze wzrostem pH, osiągając praktycznie stałą wartość powyżej  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  próbki czystego hydroksyapatytu. Można to częściowo wytłumaczyć reakcjami wymiany jonów z jonami  $\text{H}^+$  w grupach hydroksylowych, a częściowo reakcjami wymiany jonów z jonami wapnia  $\text{Ca}^{2+}$  hydroksyapatytu. Badanie kinetyki adsorpcji jonów cezu dla stężeń o wartości  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  potwierdziły, że równowaga procesu zachodzi szybko. Badanie kinetyki adsorpcji w dla niższego stężenia  $0,000001 \text{ mol/dm}^3$  nie wykazało adsorpcji związanej z dyfuzją w kanałach w strukturze krystalograficznej hydroksyapatytu. Przeprowadzone przeze mnie badania zależności adsorpcji jonów Ag oraz zmiany pH w funkcji czasu dla takich samych stężeń jak inne jony stwierdzam, że dla najniższego badanego stężenia jonów srebra wraz ze wzrostem pH równowaga ustala się po 10min, adsorpcja w czasie również rośnie a potem stabilizuje się po 15min. W przypadku wyższego stężenia początkowego adsorbowanych jonów Ag, które wynosi  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , adsorpcja podobnie jak pH suspensji rośnie wraz z upływem czasu. Świadczy to o dyfuzji jonów w głąb kryształów lub o rekrystalizacji hydroksyapatytu. Ten drugi mechanizm potwierdzają wyniki pomiarów powierzchni właściwej. Nie zaobserwowano również zmian gęstości ładunku powierzchniowego na granicy faz hydroksyapatyt/elektrolit w funkcji pH w obecności jonów Cs  $0,000001 \text{ mol/dm}^3$ , co oznacza, że adsorpcja jonów  $\text{Cs}^+$  jest niespecyficzna, a obecność elektrolitu ( $0,001 \text{ mola/dm}^3 \text{ NaCl}$ ) miała niewielki wpływ na strukturę p.w.e. Natomiast przy stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jonów  $\text{Cs}^+$  zwiększyła się gęstość ładunku powierzchniowego, a punkt zerowego ładunku podwyższa się i wynosi  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9$ . Wzrost adsorpcji jonów srebra powoduje w zakresie  $\text{pH} > 6$  spadek gęstości ładunku powierzchniowego. Związane jest to z uwalnianiem jonów wodorowych z powierzchni grup funkcyjnych hydroksyapatytu. Obecność jonów cezu i srebra w zależności od ich stężenia wpływa na zależność wartości potencjału dzeta od pH, w badanych układach podwyższa go. Podsumowując, hydroksyapatyt jest odpowiednim sorbentem dla cezu jak i srebra, z uwagi na jego niską rozpuszczalność w wodzie, wysoką stabilność w warunkach redukcji i utleniania. Struktura hydroksyapatytu zawiera miejsca do reakcji wymiany Cs, dzięki czemu może być stosowany do unieruchomienia radionuklidów, zwłaszcza w przypadku dużych kompleksów wodnych.

Adsorpcja jonów Zn [22.H1], Sr, [29.H10], Cd[27.H9] zmienia się w zakresie pH od 6 do 10, możemy ją opisać za pomocą równania Freundlicha [141], które opisuje adsorpcję na powierzchni o energetycznie heterogenicznych miejscach adsorpcyjnych. Jony  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

powodują niewielkie zmniejszenie gęstości ładunku powierzchniowego. Badania w tych pracach wykazały, że ze wzrostem stężenia odpowiedniego jonu rośnie wartość potencjału dzeta. Efekt ten jest wynikiem adsorpcji jonów  $Sr^{2+}$  w części zwartej podwójnej warstwy elektrycznej i przeładowania tego obszaru. Obecność jonów  $Sr^{2+}$  o najwyższych badanych stężeniach początkowych w układach hydroksyapatyt/elektrolit powoduje przeładowanie warstwy zwartej p.w.e i pojawienie się punktu CR2 przy pH=7 i 8,2 odpowiednio dla stężenia jonów  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  i  $0,0001 \text{ mol/dm}^3$  strontu. W przypadku Cd niskie stężenie  $0,000001 \text{ mol/dm}^3$  nie wywołuje widocznych zmian w zależności potencjału  $\zeta$  w funkcji pH, lecz przy wyższych jego stężeniach również obserwujemy przeładowanie warstwy zwartej i pojawienie się punktu CR2 (*charge reversal*) przy pH=8. Adsorpcja jonów  $Sr^{2+}$  na powierzchni hydroksyapatytu może zachodzić poprzez wymianę jonów  $Ca^{2+}$  według następującej reakcji [29.H10]:



Charakterystyczną cechą adsorpcji jonów strontu na hydroksyapatycie jest stosunkowo powolny spadek zawartości jonów Sr z roztworu na skutek adsorpcji np.: przy stężeniu początkowym jonów  $Sr^{2+}$  wynoszącym  $0,000001 \text{ mol/dm}^3$  w pH=7,6 ubytek stężenia początkowego jonów wynosi 64% i rośnie ze wzrostem pH osiągając przy pH=10,7 ok 93%. Adsorpcja jonów  $Sr^{2+}$  ma znikomy wpływ na ilość uwolnionych z powierzchni jonów  $H^+$ . Wyniki te potwierdzają, że adsorpcja  $Sr^{2+}$  na hydroksyapatycie przebiega poprzez wymianę jonów  $Ca^{2+}$  z sieci krystalicznej hydroksyapatytu.

Kinetyka adsorpcji jonów jest najczęściej opisywana za pomocą równania zależnego od stężenia (c) i jest to równanie pierwszego rzędu lub za pomocą równania pseudo-pierwszego rzędu zależnego od adsorpcji(a).

$$\frac{dc}{dt} = -k_1(c - c_{eq}) \quad \text{or} \quad \frac{da}{dt} = k_1(a_{eq} - a)$$

W postaci liniowej równanie powyższe jest określane mianem równania Lagergrena:

$$\ln(a_{ea} - a) = \ln a_{eq} - k_1 t$$

$$\ln(c - c_{eq}) = \ln(c_0 - c_{eq}) - k_1 t$$

gdzie:

$a_{eq}$  i  $c_{eq}$  – oznaczają odpowiednio gęstość adsorpcji lub stężenia w stanie równowagi,

$a_0$ ,  $c_0$  – gęstość adsorpcji lub stężenia początkowego,

$k_1$  – współczynnik kinetyki,

t – czas.

Równanie Lagergrena stosuje się do opisu kinetyki adsorpcji zależnej od dyfuzji oraz kinetyki wynikającej z modelu Langmuira. Jak podali to Płazinski i Rudziński równanie to może określić adsorpcję na energetycznie niejednorodnych powierzchniach [142]. Do opisu kinetyki adsorpcji często stosuje tzw. równanie pseudo-drugiego rzędu. Całkowa postać tego równania w formie liniowej przedstawić możemy następująco:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{1}{a_{eq}}$$

Kinetykę adsorpcji jonów na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu można opisać za pomocą modelu multiekspotencjalnego, który wywodzi się z uogólnionego równania Lagergrena

$$\frac{c}{c_0} = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t) \quad \text{gdzie} \quad A_0 + \sum_{i=1}^n A_i = 1$$

$$\frac{a}{a_{eq}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t)}{\sum_{i=1}^n A_i} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i t)}{1 - A_0} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 - A_0} \exp(-k_i t)$$

gdzie:

$c_0$ - stężenie początkowe,

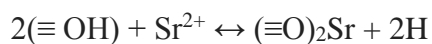
$A_0$  –względne stężenie równowagowe n-część i-tego procesu charakteryzowana przez współczynnik  $k_i$

Badania kinetyki adsorpcji jonów kadmu pod dodaniem do roztworu hydroksyapatytu wskazują, że obok zmian stężenia kadmu w roztworze zmienia się również pH, co powoduje zmianę struktury podwójnej warstwy elektrycznej. Wyniki pomiarów kinetyki adsorpcji kadmu na hydroksyapatycie dopasowywano do modeli kinetyki pseudo-pierwszego rzędu, kinetyki pseudo-drugiego rzędu oraz dyfuzji międzycząstkowej i sprawdzano, który z nich najlepiej opisuje ten proces. Badanie kinetyki adsorpcji jonów Cd(II) na hydroksyapatycie został opisany przez Elkady i wsp. [143] Wang i Min [144] i Huang i wsp.[145]. Jednak ich opinia na temat modelu kinetycznego, który najlepiej pasuje do danych eksperymentalnych są różne. Elkady i wsp. badali kinetykę adsorpcji jonów Cd(II) na granicy faz nanohydroksyapatyt/wodny roztwór za pomocą elektrod jonoselektywnych. Wyniki kinetyki jonów kadmu zostały opisane przez modele kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu. W swojej publikacji pokazali, że kinetyka adsorpcji jonów kadmu następuje według modelu pseudo-drugiego rzędu z udziałem wewnątrzcząsteczkowego modelu dyfuzji. Wang i Min badali kinetykę adsorpcji jonów kadmu za pomocą metody spektroskopowej (ASA) i stwierdzili, że najlepsze dopasowanie z ich danymi eksperymentalnymi otrzymali dla modelu podwójnie ekspotencjalnego. Huang i wsp. stwierdzili, że adsorpcja w funkcji pH może być dobrze opisana przez równanie pseudo-drugiego rzędu. Tak jak można to zauważyć, niniejsze opracowanie

proceeds to different conclusions, as to the description of the kinetics of Cd(II) ion adsorption on hydroxyapatite and confirms that the studies on the kinetics of different sorption processes on hydroxyapatite have shown that over a longer period of time the pseudo-second order model gave the best results [146].

A certain novelty is therefore my approach in work **H9**, where the kinetics of cadmium adsorption on the phase boundary of hydroxyapatite/electrolyte solution is determined for the lowest concentration quite quickly in the first 2 minutes [27.H9]. Due to experimental limitations (vortexing of the sample) it is not possible to conduct adsorption measurements in a shorter time and to decide which of the models better describes the process. In the case of the highest concentration  $0,001\text{mol/dm}^3$  a slightly better fit was obtained using the multiequilibrium model. A similar fact is confirmed in work **H10** for the adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  on hydroxyapatite, where the change in concentration as a function of the logarithm of time has a complex course, in the first minutes after the introduction of hydroxyapatite to the solution of  $\text{Sr}^{2+}$  ions, we observe a fast adsorption process, which in the case of low initial concentrations of  $\text{Sr}^{2+}$  ions ( $0,0001\text{mol/dm}^3$ ) leads to the achievement of equilibrium [29.H10]. The kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  ion adsorption for this concentration can be well described by the pseudo-first order equation. In the case of the initial concentration of  $0,001\text{mol/dm}^3$   $\text{Sr}^{2+}$  ions, after the stage of fast adsorption, a slow stage of adsorption associated with diffusion in the microchannels of the crystal lattice of hydroxyapatite [147]. In this case, the kinetics of adsorption is best described by the multiequilibrium model. In summary, the model of the kinetics of adsorption of divalent ions can be different.

$\text{Sr}^{2+}$  ions occur in the form of non-hydrolyzed species in aqueous solutions up to pH 10,5, because they do not form weakly soluble oxides or hydroxides [29.H10]. Therefore,  $\text{Sr}^{2+}$  ions are convenient for the study of adsorption on composite surfaces. The adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  involves hydroxyl groups on the nHAP surface according to the ion exchange mechanism:



The dependence of adsorption on pH for  $\text{Sr}^{2+}$  differs in the case of composites with different polysaccharides. In the case of nHAP/agar and nHAP/chitosan, a similar dependence is observed as for the adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  on pure hydroxyapatite, but it is higher than in the case of pure nHAP. High adsorption values and low residuals in the solution are achieved at pH values higher than 8. In the case of composites containing pectin, in the acidic pH range, higher adsorption values are observed. In the case of the nHAP/pectin composite FB300, the adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  reaches a value of  $0,25\ \mu\text{mol/m}^2$  at pH 6,5. Comparison of adsorption values and the equilibrium concentration of  $\text{Sr}^{2+}$  ions in the solution at pH 6,5, 8 and 9,5 for all



materiałów kompozytowych, można zauważyć, że przy pH 6,5 kompozyt zawierający pektynę FB300 wykazuje dobrą adsorpcję  $\text{Sr}^{2+}$ , a przy pH 8 maksymalne wartości adsorpcji są dla nHAP/pektyna FB300, nHAp/pektyna APA103 i nHAP/SA. Przy pH=9, kompozyty zawierające chitozan i agar mają maksymalną adsorpcję. W przypadku nHAP/polisacharydy można zaobserwować dwa mechanizmy adsorpcji z powodu interakcji  $\text{Sr}(\text{II})$  z nHAP lub polisacharydami. Adsorpcja jonów metali w polisacharydach występuje z udziałem grup karboksylowych pektyny, agaru i alginianu sodu oraz grup aminowych w chitozanie, które są zdolne do silnego oddziaływania elektrostatycznego z jonami metali [148-151]. Dlatego też wszystkie badane kompozyty wykazują zdolność adsorpcji w stosunku do  $\text{Sr}(\text{II})$  wyższą niż czysty hydroksyapatyt.

Obecność jonów  $\text{U}(\text{VI})$  wpływa na wielkość gęstości ładunku powierzchniowego na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu, a mianowicie gęstość ładunku powierzchniowego maleje wraz ze wzrostem pH i prawie w całym badanym zakresie pH ma wartość ujemną [37.H7]. Punkt  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{U}(\text{VI})$  zmienia się, na skutek gromadzenia się jonów  $\text{U}(\text{VI})$  na powierzchni przesuwa się w kierunku wartości kwasowych. Dla układu hydroksyapatyt/ $\text{NaNO}_3/\text{U}(\text{VI})$  wraz ze wzrostem wartości pH potencjał dzeta maleje i w całym zakresie ma wartości ujemne. Zmiana wartości potencjału dzeta przybiera wartości w granicach od 0V do -40V. Ekstrapolacja zależności potencjału dzeta w funkcji pH pozwala przypuszczać, że  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ , ma wartość  $<3$ . Potencjał zeta jest zależny od tej części ładunku powierzchniowego, którą powodują jony  $\text{PO}_4^{3-}$  albo  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbując się lub desorbując się na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór. Jony  $\text{U}(\text{VI})$  mają wpływ na wartość potencjału dzeta w stosunku do elektrolitu wyjściowego obniżają go w całym zakresie pH, ale dla zakresu stężeń od  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  –  $0,000001 \text{ mol/dm}^3$  przyjmują wartości bardzo podobne. Adsorpcja  $\text{U}(\text{VI})$  na hydroksyapatycie wzrosła szybko w początkowym czasie kontaktu. Po 120 minutach od rozpoczęcia procesu, adsorpcja jonów  $\text{U}(\text{VI})$  osiąga 98% i staje się wolniejsza, a następnie osiąga plateau 99% po 24 godzinach. Szybka sorpcja  $\text{U}(\text{VI})$  na sorbencie może sugerować, że została ona zdominowana przez sorpcję chemiczną, a nie sorpcję fizyczną [152]. To pozwala stwierdzić, że adsorpcja jonów  $\text{U}(\text{VI})$  na badanym sorbencie następuje według modelu pseudo-drugiego rzędu. Według Ho i McKay w procesach adsorpcji, stosowanych w modelu pseudo-drugiego rzędu, mechanizm adsorpcji polega głównie na chemicznym wiązaniu lub chemisorpcji [153]. Adsorpcja jonów uranu na sorbencie rośnie wraz ze wzrostem temperatury i wskazuje na proces endotermiczny. Adsorpcja  $\text{U}(\text{VI})$  na sorbencie może być opisana przez izotermę Langmuira-Freundlicha. Energia adsorpcyjna oceniana na podstawie

równania Dubinina-Radushkevicha dla sorbentu mieści się w zakresie 11-19 kJ/mol, co oznacza, że proces adsorpcji jonów uranu ma charakter chemiczny.

#### **5.4. PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ BADAWCZYCH W CYKLU PRAC HABILITACYJNYCH**

Przedstawione powyżej właściwości powierzchniowe, adsorpcyjne i elektrochemiczne wybranych fosforanów, ze szczególnym uwzględnieniem hydroksyapatytu, jego modyfikacji i kompozytów wraz ze szczegółowym opisem znajdują się w prezentowanym cyklu publikacji **H1-H15** pozwalają wyciągnąć wiele interesujących wniosków, które mogą stanowić oryginalne osiągnięcia naukowe. Najważniejsze z nich to:

\* Zsyntezowano kompozyt fosforan cyrkonu/tlenek za pomocą dwóch oryginalnych procedur: mielenie fosforanu cyrkonu z odpowiednimi tlenkami oraz współstrącanie tlenku i fosforanu cyrkonu metodą zol-żel. Następnie przy obróbce mechanochemicznej otrzymywano odpowiednio mikroporowate i mezoporowate struktury ciała stałego. Amorficzny fosforan cyrkonu różnie pokrywa strukturę powierzchni tlenków. Stopień pokrycia powierzchni zależy od rodzaju nośnika i sposobu osadzania fosforanu cyrkonu. Potencjał dzeta badanych układów opartych na tlenku tytanu ma wartość bliskie potencjału dzeta czystego tlenku tytanu, podczas gdy próbki przygotowane poprzez osadzanie fosforanu cyrkonu na hydrożelu aerosils posiadają potencjał dzeta zbliżony do potencjału fosforanu cyrkonu. W tym samym układzie, gęstość ładunku powierzchniowego wszystkich badanych próbek jest zdeterminowana przez fosforan cyrkonu. Warto podkreślić, że niniejsze podejście do tego rodzaju syntezy i określenie zarazem ich właściwości powierzchniowych i elektrochemicznych tych materiałów nie było nigdy wcześniej tak szczegółowo badane, w związku z czym wyniki te charakteryzują się znacznym wskaźnikiem nowości naukowej [**5.H15**].

\*Zmodyfikowano próbki  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  metodami HTT, MWT i MChT. Wysokotemperaturowa obróbka HTT i MWT doprowadziła do tworzenia struktur o niskiej krystaliczności. Zastosowanie obróbki hydrotermicznej, zwłaszcza mikrofalowej, w fazie żelu na mokro, umożliwiło znaczne zwiększenie powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów fosforanu cyrkonu. Poza tym podejście to zwiększyło możliwości regulacji struktury porowatej, aż do powstania struktury, w której makroporowaty składnik przekracza 50%. Kolejną niezwykłą cechą mikrofalowej modyfikacji żelów  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  było przygotowanie

próbek jednocześnie posiadających wysokie wartości specyficznej powierzchni, objętości i wielkości porów. W rezultacie struktura powierzchni stała się bardziej otwarta, a powierzchnia wewnętrzna była łatwiej dostępna. Również zagęszczenie miejsc kwasowych znacząco wzrasta po wszelkiego rodzaju modyfikacjach. Mielenie nie wpłynęło na wielkość cząstek fosforanu cyrkonu, zmieniło jedynie objętość różnych rodzajów porów. Wygładzanie powierzchni (zwiększanie jednorodności) nastąpiło po obróbce HTT i MWT oraz MChT żeli, co potwierdza wartość wymiaru fraktalnego obliczonego dwoma sposobami. Przedstawione wyniki nie były nigdy wcześniej opublikowane w literaturze światowej i stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe [7.H14].

\* Metoda syntezy HAP wpływa na jego właściwości powierzchniowe. Próbki hydroksyapatytu otrzymano metodą moką lub hydrotermalną z regulacją pH, następnie scharakteryzowano za pomocą metod: XRD, adsorpcji i desorpcji azotu, mikroskopu AFM i skaningowego co wykazało, że cząsteczki mają delikatną strukturę krystaliczną i są porowate. Analiza termiczna wykazała niewielki wpływ temperatury na czysty hydroksyapatyt oraz z zaadsorbowanym kwasem cytrynowym. Substytucja jonów węglanowych w strukturę hydroksyapatytu istotnie wpłynęła na strukturę i jego właściwości, zmniejszyła się wielkość ziaren apatyty i stopień krystaliczności. W związku z adsorpcją BSA, stabilność termiczna hydroksyapatytów uległa zmianie. Widma FT-IR próbek dostarczają informacji o węglanach i wodzie (grupach OH) w próbkach, a także wiązaniu P-O. Węglany i woda (grupa OH) w hydroksyapatycie wpływają na adsorpcję białka. Otrzymane wyniki okazały się bardzo pomocne późniejszej analizie danych adsorpcyjnych [22.H1, 29.H10].

\* Wyniki wskazują, że metoda syntezy HAP wpływa na jego właściwości elektrochemiczne. Uzyskane wyniki pozwoliły na zweryfikowanie i poszerzenie badań nad strukturą podwójnej warstwy elektrycznej do badania procesów adsorpcyjnych zachodzących na różnych badanych układach. Zachowanie adsorbatów o różnym charakterze chemicznym na powierzchni badanych materiałów zostało wykorzystane do oceny ich właściwości i określenia podstawowych parametrów podwójnej warstwy elektrycznej na badanych granicach faz, co pozwoliło na przybliżenie optymalnych warunków prowadzenia procesu adsorpcji. Uzyskane dane gęstości ładunku powierzchniowego, potencjału dzeta,  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  pozwoliły na scharakteryzowanie struktury podwójnej warstwy elektrycznej w układach hydroksyapatyt jego modyfikacje i kompozyty/elektrolit, co jest nowatorskim i istotnym osiągnięciem naukowym [22.H1, 23.H11, 26.H6, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7].

\*W przypadku jonów  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{U(VI)}$  ich obecność w badanych układach spowodowała zmianę gęstości ładunku powierzchniowego (wzrost stężenia ujemnie naładowanych grup) wraz ze wzrostem pH i prawie w całym badanym zakresie pH ma wartość ujemną. Punkt  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{U(VI)}$  zmienia się, przesuwa się w kierunku wartości kwasowych na skutek gromadzenia się jonów  $\text{U(VI)}$  na powierzchni. Wbudowane jony węglanowe hydroksyapatytu powodują nieznaczny wzrost gęstości ładunku powierzchniowego w badanym zakresie pH, prawdopodobnie z powodu wbudowania bardziej kwaśnych grup węglanowych w miejsce grup hydroksylowych. Obecność kwasu szczawiowego, jonów  $\text{U(VI)}$  powoduje spadek potencjału dzeta, natomiast wzrost jego wartości spowodowały jony  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sr}$ . W przypadku  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sr}$  zaobserwowałam przeładowanie warstwy zwartej p.w.e. i pojawienie się punktu CR2. Rozszerzyłam o bardzo wiele układów informacje na temat zmiany struktury podwójnej warstwy elektrycznej, ze szczególnym uwzględnieniem punktów  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  i  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  przed i po adsorpcji odpowiednich jonów. Metoda syntezy oraz otrzymane wyniki analiz XRD, powierzchni właściwej i SEM wskazują związek między metodą syntezy i parametrami p.w.e. [22.H1, 23.H11, 26.H6, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7].

\*W przypadku najniższego zastosowanego stężenia jonów  $\text{Zn(II)}$   $0,000001 \text{ mol/dm}^3$ , równowagę adsorpcji ustalono po upływie 2 minut, przy czym w stężeniu  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , po około 20 minutach. Kinetyka adsorpcji jonów  $\text{Sr(II)}$  i  $\text{Cd(II)}$  najlepiej opisuje model multieksponentialny. Adsorpcja tych kationów przebiega w dwóch etapach: szybki (adsorpcja powierzchniowa) i powolny w kanałach krystalicznych hydroksyapatytu. Szybki proces adsorpcji przebiega na powierzchni i polega na wymianie wodoru z grup powierzchniowych z kationem z roztworu i tworzeniem się wewnątrzferowych kompleksów. Pomiary adsorpcji jonów  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  w układzie hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu są ograniczone do wartości pH od 6 do 11, ze względu na rozpuszczalność hydroksyapatytu i wytrącanie odpowiednich jonów w zależności od układów. Adsorpcja kationów rośnie wraz ze wzrostem pH. W przypadku anionów jest odwrotnie i charakteryzuje się obwiednią. Adsorpcja jonów  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  w badanym zakresie pH może być opisana za pomocą równania Freundlicha, które opisuje adsorpcję na powierzchni heterogenicznej. Adsorpcja jonów  $\text{Cd(II)}$  ma wpływ na rozkład wielkości cząstek, jest to spowodowane procesem rozpuszczania i strącania, które występuje podczas adsorpcji z powodu uwalniania jonów  $\text{H}^+$ . Adsorpcja jonów strontu powoduje, że małe cząsteczki znikają, a pojawiają się większe. Adsorpcja kwasu cytrynowego i szczawiowego następuje w wyniku zastąpienia grup fosforanowych na powierzchni hydroksyapatytu grupami kwasu cytrynowego lub szczawiowego wraz

z utworzeniem kompleksów międzycząsteczkowych. To zjawisko potwierdza mechanizm rekrytalizacji. Zmniejszenie intensywności pików w temperaturze w zakresach 20-200, 200-400 i 400-800°C wskazuje na wzrost oddziaływań między powierzchnią hydroksyapatytową i cząsteczkami CO<sub>2</sub> powstałych z rozkładu kwasów organicznych. Adsorpcja zarówno kationów jak i anionów powoduje zmiany powierzchni właściwej. Stwierdzono bardzo duże zmniejszenie powierzchni właściwej na skutek obecności na powierzchni U(VI), który zatyka pory hydroksyapatytu. Zaś obecność jonów srebra w syntezie HAP/0,4Ag, HAP/0,8Ag praktycznie nie zmienia struktury powierzchni. W przypadku adsorpcji na powierzchni hydroksyapatytu niektórych pierwiastków np. Ag, Zn, powstaje nowa faza na jego powierzchni. Omawiane badania adsorpcji i jej kinetyki z takim szerokim wykorzystaniem radioizotopów były praktycznie do tej pory w literaturze przedmiotu niewykorzystywane w tak dużym przekroju badań adsorpcyjnych pod względem liczby materiałów jak i rodzaju izotopów [22.H1, 23.H11, 26.H6, 27.H9, 29.H10, 33.H3, 34.H2, 36.H4, 37.H7].

\*Adsorpcja jonów U(VI) przebiega według modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu. Energia określona na podstawie równania Dubinina-Radushkevicza jest w zakresie 11-19kJ/mol, co wskazuje, że proces adsorpcji jonów uranu ma charakter chemiczny [37.H7].

\*Procesy adsorpcyjne, jakie przeprowadzałam na hydroksyapatycie podsunęły mi pomysł, aby zająć się nowymi nowoczesnymi materiałami z dużą możliwością aplikacji, szczególnie medycznych, którymi są kompozyty hydroksyapatytu z tlenkami metali, polisacharydami i nanorurkami, jak również wbudowywanie innych metali i niemetali w strukturę apatytu [38H]. Kompozyty nHAP/polisacharyd w stosunku ilościowym nHAP: PS 4:1 i 1:1, które otrzymałam w procesie dwustopniowym, wykazują zmiany powierzchniowe z rosnącą zawartością polisacharydów. Jednak kompozyty, które mają stosunek HAP: PS 4:1 wykazują stosunkowo rozwinięte  $S_{BET}$  od 49 m<sup>2</sup>/g dla nHAP/pektyny FB300 do 82m<sup>2</sup>/g dla nHAP/SA. Otrzymane kompozyty charakteryzują się głównie mezoporowatością, ponieważ ilość mikro i makro porów jest nieznaczna. W stosunku nHAP: PS 1:1, powstała struktura podobna do filmu. Specyficzna powierzchnia w stosunku do porowatości w dużym stopniu zależy od charakteru polisacharydu. Właściwości termiczne kompozytów wykazują pewien wpływ nHAP na degradację polisacharydów, jednakże kompozyty mają wystarczającą stabilność termiczną. W kompozytach degradacja polisacharydów następuje w temperaturze powyżej 200°C. Odkryłam, że dla kompozytów nHAP/PS przy stosunku składników 4:1, zdolność adsorpcji w odniesieniu do jonów Sr<sup>2+</sup> jest wyższa niż w przypadku początkowego nHAP. To

sprawia, że kompozyty są obiecujące jako adsorbenty dla kationów metali z wodnych mediów. Mogą być również w bardzo dużym stopniu wykorzystane w medycynie, szczególnie chirurgii [38.H13].

\*Zachodzą zmiany we właściwościach powierzchniowych kompozytów HAP/nanorurki w stosunku do czystego hydroksyapatytu. Utleniona powierzchnia nanorurek wpływa na wzrost powierzchni właściwej kompozytu HAP/MWCNT, ale zmniejsza się jego krystaliczność, która może być spowodowana bardzo małym rozmiarem uzyskanych kryształów z powodu tworzenia fazy metastabilnej. Wartości potencjału elektrokinetycznego w badanych układach zależą od pH i stężenia elektrolitu. Wraz z rosnącym pH wartość potencjału dzeta maleje. Badane układy koloidalne: HAP/NaCl, HAP/MWCNT/NaCl i HAP/MWCNT<sub>ox</sub>/NaCl nie są stabilne elektrokinetycznie. Niniejsze wyniki również stanowią pionierski wkład w badaniach kompozytów nanorurek i hydroksyapatyt [25.H8].

\*Kompozyty hydroksyapatytowe wytworzyłam z tlenków metali jako matrycy i współstrącone z hydroksyapatytem. Badania struktury krystalicznej kompozytów metodą XRD wykazały obecność fazy krystalicznej hydroksyapatytu. Wartości parametrów  $pH_{PZC}$  i  $pH_{IEP}$  charakterystyczne dla p.w.e. zależały od typu matrycy tlenkowej. Badania porównawcze HAP, fumed tlenków i kompozytów przez adsorpcję i desorpcję azotu, SEM i FTIR wykazały, że w większości przypadków kompozyty mają właściwości pośrednie pomiędzy hydroksyapatytem i tlenkami zastosowanymi do syntezy. Pomiar adsorpcji i desorpcji jonów  $H^+$  przez potencjometryczne miareczkowanie wykazało, że badane próbki i kompozyty, z wyjątkiem próbki opartej na A90, mają powinowactwo do jonów  $H^+$  podobne do hydroksyapatytu. Biorąc pod uwagę fakt, że otrzymane kompozyty z tego rodzaju materiałów nie występowały w literaturze przedmiotu, otrzymano innowacyjne adsorbenty o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym [30.H12].

Można sądzić, że prace dotyczące właściwości powierzchniowych, elektrochemicznych i adsorpcyjnych, których jestem współautorką, wzbudziły pewne zainteresowanie na świecie, gdyż na początku roku 2016 z wydawnictwa Scrivener Publisher WILEY (USA) otrzymałam propozycję opublikowania swoich wyników badań w książce pt. „Advance Ceramic Materials”. Z propozycji tej skorzystałam. Zgłoszony przeze mnie temat: “Application of silver research on hydroxyapatite” został zaakceptowany i w połowie 2016 roku zredagowany przeze mnie rozdział do książki został przyjęty do druku [36.H4]. Książka ta ukazała się w 2016. Rozdział napisany przeze mnie liczy 34 strony. Jest to praca przeglądowa oparta na publikacjach z moim

autorstwem lub współautorstwem, zredagowana pod kątem wykorzystania srebra do wspólnych badań nad hydroksyapatytem, zarówno od strony syntezy i wbudowywania srebra w strukturę hydroksyapatytu, jak i wykorzystania jego właściwości adsorpcyjnych. Opisane powyżej rezultaty stały się dla mnie zachętą do przeprowadzenia eksperymentów na bardziej złożonych układach. Ta publikacja bardzo dobrze uzupełnia lukę literaturową dotyczącą niniejszej tematyki.

## 5.5. APLIKACJE

Omówione wyżej metody syntezy, właściwości powierzchniowe, adsorpcyjne i elektrochemiczne fosforanów ze szczególnym uwzględnieniem hydroksyapatytu i jego kompozytów nie pozostawiają wątpliwości, że związki należące do tej grupy są idealnymi kandydatami do roli bardzo dobrych adsorbentów i długoterminowo wiążących zanieczyszczenia, pozwalające na monitorowanie i oczyszczanie z wód naturalnych różnego typu pierwiastków chemicznych tj.: Ag, Cs, Zn, Cd, U, Sr. Można uznać je za odpowiednie materiały do adsorpcji jonów ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie i wysoką stabilność w warunkach redukujących i utleniających, dostępność i niskie koszty otrzymywania. Chciałabym zwrócić tu szczególną uwagę na uran i cez, które mogą występować jako zanieczyszczenie w środowisku naturalnym na skutek emisji z przemysłu jądrowego, spalania węgla i innych paliw, naturalnego wietrzenia rud, które mogą przechodzić do wód gruntowych. Po spożyciu uran szybko pojawia się w krwiobiegu, natomiast związki U(VI) łatwo łączą się z białkami i nukleotydami tworzą trwałe kompleksy z uwagi na ich duże powinowactwo do jonów fosforanowych, grup karboksylowych i hydroksylowych. Szkielet ssaków może być głównym miejscem gromadzenia uranu w ich organizmach. Dlatego, prowadzenie badań nad hydroksyapatytem jako potencjalnym adsorbentem dla odkażania zanieczyszczonych wód gruntowych uranem może mieć wielkie znaczenie dla ludzi. Przedstawione przeze mnie w cyklu prac habilitacyjnych wyniki mogą stać się podstawą do opracowania nowej, czulej i szybkiej metody monitorowania wyżej wymienionych pierwiastków w środowisku naturalnym, a także pomóc w lepszym zrozumieniu wpływu Ag, Cs, Zn, Cd, Sr, U czy anionów typu cytryniany czy szczawiany na organizmy żywe, co mieć duże znaczenie przede wszystkim w aspekcie ochrony środowiska. Badanie adsorpcji anionów szczawianowych i cytrynianowych czy białek na hydroksyapatycie, który jest biomateriałem są bardzo istotne w aspekcie medycznym. Wzmocniony nanorurkami kompozyt HAP/nanorurki jest materiałem obiecującym jako nośnik dostarczania leków i na innych polach zastosowań

biomedycznych. Przygotowane próbki fosforanu cyrkonu, jego modyfikacje i kompozyty są obiecujące dla procesów adsorpcyjnych i katalitycznych, ponieważ zawierają pory transportowe (makropory) i pory tworzące aktywną powierzchnię (mezoporowatą).

Właściwości granicy faz pomiędzy fosforanem cyrkonu/roztworem elektrolitu, hydroksyapatytem/roztworem elektrolitu; hydroksyapatytem modyfikowanym C, Ca, P, Ag/roztworem elektrolitu; kompozytem hydroksyapatytu z tlenkami/roztworem elektrolitu; mogą mieć istotne znaczenie w wielu dziedzinach. Dużo wysiłku poświęca się obecnie w rozwój biomateriałów na bazie hydroksyapatytu, które mają odpowiednio dobrane właściwości adsorpcyjne i adhezyjne poprzez zmianę ich powierzchni nieorganicznymi i organicznymi cząsteczkami, aby posiadały odpowiednie grupy wiążące. Modyfikacja powierzchni czy nowe kompozyty ma też na celu polepszenie skuteczności materiału w środowisku płynów ustrojowych, jak i innych warunkach gdzie mogą służyć człowiekowi i naturze.

Zaprezentowane badania mają bardzo duży potencjał aplikacyjny w wielu dziedzinach przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego, przeróbce kopalin, medycynie i oczyszczaniu ścieków z metali. Co więcej nowo otrzymane kompozyty mogą być wykorzystane jako: nowe adsorbenty, katalizatory czy w dozowaniu leków lub jako materiały opatrunkowe.

## 5.6. LITERTURA

1. Amphlett C.B. Inorganic ion exchanger. Amsterdam: Elsevier 1964.
2. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Lopicque F., Sep. Purif. Technol. 45 (2005) 141.
3. Jiang P., Pan B.J., Pan B.C., Zhang W., Zhang Q., Colloid Surf A. 322 (2008) 108.
4. Shablovskii V.O., Tikavyi V.F., Komarov V.S., Rat'ko A.I., Vesti AN BSSR. Ser Chim Nauk. (1980) 5 (Rus.)
5. [H15]. Sydorczuk V., Janusz W., Khalameida S., Skwarek E., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Zazhigalov V., J. Therm. Anal. Calorim. 108 (2012) 1009.
6. Leboda R., Charnas B., Sidorczuk V.V., Adsorp. Sci Technol. 15 (1997) 189.
7. [H14]. Khalameida S., Sydorczuk V., Skubiszewska-Zieba J., Charnas B., Skwarek E., Janusz W., J. Therm. Anal. Calorim. 128(2) (2017) 795.
8. Knychalska-Karwan Z., Ślósarczyk A., Sobierska E., Ceramics 46 (1994) 47.
9. Szymański A., Biomineralizacja i biomateriały Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa 1991.
10. Riman R.E., Suchanek W.L., Byrappa K., Wei Chen C., Shuk P., Oakes C.S., Solid State Ionics 151 (2002) 393.
11. Guzman V.C., Pina B.C., Munguia N., de la Rev. Mex. Fis. 51 (2005) 284.
12. Suzuki S., Ohgaki M., Ichiyangi M., Ozawa M. J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 381.
13. Dean-Mo L. *Biomaterials* 17 (1996) 1955.
14. Murugan R., Ramakrishna S., Amer. J. Biochem. Biotechn. 3 (2007) 118.



15. Guzman V.C., Pina B.C., Munguia N., de la Rev. Mex. Fis. 51 (2005) 284.
16. Sopyan I., Singh R., Hamdi M., Indian J. Chem. 47 (2008) 1626.
17. Rhee S. H., Biomaterials 23 (2002) 1147.
18. Sobczak A., Kowalski Z., Wzorek Z., Acta Bioeng. Biomech. 11 (2009) 23.
19. Sobczak A., Błyszczek E., Czas. Tech. Politechniki Krakowskiej 1-Ch (2009) 141.
20. Sobczak A., Kowalski Z., Czas. Techn. Politechniki Krakowskiej 1-Ch (2007) 149.
21. Dorozhkin S.V., Acta. Biomater. 6 (2010) 715.
- 22.[H1]. Skwarek E., Sep. Sci. Technol., 49(11) (2014) 1654.
- 23.[H11]. Skwarek E., Janusz W., Sternik D., J. Radioanal. Nucl. Chem. 299(3) (2014) 2027.
- 24.[H5]. Skwarek E., Janusz W., Mater. Sci. Medzigory 22 (2) (2016) 174.
- 25.[H8]. Skwarek E., Bolbukh Y., Janusz W., Tertykh V., Adsorp. Sci Technol. 35(5–6) (2017) 534.
- 26.[H6]. Skwarek E., Janusz W., Sternik D., Adsorp. Sci Technol. 35(5–6) (2017) 507.
- 27.[H9]. Skwarek E., Janusz W., Sep. Sci. Technol., 51(1) (2016) 11.
28. Mostafa N. Y., Mater. Chem. Phys. 94 (2005) 333.
- 29.[H10]. Janusz W., Skwarek E., Adsorption 22 (4-6) (2016) 697.
- 30.[H12]. Skwarek E., Janusz W., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Zarko V.I., Gdula K., Adsorption 22 (4-6) (2016) 725.
31. Murugan R., Ramakrishna S., Amer. J. Biochem. Biotechn. 3 (2007) 118.
32. Earl J. S., Wood D. J., Milne S. J., J. Phys.: Conference Series 26 (2006) 2681.
- 33.[H3]. Skwarek E., Adsorp. Sci Technol. 33(6-8) (2015) 575.
- 34.[H2]. Skwarek E. J. Therm. Anal. Calorim. 122(1) (2015) 33.
35. Jingbing L., Ye X., Wang H., Zhu M., Wang B., Yan H. Ceram. Int. 29 (2003) 629.
- 36.[H4]. Skwarek E., Application of silver tin research on hydroxyapatite Chapter 10 Advanced Ceramic Materials WILEY-Scrivener Publishing LLC, USA- 2016.
- 37.[H7]. Skwarek E., Gładysz-Płaska A., Bolbukh Y., Nano. Res. Letter. 12(1) (2017) Article number 278.
- 38.[H13]. Skwarek E., Goncharuk O., Sternik D., Janusz W., Gdula K., Gun'k V.M., Nano. Res. Letter. 12(1) (2017) Article number 155.
39. Sarbak A. Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2005.
40. Rhee S. H., Biomaterials 23 (2002) 1147.
41. Jokanović D., Izvonar M.D., Dramićanin B., Jokanović V., Živginović D., Marković B., Mater Sci.: Mater Med 17 (2006) 539.
42. Murugan R., Ramakrishna S., Cryst. Growth Des. 5 (2005) 111.
43. Ma G., Liu X. L., Cryst. Growth Des. 9(7) (2009) 2991.
44. Hu. Z. Y., Go. Y. X., Gar. Y. L., Fiu. W., Lu X., Cryst. Eng. Comm. 11 (2011) 3741.
45. Boanini E., Gazzano M., Bigi A., Acta Biomater. 6 (2010) 1882.
46. Zhuang Z., Aizawa M., J. Mater. Sci.: Mater. Med. 24 (2013) 1211.
47. Liu D. M., Yang Q., Troczynski T., Wenjea J., Tseng Y., Biomaterials 23 (2002) 1679.
48. Tarasevich Yu. J., Vysotskaya E.V., Tel'biz G.M., Chibowski S., Janusz W. Theor. Exper. Chem., 39 (2003) 5.

49. Knowles J.A., Jones D.J., Rozière J. *Solid State Ion.* 96 (1997) 9.
50. Horsley S.E., Nowell D.V., Stewart D.T., *Spectrochim Acta.* 30A (1974) 535.
51. Pajchel L., Kowalska V., Smolen D., Kedzierska A., Pietrzykowska E., Lojkowski W., Kolodziejki W., *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4818.
52. Tarafdar A., Panda A.B., Pradhan N.C., Pramanik P., *Micropor. Mesopor. Mater.* 95(2006) 360.
53. Jung J.H., Sohn H.J., *Micropor Mesopor Mater.* 106 (2007) 49.
54. Kiselev A.V., Lygin V.I., *Infrared Spectra of Surface Compounds.* Wiley, New York 1975.
55. Koutsopoulos S., *J. Biomed. Mater. Res.* 62(4) (2002) 600.
56. Fowler B.O., *Inorg. Chem.* 13 (1974) 194.
57. Klee W.E., Engel G., *J Inorg Nucl Chem* 32 (1970) 1837.
58. Rey C., Shimizu M., Collins B., Glimcher M.J., *Calcif. Tissu. Int.* 49 (1991) 383.
59. Gadaleta S.J., Paschalis E.P., Camacho N.P., Betts F., Mendelshon R., Boskey A.L., In: Amjad Z (ed) *Mineral scale formation and inhibition.* Plenum Press, New York, (1995) 283.
60. Baddiel C.B., Berry E.E., *Spectrochim Acta A* 22 (1966) 1407.
61. Arends J., Christoffersen J., Christoffersen M.R., Eckert H., Fowler B.O., Heughebaert J.C., Nancollas G.H., Yesinowski J.P., Zawacki S.J., *J. Crystal. Growth.* 84 (1987) 512.
62. Nelson D.G.A., Featherstone J.D.B. *Calcif. Tissue. Int.* 34(Suppl 2) (1982) 69.
63. Kruk T., *Lab 1* (2018) 47.
64. R. Ravikrishana, Ren M., Valsaraj K.T., *J. Sol – Gel Sci. Tech.* 38 (2006) 203.
65. Sun Y., Guo G., *Ceram. Int.* 32 (2006) 951.
66. Randolph A.D., Larson M.A., *Theory of Particulate Processes,* second ed. Academic Press, NY, 1986.
67. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Wiczorek-Ciurowa K., *Appl Surf Sci.*, 257 (2010) 446.
68. Gun'ko V.M., Turov V.V.: *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena.* CRC Press, Boca Raton (2013).
69. Kim S., Kong Y.-M., Lee I.-S., Kin H.E., *J. Mater. Sci.* 13 (2002) 307.
70. Gan H., Zhao X., Song B., Guo L., Zhang R., Chen C., Chen J., Zhu W., Hou Z., *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1148.
71. Trobajo C., Khainakov S.A., Espina A., Garcia J.R., *Chem. Mater.* 12 (2000) 1787.
72. Casciola M., Donnadio A., Montanari F., Piaggio P., Valentini V. *J. Solid. State. Chem.* 180 (2007) 1198.
73. Pang Y.X., Bao X., *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1697.
74. Krajewski A., Mazzocchi M., Buldini P.L., Ravaglioli A., Tinti A., Taddei P., Fagnano C., *J. Mol. Struct.* 744 (2005) 221.
75. Bianco A., Cacciotti I., Lombardi M., Montanaro L., Gusmano G., *J. Therm. Anal. Calorim.* 88(1) (2007) 237.
76. Pang Y.X., Bao X. *J. Eur. Ceram. Soci.* 23 (2003) 1697.
77. Qu T., Tomar V., *Mater. Sci. Eng. C,* 38 (2014) 28.
78. Tönsuaadu K., Peld M., Bender V., *J. Therm. Anal. Calorim.* 72 (2003) 363.
79. Predoana L., Malic B., Zaharescu M., *J. Therm. Anal. Cal* 98 (2009) 361.
80. Kazuhiko K., Mizumoto S., Toshima S., *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 11016.
81. Rose M.E., Huerbin M.B., Melick J., *Brain Researcher* 935(12) (2002) 40.
82. Han Y., Li S., Wang X., *Mater. Res. Bull.* 42(6) (2007) 1169.

- 83.Sanjaya K.S., Debasish S., Appl. Sur. Sci. 286 (2013) 99.
- 84.Giacomelli C.E., Norde W., J. Colloid Interface Sci. 233 (2001) 234.
- 85.Norde W., Giacomelli C.E., J. Biotech. 79 (2000) 259.
- 86.Yariv S., Appl. Clay. Sci. 24 (2004) 225.
- 87.He H., Frost R.L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Klopogge J.T., Appl. Clay. Sci. 31 (2006) 262.
- 88.Majdan M., Pikus S., Rzączyńska Z., Iwan M., Maryuk O., Kwiatkowski R., Skrzypek H., J. Mol. Struct. 791 (2006) 53.
- 89.Hiemenz P.C., Ragajopalan R., Principles of Colloid Chemistry, M.Dekker Inc., New York, 1997.
- 90.Kitahara A., Hlady V., Jednacák–Biscan J., Miljonić S., Techniques for the study of adsorption from solution, In: Investigations of Surfaces and Interfaces: Physical Methods of chemistry Series 2nd ed. New York: John Willey & Sons, INC., 1993.
- 91.Janusz W., Problemy wyznaczania stałych równowag termodynamicznych opisujących reakcje formowania się kompleksów powierzchniowych na granicy faz tlenek metalu/roztwór elektrolitu Wydawnictwo UMCS Lublin 2000.
- 92.Nicol S.K., Clarke A.J., In Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. On composition Properties and Fundamental Structure of Tooth Enamel, London 1969, quoted after L.C. Bell, A.M. Posner, J.P. Quirk J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 250.
- 93.Bell L.C., Posner A.M., Quirk J.P., J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 250.
- 94.Amankonah J.O., Somasundaran P., Colloids Surf. 15 (1985) 335.
- 95.Smičiklas I.D., Milonjić S.K., Pfindt P., Raičević S., Sep. Purif. Technol. 18 (2000) 185.
- 96.Leach S.A., Arch. Oral. Biol. 3 (1960) 48.
- 97.Hu Y., Schwartz F.W., Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 1472.
- 98.Mandjiny S., Zouboulis A.I., Matis K.A., Sep. Sci. Technol. 30 (1995) 2963.
- 99.Levinskas G.J., Neuman W.F., J. Phys. Chem. 59 (1955) 164.
- 100.Klein H., J. Dental Res. 12 (1932) 95.
- 101.Waters N.E., Nature 219 (1968) 62.
- 102.Ciobanu G., Harja M., Diaconu M., Teodorescu, R., Bucur D. J., Food, Agri. Environ. 12(1) (2014) 499.
- 103.Bengtsson Å., Shchukarev A., Persson P., Sjöberg S., Geochim. Cosmochim. Acta 73 (2) (2009) 257.
- 104.Leyva A.G., Marrero J., Smichowski P., Cicerone D., Environ. Sci. Technol., 35(2001) 3669.
- 105.Janusz W., Skwarek E., Złotucha A., Reszka M., Polish J. Chem. 82 (2008) 57.
- 106.Janusz W., Skwarek E., Pasieczna-Patkowska S., Słószarczyk A., Paszkiewicz Z., Rapacz-Kmita A., Eur. Phys. J. Special Topics 154 (2008) 329.
- 107.Rodriguez –Lorenzo L.M., Vallet-Regí M., Ferreira J.M.F. Biomaterials 22 (2001) 1847.
- 108.Dimovic S., Smičiklas I., Plecas I., Antonovic D., Mitric M., J. Hazard. Mater. 164 (2009) 279.
- 109.Kosmulski M., pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 439.
- 110.Jolivet J.P., Metal oxide chemistry and synthesis. From solution to solid state. New York: John Wiley & Sons; 2000.
- 111.Jara A.A., Goldberg S., Mora M.L., J. Colloid Interface Sci. 292 (2005) 160.
- 112.Zalac S., Kallay N., J Colloid Interface Sci. 149 (1992) 233.

113. Herbelin A. L., Westall J. C., Raport 96-01, Oregon State University, Corvallis, OR, 1996.
114. Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 448.
115. Davis J.A., James O., Leckie O., *J. Colloid Interface Sci.* 63 (1978) 480.
116. Janusz W. *Polish J. Chem.* 65 (1991) 799.
117. Janusz, W., *Polish J. Chem.*, 68 (1994) 1871.
118. Madhavi S., Ferraris C., White T.J., *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2838.
119. Leyva A. G., Marrero J., Smichowski P., Cicerone D., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3669.
120. Ma Q.Y., Logan T.L., Traina S. J., Ryan J. A., *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 408.
121. Bailliez S., Nzihou A., Be E., Che G., Flamant, *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 82(B2) (2004) 175.
122. Hea M., Shia H., Zhao X., Yua Y., Qu B., *Procedia Envir. Sci.* 18 (2013) 657.
123. Jones F.H., *Surf Sci. Rep.* 42 (2001) 75.
124. Riad M., Mikhail S., *Energy Sources, Part A*, 35 (2013) 445.
125. Jun J. H., Lim T. H., Nam S.W., Hong S.A., Yoon K. J., *Appl. Catal. A: Gen.*, 312 (2006) 27.
126. Crosmana A., Gelbard G., Poncelet G., Parvulescu V.I., *Appl. Catal. A: Gen.*, 264 (2004) 23.
127. Venugopal A., Scurrill M. S., *Appl. Catal. A: Gen.*, 245 (2003) 137.
128. Jaworski J. W., Cho S., Kim Y., Jung J. H., Jeon H. S., Min B. K. Kwon K.Y., *J. Colloid Interface Sci.* 394 (2013) 401.
129. Elkabouss K., Kacimi M., Ziyad M., Ammar S., Bozon-Verduraz F., *J. Catalysis* 226 (2004) 16.
130. Simonsen L.O., Harbak H., Bennekou P., *Sci. Total Environ.* 432 (2012) 210.
131. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych* PWN 1999.
132. Handley-Sidhu S., Renshaw J.C., Moriyama S., Stolpe B., Mennan C., Bagherias S., Yong P., Stamboulis A., Paterson-Beedle M., Sasaki K., Patrick R. A. D., Lead J. R., Macaskie L.E., *Synthesis. Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6985.
133. Kramer E., Itzkowitz E., Wei M., *Ceram. Int.* 40 (2014) 13471.
134. Mahabole M. P., Mene R. U., Khairnar R. S., *Adv. Mat. Lett.*, 4(1) (2013) 46.
135. Cornell R. M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 171(2) (1993) 483.
136. Ciobanu C.S., Iconaru S.L., Chifiriuc M.C., Costescu A., Coustumer P. L., Predoi D., *BioMed Research Inter.*, Article ID 916218 (2013) 10.
137. Jadalannagari S., Deshmukh K., Ramanan S.T., Kowshik M., *Appl Nanosci* 4 (2014) 133
138. Honda M., Kawanobe Y., Ishii K., Konishi T., Mizumoto M., Kanzawa N., Matsumoto M., Aizawa M., *Mater. Sci. Eng. C*, 33 (2013) 5008.
139. Mocanu A., Furtos G., Rapuntean S., Horovitz O., Flore Ch., Garbo C., Danisteanu A., Rapuntean G., Prejmerean K., Tomoaia-Cotisel M., *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 225.
140. Li Y., Zhou H., Zhu G., Shao Ch., Pan H., Xu X., Tang R., *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 379.
141. Stumm W., *Chemistry of the Solid-Water Interface*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1992.
142. Płaziński W., Rudziński W., *Langmuir* 24 (2008) 5393.
143. Elkady M. F., Mahmoud M. M., Abd-El-Rahman H. M., *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1118.
144. Wang X., Min B. G., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 43 (2007) 99.
145. Huang Y., Wang H., Gong S., *J Radioanal Nucl Chem* 292 (2012) 545.

146. Ho Y.S., McKay G., Process. Biochem. 34 (1999) 451.
147. Madhavi S., Ferraris C., White T.J., J. Solid State Chem., 178 (2005) 2838.
148. Hong H.J., Ryu J., Park I.S., Ryu T., Chung K.S., Kim B.G., J. Environ. Manage 165(2016) 263.
149. Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P., Environ. Sci. Technol. 36(9) (2002) 2067.
150. Crini G., Bioresource Technol. 97 (2006) 1061.
151. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Water Res 35 (2001) 613.
152. Pang C., Liu Y., Cao X., Hua R., Wang C., Li Ch. J Radioanal. Nucl. Ch. 286 (2010) 185.
153. Ho Y.S., McKay G., Process Biochem. 34 (1999) 451.

## 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Osiągnięcia naukowo-badawcze *nieobjęte* monotematycznym cyklem publikacji, który stanowi podstawę niniejszego postępowania habilitacyjnego, zostały skrótowo przedstawione poniżej. Osiągnięcia te podzieliłam na:

- ✓ badania prowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (publikacje **a1 – a4** przedstawione w Załączniku 3a) oraz
- ✓ badania prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora bez cyklu habilitacyjnego (publikacje **b1 – b45** zebrane w Załączniku 3a).

### **6.1. PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA NAUK CHEMICZNYCH (1996-2005)**

W 1991 roku zakończyłam naukę w II Liceum Ogólnokształcącym w Białej Podlaskiej i rozpoczęłam studia na *Wydziale Chemii* na kierunku *Chemia* Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Podczas studiów należałam do Studenckiego Koła Naukowego Chemików UMCS (1992-1996) Wynikiem mojej kilkuletniej pracy w kole naukowy były wystąpienia posterowe (5) i (1) ustne, zaprezentowane na konferencjach studenckich, organizowanych głównie pod egidą Akademickiego Stowarzyszenia Studentów Chemii (ASSCh) przez studentów kół naukowych z uczelni całej Polski, w których uczestniczyłam za zgodą i dzięki wsparciu finansowemu Władz Wydziału Chemii UMCS. W latach 1992-1996 uczestniczyłam aktywnie w następujących konferencjach studenckich *I Ogólnopolska Jesienna Szkoła Chemii*, Jugowice, 11-15.11.1994; *II Ogólnopolska Wiosenna Szkoła Chemii*, Nałęczów, 28.04-3.05.1995 – której byłam organizatorem; *III Ogólnopolska Jesienna Szkoła Chemii*, Złoty Las, 6-10.12.1995; *IV Ogólnopolska Wiosenna Szkoła Chemii*, Krasnobród, 24-

28.04.1996; *V Ogólnopolska Jesienna Szkoła Chemii*, Murzasichle, 23-27.10.1996. W 1996 roku ukończyłam studia obroną pracy magisterskiej pt.: *Badania nad zastosowaniem polimerowych sorbentów estrów metakrylowych i diwinylobenzenu w analizie związków organicznych w powietrzu*, którą wykonałam pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Gawdzik (Zakład Chemii Polimerów, UMCS).

1 października 1996 roku podjęłam pracę w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów, na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Zostałam zatrudniona, jako pracownik naukowo-dydaktyczny na stanowisku asystenta w Zespole **Prof. dr hab. J. Szczypy** W roku 1999, Pan Profesor zmarł i zaczęłam prace pod kierownictwem **Prof. dr hab. Władysława Janusza**, w 2005 roku obroniłam pracę doktorską pt.: *Badania struktury podwójnej warstwy elektrycznej (p.w.e.) na granicy faz wybrane tlenki mieszane/wodne roztwory elektrolitu* i zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta, na którym pracuję do dnia dzisiejszego.

W związku z tym, że pracę magisterską wykonywałam w zakładzie o innej tematyce badawczej na początku mojej pracy zapoznałam się ze specyfiką badań w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów szczególnie z technikami pomiarowymi stosowanymi w pracy z izotopami promieniotwórczymi. Problemy, którymi się zajmowałam dotyczyły badań fizykochemii powierzchni zarówno tlenków pojedynczych ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) jak i mieszanych tlenków ( $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ), zarówno ich syntezy jak i właściwości elektrochemicznych granicy faz ciało stałe/roztwór. Celem mojej rozprawy doktorskiej jak i z nią związanych publikacji było zbadanie parametrów charakteryzujących p.w.e. na granicy faz tlenki mieszane//wodny roztwór elektrolitu. Przeprowadzanie kompleksowych badań właściwości granicy faz tlenki mieszane/roztwór elektrolitu w szerokim zakresie stężeń z uwzględnieniem wpływu siły jonowej elektrolitu na mechanizm powstawania ładunku powierzchniowego i budowy p.w.e.. Uzyskane dane doświadczalne zostały użyte do ilościowego opisu podwójnej warstwy elektrycznej z zastosowaniem odpowiedniego modelu. Badania doświadczalne, mające na celu uzyskanie wiarygodnych wyników dotyczących struktury podwójnej warstwy elektrycznej w układzie tlenki mieszane//wodne roztwory elektrolitu, prowadzone były przy użyciu standardowych i sprawdzonych metod doświadczalnych tj. miareczkowania potencjometrycznego suspensji, pomiarów adsorpcji jonów metodą radioizotopową i pomiarów potencjału  $\zeta$  metodą elektroforetyczną. Charakterystyka właściwości powierzchniowych granicy faz ciało stałe/roztwór elektrolitu prócz aspektu teoretycznego, dotyczącego wyznaczenia stałych reakcji jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksyloowych, ma również aspekt praktyczny, który pozwala określić warunki stabilności dyspersji w badanym układzie.

Owozem tych prac są 4 prace oznaczone **a1, a2, a3, a4** oraz **6 posterów** na konferencjach międzynarodowych i polskich.

## **6.2. PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA NAUK CHEMICZNYCH (OD ROKU 2005)**

Szeroka współpraca Prof. dr hab. Władysława Janusza z wieloma naukowcami z **Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie (Prof. V.M. Gun'ko, Prof. V.V. Turov, Prof. V.A. Tertykh, Dr O.Goncharuk, Dr Y. Bolbukh, Dr S.Khalameida, Dr V.V. Sydorchuk)** i wieloma innymi ośrodkami naukowymi w Polsce, jak i na Wydziale Chemii UMCS, w której brałam udział, zaowocowała wieloma publikacjami zawierającymi szereg nowych informacji o właściwościach powierzchniowych, adsorpcyjnych, morfologii i strukturze podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz ciało stałe/roztwór.

Owozem tej współpracy są **45** prace w tym **6** rozdziałów w monografiach, zaznaczone **b1–b45** oraz **32 prezentacje ustne i 109 posterów**, na konferencjach polskich i międzynarodowych.

Wspólnie z naukowcami z **Narodowej Akademii Nauk Ukrainy z Kijowa** oraz grupą badawczą **Prof. dr. hab. Romana Lebody i Dr hab. Jadwigi Skubiszewskiej – Zięby z Zakładu Metod Chromatograficznych UMCS w Lublinie**, opublikowaliśmy szereg prac.

Jedną z prac, która napisaliśmy w tym zespole badawczym była **b1** adsorpcja jonów metali ciężkich tj.: Ni(II), Pb(II) i Cd(II) na granicy faz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/roztwór elektrolitu. Określono w niej wpływ stężenia jonowego, pH i stężenia elektrolitu na ten proces. Określono parametry krawędzi adsorpcji pH<sub>50%</sub> i ΔpH<sub>10%-90%</sub> dla różnych stężeń stosując model TLM. Pomiary te uzupełniono pomiarami miareczkowania potencjometrycznego i potencjału dzeta. Zaobserwowano punkt CR2 dla badanych układów o stężeniu 0,001 mol/dm<sup>3</sup> jonów Ni(II), Pb(II) i Cd(II).

Kolejna praca dotyczyła **b2** syntezy i właściwości kompozytów syntetyzowanych przez osadzanie TiO<sub>2</sub> domieszkowanych SnO<sub>2</sub> lub NiO<sub>2</sub> na nanosilice A-300. Określono w niej wpływ charakteru i stężenia środka domieszkującego na skład fazy kompozytów i ich własności fizykochemicznych. Właściwości otrzymanych kompozytów badano za pomocą analizy XRD, adsorpcji azotu, miareczkowania potencjometrycznego i spektroskopii korelacji fotonów.

Tematem publikacji **b3** była analiza właściwości kompozytów składających się z: tlenku tytanu i krzemionki zawierających tlenek cyny(IV), jako domieszkę w różnych stężeniach. Tlenki otrzymano w wyniku procesu hydrolizy i osadzania TiO<sub>2</sub> i SnO<sub>2</sub> na silnie dyspergowanej

krzemionce. Połowę każdej otrzymanej próbki kalcynowano w temperaturze 600°C. Wartości głównych parametrów powierzchni obliczono na podstawie izotermy azotu adsorpcji i desorpcji, pokazano również zdjęcia z mikroskopii sił atomowych (AFM) wskazujące na tworzenie się różnych agregatów w małych, średnich i dużych stężeniach domieszki.

Następna publikacja **b4** dotyczyła wpływu kationów metali mających różne wartościowości  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  w różnych stężeniach (0,001-0,1 mol/dm<sup>3</sup>) na właściwości nanokrzemionki (0,5% wag. i 5% wag.) w wodnych ośrodkach. Stwierdzono, że potencjał dzeta i rozkład rozmiaru cząstek w odniesieniu do objętości cząstek nanokrzemionki silnie zależą od zawartości krzemionki, stężenia i wartościowości kationów rozpuszczonych soli. Wzrost zawartości kationu może spowodować zmianę ładunku potencjału dzeta.

W publikacji **b5** badaliśmy właściwości powierzchniowe i elektrochemiczne szeregu kompozytów typu:  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  otrzymanych metodą moką.

Następna publikacja **b6** w tym zespole badawczym dotyczyła struktury podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenki metali z białkami/roztwór elektrolitu NaCl. Przeprowadziliśmy badania nad osadzaniem (adsorpcją) białek (albumina surowicy bydła, BSA) na tlenkach o różnych wartościach pH (2,5, 4,8 i 7). Próbki tlenku były typu  $\text{SiO}_2/\text{BSA}$ , ST20 ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )/BSA i SA1 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )/BSA. Stwierdzono, że adsorpcja białka typu BSA na powierzchni badanych tlenków zmienia charakter grup funkcyjnych odpowiedzialnych za tworzenie ładunku na granicy faz adsorbent/roztwór elektrolitu, powodując ostatecznie przesunięcie punktu izoelektrycznego w kierunku wyższych wartości pH.

Ukazały się także dwie publikacje i rozdział we współpracy z **Prof. Jonathanem P. Blitzem z Eastern Illinois Uniwersytetu w Charleston w USA**. W roku 2006 ukazała się książka Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science wydawnictwa Springer gdzie byłam współautorką wraz z naukowcami z Narodowej Akademii Nauk Ukrainy jednego z rozdziału **b7** dotyczącego wpływu charakteru powierzchni wysoko rozproszonych tlenków na adsorpcję ciężkich jonów metali. Następna publikacja **b8** dotyczyła powiązania pomiędzy strukturą powierzchni a własnościami mieszanych tlenków pirogenicnych. Publikacja z 2014 **b9** opisywała międzyfazowe zjawiska na powierzchni częściowo sililowanej nanokrzemionki. Praca dotyczyła głównie wpływu częściowo sililowanej nanokrzemionki na oddziaływania międzyfazowe adsorbowanej wody i gazów lekkich, wpływu ograniczonej przestrzeni i hydrofobizacji na temperaturę wiązania wody i zamarzania.

Poza intensywnymi badaniami, brałam również udział w realizacji innych tematów badawczych z pracownikami Instytutu Sorpcji i Problemów Endoekologii i Wody **Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie Prof. Zazhigalov V., Dr S.Khalameidą, Dr V.V.**



**Sydorchukiem** wraz z nimi zajęłam się problemami fizyko-chemicznymi dotyczącymi fosforanów metali i tlenków wynikiem, czego są następujące prace: **b10**, w której zbadano wybrane właściwości zmielonych fosforanów wanadu domieszkowanych Bi, Zr, Mo. Zmielone próbki zbadano za pomocą XRD, DTA-TG, FTIR, adsorpcji azotu, pomiarów elektrokinetycznych; **b11** publikacja pokazała wpływ obróbki mechanochemicznej na strukturę i pewne właściwości tlenków mieszanych wanadu i molibdenu. Zbadano aktywność mechanochemiczną poszczególnych tlenków  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  i mieszanego tlenku wanadu-molibdenu w różnych mediach (powietrze, woda, etanol). Badania prowadzono przy użyciu metod: proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej, desorpcji i adsorpcji azotu, analizy termogravimetrycznej i chemicznej, spektroskopii FTIR i spektroskopii ramanowskiej oraz skaningową mikroskopię elektronową. Kolejna praca **b12** dotyczyła właściwości elektrokinetycznych i adsorpcyjnych różnych ditlenków tytanu na granicy faz tlenek tytanu/roztwór elektrolitu. Sześć próbek tlenków tytanu o różnych składach fazowych i powierzchniach scharakteryzowano metodami: XRD, spektroskopii Ramana, FTIR, adsorpcji i desorpcji azotu, wykonano również pomiary elektrokinetyczne i adsorpcji jonów Zn(II). Określono wpływ obecności jonów Zn(II) na strukturę podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenki tytanu/elektrolit. Poza wyżej wymienionymi publikacjami we współpracy z naukowcami z **Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie** powstały również publikacje, które nie mają *impact faktora*, ale są opublikowane w zagranicznych czasopismach: **b13, b14, b14, b16, b17, b18**.

Współpracowałam również z Panią **Prof. dr hab. A. Ślósarczyk** z AGH autorytetem w polskim środowisku naukowym, dotyczącym hydroksyapatyt konsekwencją tej współpracy była nasza wspólna publikacja dotycząca badań nad właściwościami fosforanów wapnia metodami: FT-IR/PAS, miareczkowania potencjometrycznego i pomiarów elektroforetycznych **b19** (praca cytowana w autoreferacie, ale niewzięta bezpośrednio do cyklu).

Prowadziłam też współpracę naukową z grupami badawczymi Pani **Prof. dr hab. Jana Hupki** z Politechniki Gdańskiej i **Prof. dr hab. Adrianny Zaleskiej--Medyńska** z Uniwersytetu Gdańskiego w wyniku tej współpracy ukazały się 2 prace wysoko cytowane **b20** (IC=113) i **b21** (IC=83). Pierwsza z nich dotyczyła wpływu temperatury kalcynowania i właściwości powierzchniowych na szereg fotokatalizatorów  $TiO_2$ . Druga praca dotyczyła otrzymywania nanocząstek srebra o kontrolowanym ich rozmiarze.

Poza intensywnymi badaniami tlenków, brałam również udział w realizacji innych tematów badawczych w ramach współpracy z grupą Pana **Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego** i Pani **Dr hab. Doroty Kołodyńskiej prof. UMCS** (Zakład Chemii

Nieorganicznej) w ramach tej współpracy ukazały się 2 publikacje **b22** i **b23**. Publikacja **b22** dotyczyła wpływu adsorpcji jonów Pb(II) i Cd(II) w obecności EDTA na charakterystykę podwójnych warstw elektrycznych na granicy faz wymiennicz jonowy/elektrolit NaCl. Kolejny artykuł **b23** dotyczył zastosowania Pyrolox™ zawierającego nano-tlenki manganu do usuwania jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) oraz jonów U(VI).

Innym zakresem badań, w których uczestniczyłam były wpływ wartości potencjału dzeta na zachowanie bakterii podczas procesu separacji elektroforetycznej **b24**. Wykonana wspólnie z grupą badawczą Pana **Prof. dr hab. Bogdana Buszewskiego z UMK w Toruniu**, praca ta jest bardzo dobrze cytowana IC=49.

Przeprowadziłam też wspólne badania z grupą badawczą Pana **Prof. dr hab. Andrzeja Dąbrowskiego i Dr Mariuszem Barczakiem z Zakładu Chemii Teoretycznej UMCS**. Pierwszym rezultatem naszej pracy była publikacja na temat sfunkcjonalizowanych organicznie krzemionek typu SBA-15 wykorzystywanych, jako sorbenty jonów cynku(II) **b25**. Następnie powstały prace, w których udział brała też **Mgr Karolina Gdula**, której promotorem pracy doktorskiej jest Pan prof. dr. hab. A. Dąbrowski ja zaś **promotorem pomocniczym** (pt.„**Polisiloksany o właściwościach magnetycznych: synteza, charakterystyka i zastosowania w procesie adsorpcji**, na dzień dzisiejszy praca doktorska otrzymała już 2 pozytywne recenzje). Publikacje te dotyczyły: **b26** syntezy, charakterystyki powierzchni i właściwości elektrokinetycznych koloidalnych nanocząstek krzemionki z rdzeniem magnetycznym; **b27** - tlenków żelaza i nanokompozytów ich z tlenkiem krzemu, jako biokompatybilnych układów do zastosowań biomedycznych; **b28** - cząstek krzemionki sfunkcjonalizowanych grupą aminową z rdzeniem magnetycznym, jako adsorbentów jonów Ag(I). Kolejna publikacja to **b29** **dotyczyła** syntezy i zastosowania tiolowych mezoporowatych krzemionek do sorpcji, wstępnego zateżenia i oznaczania platyny.

Ponadto, wspólnie z pracownikami **Uniwersytetu Medycznego w Lublinie z grupy** Pana **Prof. dr hab. Tadeusza Dzido** napisaliśmy dwie publikacje związane z chromatografią: pierwsza na temat wpływu dodania odczynnika pary jonowej do fazy ruchomej na prędkość przepływu elektroosmotycznego w elektrochromatografii planarnej **b30** druga zaś to dotyczyła wpływu typu modyfikatora i jego stężenia na przepływ elektroosmotyczny fazy ruchomej w elektrochromatografii ciśnieniowej planarnej **b31**.

Prowadziłam również współpracę naukową z **Politechniką Warszawską** z grupą badawczą **Prof. dr hab. M. Szafrana** nasza wspólna publikacja dotyczyła adsorpcji fruktozy na nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **b32**.

Nawiązałam współpracę z Panem **Dr inż. Krzysztofem Kasprzykiem z Politechniki Wrocławskiej** w wyniku, czego powstała praca dotycząca zastosowania popiołów lotnych do oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń metalicznych **b33**.

Bardzo owocną współpracę nawiązałam również z grupą badawczą **Dr hab. P. Oleszczuka prof. UMCS (Zakład Chemii Środowiskowej)** wynikiem tej współpracy są 4 publikacje **b34, b35, b36, b37**. Celem pracy **b34** było oszacowanie wpływu środków powierzchniowo czynnych na toksyczność nanocząstek ZnO, TiO<sub>2</sub> i Ni w stosunku do *Daphnia magna*. W przypadku nano-ZnO największa redukcja toksyczności była spowodowana przez CTAB, podczas gdy dla nano-TiO<sub>2</sub> obserwowano największy spadek toksyczności po dodaniu TX100. W przypadku nano-Ni wpływ środka powierzchniowo czynnego zależał od jego stężenia. Najprawdopodobniej ograniczenie toksyczności ENP w obecności środków powierzchniowo czynnych było związane z tworzeniem agregatów ENP, które hamowały dostępność ENP dla *D. magna*. Publikacja **b35, której** celem była ocena toksyczności nanocząstek ZnO i Ni oraz ich odpowiedników masowych w osadach dennych o różnych właściwościach zbieranych z Wisły, w Polsce. Badanie dostarczyły nowych i ważnych informacji na temat wpływu ekotoksykologicznego nanocząstek ZnO i Ni w różnych osadach i w różnych warunkach środowiskowych, które mogą być użyteczne przy ocenie ryzyka tej nowej grupy zanieczyszczeń. Kolejna praca **b36**, była we współpracy z **Prof. Ok, Y.S z Kangwon National University, Chuncheon w Korei Południowej** dotyczyła określenia właściwości fizykochemicznych nanocząstek biocharakterystycznych (biochar-NP). Wyniki tego badania wskazują, że właściwości biochar-NP różnią się od właściwości ich makro-odpowiedników. Zaobserwowano różnice w pH, zdolności wymiany kationów, zawartości poszczególnych pierwiastków, a także aromatyczności/polaryzacji nie tylko w oparciu o typ biocharów, ale także regularności różnic między ich makro- i nano-formami. Nano-biocharwy miały większą powierzchnię i mniejsze rozmiary porów niż odpowiadające im makro-biocharie i charakteryzowały się wyższym ujemnym potencjałem zeta i większą różnorodnością form krystalicznych niż makro-biochar. Ponadto, nano-biochar miał znacznie niższe zawartości: C, H i N w porównaniu do makro-odpowiedników. Badania przedstawione w publikacji **b37** miały na celu ocenę toksyczności połączonych binarnych mieszanin nanocząsteczek. W badaniu skoncentrowano się na ocenie mieszanin nanocząsteczek, uważanych za toksyczne (nano-ZnO + nano-CuO) i nano-ZnO/nano-CuO z tymi, które są nieznacznie toksyczne lub nietoksyczne NP (nano-TiO<sub>2</sub>/nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Toksyczność dwuskładnikowych mieszanin okazała się porównywalna do toksyczności poszczególnych mieszanek NP (suma efektów wywołanych przez poszczególne typy NP zawierających odpowiednie mieszaniny).

Ocena toksyczności opierała się na dwóch parametrach: kiełkowania nasion i hamowania wzrostu korzeni w odniesieniu do czterech gatunków roślin: *Lepidium sativum*, *Linum utisassimum*, *Cucumis sativus* i *Triticum aestivum*. Badania wykazały, że podwójne mieszaniny nanocząsteczek są znacznie mniej toksyczne w porównaniu do poszczególnych mieszanin, niezależnie od ich składników. Poziomy toksyczności połączonych i indywidualnych mieszanin mogą być określone przez niższe całkowite stężenie metali Zn i Cu oraz większą agregację cząstek w połączonych mieszaninach niż w pojedynczych mieszaninach.

Współpracowałam również z grupą badawczą **Prof. dr hab. J. Parusa z Narodowego Centrum Badań Jądrowych, Ośrodek Radioizotopów POLATOM** w ramach wspólnego projektu dotyczącego radiofarmacetyków, którego byłam jednym z wykonawców. W ramach tej współpracy powstała publikacja **b38** i 2 rozdziały w monografiach **b39, b40**. **Publikacja b38** dotyczyła siarczku renu ze względu na jego zastosowanie w medycynie i przemyśle, badania koncentrowały się na właściwościach syntetycznego i handlowego siarczku renu. Związek ten otrzymywałam z nadrenianu potasu i tiosiarczanu sodu w kwaśnym środowisku. Następnym etapem było usuwanie siarki poprzez jego rozpuszczenie w eterze. Otrzymany siarczek renu był stabilizowany przez Povidone K-25, aby uzyskać siarczek renu, o wielkości ziaren 0,5-4  $\mu\text{m}$ . Ekstrapolowana wartość  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  dla zsyntetyzowanego siarczku renu wynosi 2,3, natomiast dla próbek komercyjnych wartość ta jest niższa niż 2. Dla próbki syntetycznej stwierdzono zależność potencjału dzeta od stężenia elektrolitu nośnika. Jest większy niż w próbce handlowej, prawdopodobnie w wyniku utleniania powierzchni podczas syntezy lub oczyszczania. Publikacje **b39 i b40** dotyczyły też radiofarmacetyków ich otrzymywania i właściwości w układach koloidalnych odpowiednio cytrynianu itru i cytrynianu erbu.

W 2008 roku powstała moja pierwsza praca **b41** dotycząca hydroksyapatytu, cytowana w autoreferacie, ale niezaliczona do cyklu habilitacyjnego dotyczyła wstępnych badań nad strukturą podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz hydroksyapatyt/roztwór elektrolitu.

Po uzyskaniu stopnia doktora nadal kontynuowałam badania nad preparatyką i badaniami struktury podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenki proste lub mieszane/roztwór elektrolitu, w wyniku tego powstało szereg prac, oprócz prac związanych z moim cyklem habilitacyjnym i współpracą naukową. W pracy **b42** określono wpływ pH, siły jonowej elektrolitu w obecności jonów niklu na granicy faz  $\text{FeTiO}_3/\text{NaCl}$ . Wyznaczono następujące parametry charakteryzujące p.w.e.: potencjał dzeta, gęstość ładunku powierzchniowego, gęstość adsorpcji oraz parametry krawędzi adsorpcji:  $\text{pH}_{50\%}$  i  $\Delta\text{pH}_{10-90\%}$ . Na podstawie zmian ładunku powierzchniowego w skali obliczono stałe teoretyczne na granicy faz ilmenit/roztwór

elektrolitu. Ukazały się również dwie prace **b43 i b44** dotyczący adsorpcji jonów niklu na granicy faz pseudobrukitego/roztwór elektrolitu i  $ZrSiO_4/NaCl$  **b44**. Kontynuując prace nad właściwościami powierzchniowymi tlenków byłam współautorką pracy **b45** na temat adsorpcji jonów  $Ca(II)$  i  $Fe(III)$  na granicy faz  $SnO_2$ /roztwór elektrolitu.

Brałam udział w 44 konferencjach międzynarodowych i 24 krajowych (6 w ramach sieci naukowej SURUZ), na których miałam **32 wystąpienia ustne** (3 wykłady na zaproszenie) **oraz 109 posterów**.

Odbyłam 7 staży naukowych (6 zagranicznych, jeden krajowy): pięć jednomiesięcznych w latach 2009, 2010, 2011, 2012 i 2014, zagranicznych w Instytucie Chemii Powierzchni im. O.O. Chuiko Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie i jeden w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych (ZIBJ) w Dubnej w Rosji. Staż krajowy odbyłam w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Brałam również udział w projektach polskich i międzynarodowych:

- 1) 7 Ramowy Program Unii Europejskiej. Projekt Akcji Marii Curie (People), Międzynarodowa Wymiana Personelu Naukowego (IRSES) 2009-2013, Akronim COMPOSITUM, Nr 230790 (wykonawca)
- 2) 7 Ramowy Program Unii Europejskiej. Projekt Akcji Marii Curie (People), Międzynarodowa Wymiana Personelu Naukowego (IRSES) 2009-2013, Akronim NanoBioMat, Nr 612484
- 3) Grant PL-Warszawa N205009 31/0353 uczestniczyłam jako wykonawca realizując temat badań „Adsorpcja fruktozy na granicy faz tlenek glinu/roztwór elektrolitu”.
- 4) Badania przy współpracy z Polatomem w ramach międzynarodowego niewspółfinansowanego projektu badawczego pt.: „Nowe radiofarmaceutyki  $^{188}Re$  i  $^{90}Y$  do radioterapii wewnętrznej”.

Na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym i krajowym znajdujące się w bazie JCR i nie tylko wykonałam 23 recenzje publikacji dotyczących fosforanów metali, nanomateriałów, kompozytów oraz właściwości adsorpcyjnych lub elektrokinetycznych. Były to następujące czasopisma: Separation Science and Technology (1), Journal of King Saud University (Science) (1), Adsorption (1), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry(6), Environment Protection Engineering (1), Nanoscale Research Letters (1), Adsorption Science and Technology (2); International Journal of Plant Biology (1); Journal of Earth & Environmental Sciences (1), The Scientific Journal of Forest Research (1), Chemosphere (1),

Journal of Thermoplastic Composite Materials (1), French-Ukrainian Journal of Chemistry (1), Wydawnictwo Młodzi Naukowcy (3), oraz monografii pt. "Fizyczne, chemiczne i biologiczne aspekty nauki 2016 (1).

Od 2005-2007 roku należałam również do międzynarodowego programu SURUZ (Surfaktanty i Układy Zdyspergowane w Teorii i Praktyce) zajmującego się szeroko pojętymi układami zdyspergowanymi, gdzie prezentowałam wyniki przez mnie osiągnięte na licznych konferencjach.

Obecnie cały mój dorobek naukowy składa się z 64 oryginalnych publikacji, w większości wydrukowanych w czasopismach zagranicznych (w bazie Scopus dostępnych jest **51** publikacji) oraz **121** wystąpień prezentowanych w formie posterów i **32** w formie ustnej na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych (Zał. 3a).

Mój całkowity dorobek publikacyjny to **64** prace naukowe:

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

**76,715**

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), **IF<sub>5lat</sub>**

**92,665**

Liczba cytowań (bez autocytowań) publikacji według bazy Scopus:

**423 (379)**

według bazy WoS

**385 (343)**

Indeks Hirscha według bazy Scopus :

**9**

Indeks Hirscha według bazy WoS

**8**

Udział w konferencjach:

**32** w formie ustnej

**121** postery

25.09.2017 Lublin, Ewa Skwarek