

Dr Agnieszka Gładysz-Płaska
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Załącznik 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania
habilitacyjnego

AUTOREFERAT
w języku polskim

Lublin 2018

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: Agnieszka Gładysz-Płaska

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

1996 r. – licencjat: ochrona środowiska

Tytuł pracy: „*Badanie obecności izotopów gamma – promieniotwórczych w osadach dennych rzeki Bystrzycy*”

Promotor pracy licencjackiej: prof. dr hab. Stanisław Chibowski

Wydział Chemii i Wydział Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

1998 r. – magister: ochrona środowiska

Tytuł pracy: „*Badanie współczynników transferu izotopów promieniotwórczych w układzie gleba – roślina – zwierzę*”

Promotor pracy magisterskiej: prof. dr hab. Stanisław Chibowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

2000 r. – magister: chemia

Tytuł pracy: „*Porównanie właściwości adsorpcyjnych klinoptilolitu i zeolitu AD10N w stosunku do jonów neodymu*”

Promotor pracy magisterskiej: prof. dr hab. Marek Majdan

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

2006 r. – doktor nauk chemicznych

Tytuł pracy: „*Opis adsorpcji lantanowców na zeolitach A, Y i mordenicie*”

Promotor pracy doktorskiej: prof. dr hab. Marek Majdan

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

01.01.1999 – 11.02.2007 – stanowisko: asystent

Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,

12.02.2007 – obecnie – stanowisko: adiunkt

Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

4. Pobyty w innych ośrodkach, wyjazdy i staże

- a) 21.07.2013 – 30.08.2013: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
- b) 03.12.2012 – 07.12.2012: Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
- c) 17.06.2012 – 23.06.2012: Afyon Kocatepe University, Turcja
- d) 26.02.2001 – 4.03.2001: University of Turin, Włochy

5. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 poz. 1311.):

- a) tytuł osiągnięcia naukowego,

Sorpcja wybranych substancji organicznych i nieorganicznych na krzemionce oraz materiałach naturalnych ze szczególnym uwzględnieniem krzemianów

- b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem [H1 – H11] i uszeregowane chronologicznie zgodnie z rokiem publikacji. Komentarz do publikacji przedstawiony w Autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia otrzymanych wyników, ale stanowi jedynie podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej.

[H1] Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Metody usuwania jonów Cr(VI) i Cr(III) z roztworów wodnych z wykorzystaniem naturalnych sorbentów”, *Przemysł Chemiczny* 89(8) (2010) 1053–1060.

(CI = 1; IF₂₀₁₀ = 0,27; IF_{5 lat} = 0,345)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Mój udział szacuję na 90%.

[H2] Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Dariusz Sternik, Stanisław Pikus, Emil Zięba, Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101 (2010) 775–778.

(CI = 9; IF₂₀₁₀ = 1,752; IF_{5 lat} = 1,917)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Przeprowadziłam badania sorpcji, opracowałam otrzymane wyniki. Mój udział szacuję na 80%.

- [H3] Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Stanisław Pikus, Dariusz Sternik, Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA, *Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 140–150.

(CI = 51; IF₂₀₁₂ = 3,85; IF_{5 lat} = 6,496)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Przeprowadziłam badania sorpcji, opracowałam otrzymane wyniki. Mój udział szacuję na 80%.

- [H4] Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Ewelina Grabias, Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301/1 (2014) 33–40.

(CI = 5; IF₂₀₁₄ = 1,034; IF_{5 lat} = 1,123)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Brałam udział w przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 90%.

- [H5] Agnieszka Gładysz-Płaska, Agata Oszczak, Leon Fuks, Marek Majdan, New effective method for removal of the trivalent Am-241 ions from the drinking water, *Polish Journal of Environmental Studies* 25/6 (2016) 1–10.

(CI = 1; IF₂₀₁₆ = 0,793; IF_{5 lat} = 1,144)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Brałam udział w przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 60%.

- [H6] Tetyana M. Budnyak, Alexander V. Strizhak, Agnieszka Gładysz-Płaska, Dariusz Sternik, Igor V. Komarov, Dorota Kołodyńska, Marek Majdan, Valentin A. Tertykh, Silica with immobilized phosphinic acid-derivative for uranium extraction, *Journal of Hazardous Materials* 314 (2016) 326–340.

(CI = 22; IF₂₀₁₆ = 6,065; IF_{5 lat} = 6,513)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu, przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 30%.

- [H7] Agnieszka Gładysz-Płaska, Agnieszka Lipke, Bogdan Tarasiuk, Magdalena Makarska-Białokoz, Marek Majdan, Naphthalene sorption on red clay and halloysite modified by quaternary ammonium salts, *Adsorption Science and Technology* 35/5–6 (2017) 464–472.

(CI = 0; IF₂₀₁₇ = 0,609; IF_{5 lat} = 0,82)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu, przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 70%.

[H8] Agnieszka Gładysz-Płaska, Application of modified clay for removal of phenol and phosphate(V) ions from aqueous solutions, *Adsorption Science and Technology* 35/7–8 (2017) 692–699.

(CI = 1; IF₂₀₁₇ = 0,609; IF_{5 lat} = 0,82)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na stworzeniu koncepcji pracy, zredagowaniu artykułu, korespondencji z redakcją czasopisma, przeprowadzeniu badań sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 100%.

[H9] Agnieszka Gładysz-Płaska, Agnieszka Lipke, Dariusz Sternik, Mariusz Trytek, Marek Majdan, Spectroscopic, thermal and equilibrium characterization of U(VI) ions sorption on inulin in the presence of phosphates, *Journal of Molecular Structure* 1166 (2018) 169–182.

(CI = 0; IF₂₀₁₇ = 2,011; IF_{5 lat} = 1,784)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu, przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 70%.

[H10] Agnieszka Gładysz-Płaska, Marek Majdan, Bogdan Tarasiuk, Dariusz Sternik, Ewelina Grabias, The use of halloysite functionalized with isothiuronium salts as an organic/inorganic hybrid adsorbent for uranium(VI) ions removal, *Journal of Hazardous Materials* 354 (2018) 133–144.

(CI = 0; IF₂₀₁₇ = 6,434; IF_{5 lat} = 6,513)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu i korespondencji z redakcją czasopisma. Przeprowadziłam badania dotyczące otrzymania modyfikowanego haloizytu oraz sorpcji. Brałam udział w opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 70%.

[H11] Tetyana M. Budnyak, Agnieszka Gładysz-Płaska, Alexander V. Strizhak, Dariusz Sternik, Igor V. Komarov, Marek Majdan, Valentin A. Tertykh, Imidazole-2-yl-phosphonic acid derivative grafted onto mesoporous silica surface as a novel highly effective sorbent for uranium(VI) ions extraction, *ACS Applied Materials and Interfaces* 10/7 (2018) 6681–6693.

(CI = 0; IF₂₀₁₇ = 8,097; IF_{5 lat} = 8,284)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na uczestnictwie w stworzeniu koncepcji pracy, współredagowaniu artykułu. Brałam udział w przeprowadzeniu części badań dotyczących sorpcji oraz opracowaniu i dyskusji otrzymanych wyników. Mój udział szacuję na 40%.

Sumaryczny *impact factor* (IF) jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports (JRC) wynosi: **31,524** (zgodnie z rokiem opublikowania) oraz IF_{5 lat} = **35,759** (ostatnie 5 lat).

Liczba cytowań (CI) jednotematycznego cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według bazy Web of Science (WoS): **90**.

Przedstawione prace są owocem współpracy ze specjalistami reprezentującymi różne metody i techniki badawcze z dziedziny chemii. W większości prac byłam autorem korespondencyjnym oraz osobą odpowiedzialną za koncepcję pracy i realizację części dotyczącej badań sorpcji.

6. Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

6.1. Cel pracy

Zagadnienia związane z ochroną środowiska są tematem bardzo ważnym i wciąż aktualnym, z uwagi na stale rozwijający się przemysł i technologie, które wprowadzają do środowiska przyrodniczego różne toksyczne substancje. Problemem jest nie tylko ograniczenie emisji tych substancji, ale także ich usuwanie ze ścieków bądź wód pitnych, czy też naturalnych wód powierzchniowych. Wśród wielu metod i technik stosowanych w eliminacji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego wymienić należy: adsorpcję, wymianę jonową, filtrację membranową, ekstrakcję i redukcję biologiczną. Jedną z bardziej popularnych metod jest adsorpcja na materiałach naturalnych, co czyni tę metodę dość atrakcyjną z uwagi na fakt stosunkowo niskich kosztów. Do naturalnych sorbentów cieszących się ogromnym zainteresowaniem badaczy należą krzemiany, zeolity, materiały odpadowe (skórki pomarańczy, słoma, liście i inne) oraz biosorbenty (algi, grzyby lub sorbenty zawierające odpowiednie szczepy bakterii).

Moje zainteresowania naukowe i badania można podzielić na dwie główne linie tematyczne, pierwszą są materiały sorpcyjne pochodzenia naturalnego ze szczególnym uwzględnieniem krzemianów, w tym minerału kaolinitowo-illitowego nazywanego gliną czerwoną. Kolejny nurt moich badań, który rozwinął się w ostatnim czasie i był wynikiem nawiązania współpracy z dr Bogdanem Tarasiukiem oraz grupą badawczą prof. Valentina Tertykha z Ukrainy wiązał się z otrzymywaniem hybrydowych nieorganiczno – organicznych sorbentów na bazie krzemianów lub krzemionki poddanych modyfikacji za pomocą syntetyzowanych przez tych badaczy soli organicznych.

W pracach włączonych do cyklu habilitacyjnego zaproponowałam kilka metod mających na celu zwiększenie pojemności sorpcyjnej i polepszenie właściwości powierzchni nieorganicznych sorbentów. Obejmują one termiczną aktywację, aktywację kwasem i chemiczną modyfikację związkami organicznymi. Modyfikacja krzemianów solami organicznymi zwiększa hydrofobowość powierzchni tych materiałów nieorganicznych. Dołączanie olbrzymich kationów organicznych do szkieletu krzemianowego lub glinokrzemianowego poprawia zdolność sorpcyjną sorbentu w stosunku do różnych jonów toksycznych, w tym anionów uranylowych(VI), chromianowych(VI), fosforanowych(V) oraz fenolu i naftalenu. Zatem głównym celem moich badań było

zarówno otrzymanie efektywnych sorbentów do usuwania tych zanieczyszczeń z roztworów wodnych jak również próba oszacowania mechanizmu sorpcji. Zagadnienie jest o tyle trudne w interpretacji, że w wielu przypadkach badane przeze mnie układy były bardzo skomplikowane.

6.2. Wstęp

Krzemiany stanowią około 40% minerałów występujących na Ziemi, głównie jako składniki skał oraz w postaci złóż surowców mineralnych. Wśród pierwiastków, które są podstawowymi budulcami krzemianów oprócz tlenu i krzemu, są również glin, żelazo, wapń, magnez, sód oraz potas [1]. Podstawową jednostką budującą strukturę sieci krystalicznej krzemianów są tetraedry krzemotlenowe SiO_4 na bazie tetraedrycznego anionu krzemotlenowego $[\text{SiO}_4]^{4-}$, w którym wiązanie pomiędzy atomem krzemu, a atomem tlenu ma charakter jonowo-kowalencyjny. Atom krzemu względem atomu tlenu posiada liczbę koordynacyjną równą 4 i zajmuje pozycję centralną, podczas gdy atomy tlenu znajdują się w narożach w postaci anionu krzemotlenowego $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [1–6]. W strukturze krzemianów atomy krzemu i tlenu łączą się ze sobą na trzy sposoby tworząc wiązania: – krzem–krzem poprzez tlen mostkowy: Si-O-Si ; –krzem–tlen terminalny–kationy metali: Si-O-M ; –krzem–tlen terminalny: Si-O- .

W glinokrzemianach występuje jednostka strukturalna, w której atom krzemu został zastąpiony – atomem glinu. Efektem tej wymiany jest utworzenie się tetraedru glino–tlenowego. Skutkiem tej różnicy jest zwiększenie się jonowości wiązania Al-O w porównaniu do wiązania Si-O [1]. Glinokrzemiany charakteryzują się powstawaniem mostków typu Si-O-Al , których energia jest niższa niż tych typu Si-O-Si , co powoduje, że najwyżej 50% miejsc pozycji Si może być zajmowana przez kationy Al^{3+} . Oznacza to, że w strukturach glinokrzemianów nie występują mostki Al-O-Al . Podstawienie atomu glinu przez krzem należy do typu podstawienia heterowalentnego. Jony w takim połączeniu posiadają różne ładunki przez co wymagane jest wprowadzenie dodatkowych kationów lub jonów w celu zbilansowania ładunków [1, 2, 4]. Większość glinokrzemianów zawiera również jony hydroksylowe (OH^-), które lokują się wewnątrz sześciocząłonowych pierścieni. Prócz podstawowej struktury tetraedrycznej w krzemianach występuje także struktura oktaedryczna, w której wnętrzu znajdują się kationy metali: Mg^{2+} , Al^{3+} oraz Fe^{2+} . Gdy następuje połączenie warstw oktaedrów z tetraedrami poprzez terminalne atomy wierzchołkowe tlenu powstaje struktura pakietu warstwowego charakterystyczna dla minerałów ilastych.

Minerały ilaste pod względem składu chemicznego są uwodnionymi krzemianami Al, Mg i Fe, należącymi do krzemianów warstwowych. W zależności od wzajemnego układu warstw oktaedrów i tetraedrów mogą one należeć do krzemianów dwuwarstwowych o typie budowy 1:1,

gdzie warstwa oktaedrów jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedrów lub trójwarstwowych o typie budowy 2:1, gdzie warstwa oktaedrów zamknięta jest między dwoma warstwami tetraedrów zwróconych do siebie wierzchołkami. Do grupy minerałów dwuwarstwowych zaliczany jest kaolinit, haloizyt i dickit, natomiast do trójwarstwowych illit, hydromuskowit, montmorylonit, beidelit oraz wermikulit [1].

Montmorylonity są krzemianami trójwarstwowymi, zbudowanymi z dwóch warstw tetraedrów krzemowo-tlenowych, zgrupowanych wokół centralnej warstwy oktaedrów glinowo-tlenowo-wodorotlenowych. Aniony tlenu na wierzchołkach czworościanów skierowane są do środka, gdzie otaczają razem z grupami wodorotlenowymi kationy glinu, żelaza lub magnezu, tworząc ośmiościany warstwy oktaedrycznej. Dwie warstwy tetraedryczne połączone są silnymi wiązaniami jonowo-atomowymi z jedną warstwą oktaedryczną, tworząc pakiet będący jednostką strukturalną charakterystyczną dla montmorylonitów. Całkowity ładunek ujemny pochodzący od anionów tlenowych ($O=$) przeważa nad sumą ładunków kationów (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), co w efekcie decyduje o ujemnym naładowaniu powierzchni pakietów. Ta niewielka nadwyżka ładunku ujemnego powierzchni pakietów jest równoważona przez kationy wymienne, obecne między pakietami [3]. Pomiędzy pakietami montmorylonitu występują słabe siły międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa), które nie są w stanie przeciwdziałać wnikanii wody i kationów wymienionych. Odległości między pakietami tego minerału są zatem zmienne i zależą od ilości zaadsorbowanej wody. Mogą się zwiększać nawet dwukrotnie [2].

W pakietach illitu około 20% jonów Si^{4+} jest podstawiona jonami Al^{3+} . Wywołane tym podstawieniem ładunki ujemne są rekompensowane występującymi w przestrzeniach międzypakietowych kationami potasu. Wielkość promienia jonowego potasu jest zbliżona do rozmiaru przestrzeni międzypakietowej, dzięki czemu jony te są zasorbowane trwale, działają usztywniająco na sąsiadujące pakiety i uniemożliwiają wchodzenie wody. Struktura illitu nie jest zatem rozciągliwa i sorpcja jonowymienna zachodzi tu głównie na powierzchni zewnętrznej minerału.

W minerałach dwuwarstwowych (grupa kaolinitu) poszczególne pakiety związane są trwale wiązaniami wodorowymi (grup OH^- oktaedrów). Wiązania te są na tyle silne, że nie dopuszczają do zwiększenia przestrzeni międzypakietowych i uniemożliwiają wchodzenie wody i dodatkowych kationów. Zdolności sorpcyjne tych minerałów są ograniczone tylko do ich powierzchni zewnętrznych [4, 7–10].

Przedmiotem moich zainteresowań po obronie pracy doktorskiej stały się krzemiany naturalne, a w szczególności glina czerwona wydobywana w kopalni Pałęga (okolice Kielc), haloizyt z kopalni Dunino (powiat legnicki) oraz bentonit Volclay. Powyższe materiały różnią się składem chemicznym oraz budową. W składzie chemicznym gliny czerwonej większość stanowi SiO_2

(64,79%), Al_2O_3 (16,26%) oraz Fe_2O_3 (7,22%) [H2, H3] natomiast w składzie mineralogicznym dominuje kwarc (30–45%), illit (23–37%), kaolinit (6–12%) oraz hematyt (3–6%). Kolejnym glinokrzemianem był bentonit Volclay o składzie: Al_2O_3 – 16,9%, SiO_2 – 60,7%, Fe – 2,66%, Mg – 1,18%, Ca – 0,53%, Na – 1,73%, K – 0,81% oraz haloizyt, którego głównymi składnikami są SiO_2 – 28,85%, Al_2O_3 – 24,17% oraz Fe_2O_3 – 22,3%.

Wśród sorbentów w grupie glinokrzemianowej interesujący jest również haloizyt, minerał warstwowy, którego jednorodne złoża (jedne z największych na świecie) znajdują się w kopalni Dunino w południowo-zachodniej Polsce. Struktura tego minerału składa się z tetraedrycznej warstwy tlenku krzemu i oktaedrycznej warstwy uwodnionego tlenku glinu. Haloizyt charakteryzuje się dużą porowatością, znaczną powierzchnią właściwą i zdolnością do wymiany jonowej oraz wolną przestrzenią między warstwami, w których można sorbować jony lub cząsteczki. Dzięki tym cechom minerał charakteryzuje się wysoką pojemnością sorpcyjną [10, 11].

Jonowymienne właściwości glinokrzemianów są wynikiem podstawienia sieciowego Si przez Al w warstwach tetraedycznych lub Al przez Mg w oktaedrycznych. Prowadzi to do pojawienia się ładunku ujemnego na atomach tlenu, który jest kompensowany przez wymienne kationy Na^+ lub Ca^{2+} . Taka powierzchnia krzemianów, czy też glinokrzemianów jest hydrofilowa i przez to niezdolna do adsorpcji związków niepolarnych. Zastąpienie kationów nieorganicznych w strukturze glin przez kationy soli organicznych, w tym na przykład alkiloamoniowych sprawia, że powierzchnia adsorbentu staje się hydrofobowa. Takie organogliny uzyskują duże powinowactwo do substancji organicznych niepolarnych. Kationy alkiloamoniowe zaadsorbowane w nadmiarze w stosunku do zewnętrznej pojemności jonowymiennej oddziałują między sobą poprzez łańcuchy alkiloamoniowe, tworząc warstwę podwójną. W ten sposób powierzchnia glinokrzemianu zmienia znak ładunku z ujemnego na dodatni i dzięki temu zyskuje możliwość przyciągania anionów z roztworów wodnych. W dalszym ciągu pozostaje także zdolność do przyciągania i wymiany kationów nieorganicznych z roztworu wodnego, takich jak Pb^{2+} , Cd^{2+} i inne.

Z uwagi na różnorodność form występowania zanieczyszczeń w ściekach, zarówno w postaci anionów jak i kationów, istotne jest stosowanie takich adsorbentów, które posiadają zdolność do adsorpcji jednocześnie tych obu form. W związku z tym, większość uwagi w swoich badaniach skoncentrowałam na modyfikacji krzemianów oraz krzemionki w celu zwiększenia ich możliwości sorpcyjnych i otrzymania takich sorbentów, które będą się zachowywać jak hybrydy sorpcyjne, czyli będą mogły sorbować kationowe, anionowe i obojętne formy różnych związków chemicznych.

W celu określenia zdolności sorpcyjnej wyznaczona została pojemność jonowymienna (CEC) stosowanych przeze mnie glin, wykorzystując do tego metodę Ahrena [12]. Wynosi ona

odpowiednio 0,0005 mol/g, 0,00079 mol/g oraz 0,0007 mol/g dla gliny czerwonej, bentonitu i haloizytu [H3, H5, H7]. Powierzchnia właściwa tych materiałów nie jest duża i wynosi dla bentonitu 51 m²/g, gliny czerwonej 22 m²/g oraz haloizytu 68,32 m²/g. Po modyfikacji za pomocą surfaktantów na przykład chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego (HDTMA-Cl) powierzchnia właściwa maleje, zmniejsza się również całkowita objętość porów, podczas gdy średni rozmiar porów się zwiększa. Jest to konsekwencją zatykania mikroporów przez duże kationy soli alkiloamoniowej a dostępne pozostają jedynie mezopory (Tabela 1).

Tabela 1. Wyniki analizy powierzchni krzemianów metodą adsorpcji N₂.

Nazwa próbki	Powierzchnia BET, m ² /g	Całkowita objętość porów, cm ³ /g	Średnica porów, Å	literatura
Na-glina czerwona	22,9	0,055	95,6	[H3]
HDTMA-glina czerwona	5,6	0,037	268,3	[H3]
PTMA-glina czerwona	14	0,037	102,9	[H7]
BTMA-glina czerwona	13	0,034	103,8	[H7]
Surf_3-glina czerwona	9	0,031	132,7	[H7]
haloizyt	68	0,190	111,1	[H7]
PTMA-haloizyt	67	0,189	107,7	[H7]
BTMA-haloizyt	66	0,189	109,6	[H7]
Surf_3-haloizyt	62	0,184	117,8	[H7]
Haloizyt-1	56	0,183	130,6	[H10]
Haloizyt-2	47	0,177	148,6	[H10]
Haloizyt-3	18	0,125	269,3	[H10]
Haloizyt-4	61	0,187	121,7	[H10]
Haloizyt-5	62	0,188	122,03	[H10]
U-haloizyt-1	48	0,174	145,1	[H10]
U-haloizyt-2	41	0,174	167,6	[H10]
U-haloizyt-3	17	0,125	286,9	[H10]
U-haloizyt-4	61	0,178	135,9	[H10]
U-haloizyt-5	62	0,185	133,8	[H10]

6.3. Sorpcja jonów lantanowców oraz Am-241 na glinie czerwonej i bentonicie

Wykorzystanie lantanowców w wielu dziedzinach, takich jak optyka, elektronika, medycyna, rolnictwo, kataliza oznacza, że są one wprowadzane do systemów ekologicznych i ostatecznie przez łańcuch pokarmowy mogą się przedostać do ciała ludzkiego. Odrębnym zagadnieniem są odpady radiochemiczne, w których co prawda lantanowce są obecne w małych stężeniach, ale traktuje się je jako chemiczne analogi aktynowców, głównych składników tych odpadów. Dlatego też często lantanowce wykorzystuje się w badaniach podstawowych, zamiast bardziej niebezpiecz-

nych aktywności. W związku z powyższym postanowiłam zbadać sorpcję wybranych jonów lantanowców [H4], a także przedstawiciela aktywności, czyli izotopu promieniotwórczego Am-241 na glinie czerwonej [H5]. Bardzo ważnym zagadnieniem było zbadanie skuteczności sorpcji przez zaproponowane różne formy gliny czerwonej, w tym surową glinę (R-glina) oraz poddane wcześniejszej obróbce z wykorzystaniem różnych czynników: glina modyfikowana kwasem HNO₃ (H-glina), poddana działaniu temperatury 220 °C (T-glina), kontaktowana z roztworem NaCl (Na-glina) lub surfaktantu – HDTMA-Br (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego) (HDTMA-glina). Na podstawie otrzymanych wyników określone zostało powinowactwo wybranych jonów lantanowców do poszczególnych form gliny, które można przedstawić w postaci następujących szeregów [H4]:



Wysokie powinowactwo jonów lantanowców do T-gliny jest konsekwencją dehydratacji centrów adsorpcyjnych i przez to łatwiejszego do nich dostępu, podczas gdy w przypadku HDTMA-gliny obecność dużych organicznych kationów blokuje większość porów adsorbentu i dlatego obniża się zdolność adsorpcji dla kationów lantanowców. W powyższej pracy zostały zaproponowane równania do oszacowania molowych frakcji kompleksów tworzących się w fazie wodnej:

$$\log c_{sLa} = \log[(10^{kLa} \alpha_{La} + 10^{kLaOH} \alpha_{LaOH} + 10^{kLaCO_3} \alpha_{LaCO_3} + 10^{kLaHCO_3} \alpha_{LaHCO_3} + 10^{kLa(CO_3)_2} \alpha_{La(CO_3)_2} + 10^{kLaNO_3} \alpha_{LaNO_3}) / H_{eq}^{kH}] \quad (1)$$

$$\log c_{sEu} = \log[(10^{kEu} \alpha_{Eu} + 10^{kEuOH} \alpha_{EuOH} + 10^{kEu(OH)_2} \alpha_{Eu(OH)_2} + 10^{kEu(OH)_3} \alpha_{Eu(OH)_3} + 10^{kEu(OH)_4} \alpha_{Eu(OH)_4} + 10^{kEuCO_3} \alpha_{EuCO_3} + 10^{kEuHCO_3} \alpha_{EuHCO_3} + 10^{kEu(CO_3)_2} \alpha_{Eu(CO_3)_2} + 10^{kEuNO_3} \alpha_{EuNO_3}) / H_{eq}^{kH}] \quad (2)$$

$$\log c_{sLu} = \log[(10^{kLu} \alpha_{Lu} + 10^{kLuOH} \alpha_{LuOH} + 10^{kLu(OH)_2} \alpha_{Lu(OH)_2} + 10^{kLu(OH)_3} \alpha_{Lu(OH)_3} + 10^{kLu(OH)_4} \alpha_{Lu(OH)_4} + 10^{kLuCO_3} \alpha_{LuCO_3} + 10^{kLuHCO_3} \alpha_{LuHCO_3} + 10^{kLu(CO_3)_2} \alpha_{Lu(CO_3)_2} + 10^{kLuNO_3} \alpha_{LuNO_3}) / H_{eq}^{kH}]. \quad (3)$$

W równaniach tych symbole c_{sLa} , c_{sEu} i c_{sLu} odnoszą się do stężenia lantanowców w fazie stałej (gliny), α oznacza frakcje molowe jonów Ln^{3+} oraz kompleksów w fazie wodnej: $Ln(OH)^{2+}$, $Ln(OH)_2^+$, $Ln(OH)_3$, $Ln(OH)_4^-$, $LnCO_3^+$, $LnHCO_3^{2+}$, $Ln(CO_3)_2^-$ i $Ln(NO_3)^+$. Parametry sorpcyjne poszczególnych kompleksów zostały oznaczone wielkością k , przy czym k_H jest miarą wpływu stężenia równowagowych jonów wodorowych H_{eq}^+ na wszystkie równowagi chemiczne niezwiązane z tworzeniem się poszczególnych kompleksów, tj. wymiany Ln^{3+}/H^+ w strukturze gliny oraz reakcji dysocjacji i protonowania grup $\equiv Si-OH$ i $\equiv Al-OH$ [13].

Tabela 2. Parametry sorpcyjne poszczególnych kompleksów La(III), Eu(III), Lu(III) dla różnych stężeń wyjściowych C_{in} oraz pH_{eq} , obliczone za pomocą programu PSI-Plot (ver 8.83) [H4].

forma	Parametry $C_{in} = 0,0005M$	parametry $C_{in} = 0,00075M$
kEu	-4,30	-4,12
kEuOH	-3,74	-3,42
kEuCO ₃	-4,24	-3,90
kEu(CO ₃) ₂	-4,34	-3,95
kH	0,05	0,01
kLa	-4,49	-5,07
kLaCO ₃	-3,48	-5,01
kLa(CO ₃) ₂	-4,92	-5,40
kH	0,05	0,16
kLu	-4,28	-4,28
kLuOH	-4,72	-2,05
kLuCO ₃	-4,18	-4,23
kLu(CO ₃) ₂	-4,18	-4,06
kH	0,03	0,03

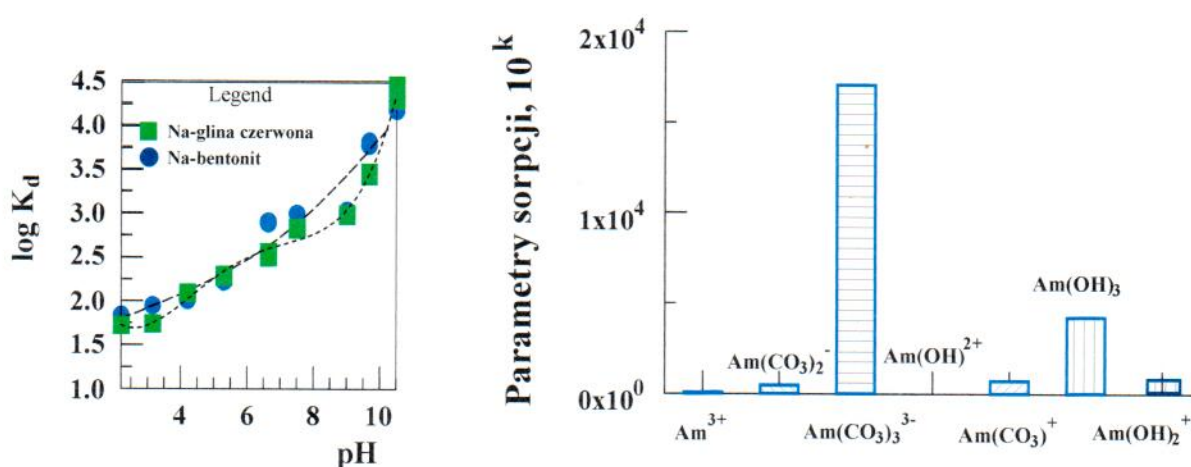
Podobne równanie zostało zaproponowane do przewidywania form jonów ameryku [H5] w fazie wodnej w zależności od pH, opierając się na stwierdzeniu [13], że udział molowy poszczególnych kompleksów w fazie wodnej odgrywa decydującą rolę w adsorpcji:

$$\log K_d = \log(10^{k_{Am(3+)}} \alpha_{Am(3+)} + 10^{k_{AmCO_3^{(+)}}} \alpha_{AmCO_3^{(+)}} + 10^{k_{Am(CO_3)_2^{(-)}}} \alpha_{Am(CO_3)_2^{(-)}} + 10^{k_{Am(CO_3)_3^{(3-)}}} \alpha_{Am(CO_3)_3^{(3-)}} + 10^{k_{Am(OH)_2^{(2+)}}} \alpha_{Am(OH)_2^{(2+)}} + 10^{k_{Am(OH)_3}} \alpha_{Am(OH)_3}). \quad (4)$$

Symbole $\alpha_{Am(III)}$, $\alpha_{AmCO_3^+}$, ..., itp. odnoszą się molowych frakcji form Am(III), natomiast liczby $10^{k_{Am(3+)}}$, $10^{k_{AmCO_3^+}}$, ..., itd. oznaczają parametry sorpcyjne tych form i ich wpływ na wartość stałej podziału Am(III) K_d między fazę wodną a adsorbent.

Wartości parametrów sorpcji podano na rysunku 1, wraz z ciągłymi zmianami frakcji molowych poszczególnych gatunków z pH. Można zauważyć, że formy Am^{3+} , $Am(OH)^{2+}$, $Am(OH)_2^+$, $Am(CO_3)^+$ i $Am(CO_3)_2^-$ mają niewielki wpływ na sorpcję ameryku(III), ponieważ wartości k są niskie w ich przypadku. Główna rola w przenoszeniu ameryku(III) z fazy wodnej do fazy sorbentu zależy od form $Am(CO_3)_3^{3-}$ i $Am(OH)_3$, które prawdopodobnie są odpowiedzialne za wytrącanie kompleksu węglanowego ameryku(III) na powierzchni adsorbentu. W powyższej pracy zostało przedstawione porównanie gliny czerwonej i bentonitu w formie sodowej lub modyfikowanej za pomocą HDTMA⁺ z dodatkowo obsadzonymi jonami fosforanowymi(V). Ten

ostatni sposób modyfikacji okazał się bardzo skuteczny, gdyż uzyskano dużo wyższą sorpcję jonów Am(III) w porównaniu z formą Na-gliny. Trudne było jednak przewidywanie i włączenie kompleksów fosforanowych ameryku(III) do obliczeń frakcji molowych, ponieważ ich stężenia w równowagowej fazie wodnej były bardzo niskie. Z pewnością najbardziej prawdopodobnym mechanizmem sorpcji jest stała wymiana jonów Am(III) pomiędzy równowagową fazą wodną a powierzchnią sorbentu nasyconą kationami alkiloamoniowymi – $(\text{HDTMA})_2^+$, tworzącymi warstwę podwójną, zdolną do przyciągania jonów fosforanowych z tworzeniem się par jonowych – $(\text{HDTMA})_2(1/3 \text{ PO}_4)$. Jony ameryku(III) mogą, więc być skompleksowane przez jony fosforanowe unieruchomione na powierzchni mineralnej lub zostać strącane w postaci AmPO_4 .



Rys. 1. Zmiany stałej podziału ameryku ($\log K_d$) na Na-bentonicie i Na-glinie czerwonej ze wzrostem pH ($c_{\text{in}} = 2,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$). Wartości parametrów sorpcji dla molowych frakcji poszczególnych form [H5].

6.4. Sorpcja chromianów(VI), fenolu i naftalenu na krzemianach modyfikowanych solami organicznymi

Istotnym zagrożeniem z punktu widzenia ochrony środowiska są zanieczyszczenia związkami chromu oraz fenolu i naftalenu. Stąd też moje zainteresowania badawcze po uzyskaniu stopnia naukowego doktora szczególnie rozwinęły się w tym kierunku. Swoją uwagę skupiłam między innymi na usuwaniu z roztworów wodnych wybranych związków nieorganicznych, takich jak chrom(VI), a także fenol i naftalen jako organiczne substancje toksyczne.

Chrom jest jednym z bardziej niebezpiecznych jonów obecnych w naszym środowisku, zwłaszcza Cr(VI), którego toksyczność jest 100 razy większa niż Cr(III) i przyczynia się do powstawania nowotworów i mutacji w organizmie człowieka. Źródłem jonów chromianowych(VI)

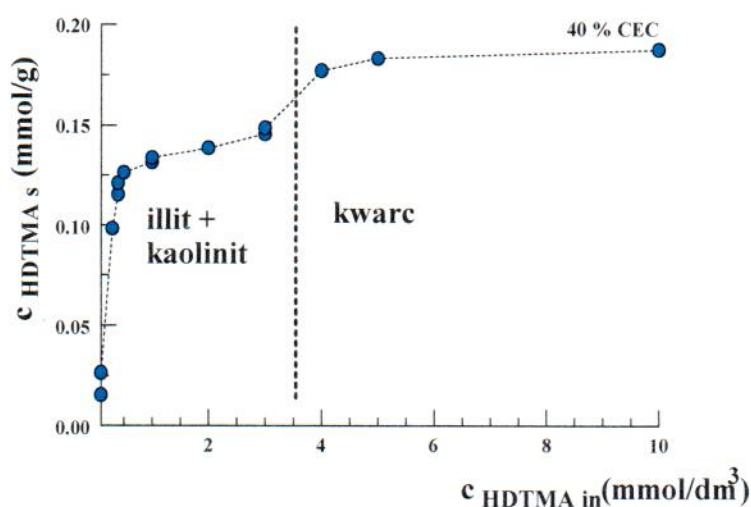
są ścieki z galwanizerni, garbarni, przemysłu papierniczego i farbiarskiego. Z uwagi na jego kanцерогенный i mutagenный charakter istnieje potrzeba usuwania tego jonu ze ścieków. Wciąż poszukiwane są efektywne sposoby eliminacji jonów chromianowych różnymi metodami, w tym także z wykorzystaniem adsorbentów. Z przedstawionego w pracy [H1] przeglądu literatury wynika, że różnorodne materiały poddawane są modyfikacji w celu uzyskania efektywnych sorbentów do usuwania jonów chromianowych. Wśród nich należy wymienić zeolity, gliny, popioły lotne lub tlenki (hematyt, tlenek glinu, krzemionka) [14] bądź odpady rolnicze jak na przykład słoma, plewy, melasa z buraków cukrowych, trociny sosnowe, kora czy skorupki orzechów. Modyfikacja tych materiałów ma na celu wytworzenie dodatniego ładunku na powierzchni sorbentu, który byłby zdolny do przyciągania z roztworów wodnych anionów chromianowych(VI) [15]. W tym też celu wykorzystywana przeze mnie glina czerwona została poddana modyfikacji dobrze znanym surfaktantem HDTMA-Br (bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym) [H2]. Jony chromianowe(VI) sorbowały się dobrze na tak otrzymanym sorbencie z nieznacznym spadkiem sorpcji wraz ze wzrostem temperatury. Wyznaczone z równania izotermy Langmuira-Freundlicha parametry heterogeniczności powierzchni – n dla różnych temperatur różniły się nieznacznie od siebie: 1,52 (293 K), 1,47 (303 K), 1,27 (313 K), 1,44 (333 K) [H2], co świadczy o silnym oddziaływaniu anionów chromianowych: HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} z powierzchnią adsorbentu.

Z uwagi na fakt, że jonom chromianowym w ściekach dość często towarzyszą substancje organiczne w tym na przykład fenol, naftalen, czy trichloroetylen w kolejnych badaniach postawiłam sobie za cel zbadanie wspólnej sorpcji jonów chromianowych(VI) i fenolu [H3]. Taki wybór był podyktowany faktem wspólnego występowania tych zanieczyszczeń w wysokich stężeniach zarówno w ściekach pochodzących z garbowania skór, produkcji klisz fotograficznych, środków ochrony drewna, przemysłu samochodowego, działalności rolniczej a także w wodach powierzchniowych (rzeki, jeziora).

Fenol jest najprostszym przedstawicielem monohydroksylowych związków aromatycznych, które w negatywny sposób wpływają na środowisko naturalne. Wykorzystuje się go do produkcji zmywaczy farb i pokostów, lakierów, gum, barwników, perfum, mydeł, lekarstw, nawozów mineralnych, środków wybuchowych i tworzyw sztucznych. Fenol i jego pochodne obecne w środowisku wodnym mogą być także pochodzenia naturalnego. Znajdują się w moczu zwierząt oraz są wydzielane przez rośliny wodne. Ich źródłem może być, również rozkład białek oraz związków humusowych i lignin w glebie. Fenol jest sklasyfikowany jako substancja szkodliwa dla zdrowia (toksyczna oraz żrąca), potrafi wnikać przez skórę a następnie dostawać się do krwiobiegu. Do metod eliminacji fenolu należy ekstrakcja (np. benzenem), destylacja, adsorpcja, wymiana jonowa

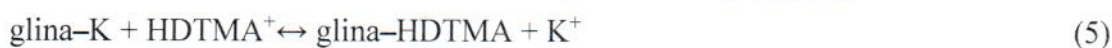
oraz utlenienie m.in. ozonem, nadtlenkiem wodoru, chlorem, manganianem(VII) potasu, prowadząc do powstania mniej szkodliwych związków lub takich, które mogą być rozkładane przez mikroorganizmy. Niewielkie ilości zanieczyszczeń fenolowych można rozkładać metodami biologicznymi.

W moich badaniach do usuwania jednocześnie jonów chromianowych i fenolu zastosowana została HDTMA–głina czerwona, która charakteryzuje się dość bogatym składem mineralogicznym: illit, kaolinit, kwarc. Wpływa to na właściwości sorpcyjne tego materiału, czego dowodem może być rozpatrywanie dwóch miejsc adsorpcji dla kationów HDTMA⁺ na podstawie kształtu izotermy (Rys. 2) [H3].



Rys. 2. Izoterma adsorpcji HDTMA⁺ na glinie czerwonej (T 333 K, pH=6) [H3].

Pierwsza część izotermy najprawdopodobniej reprezentuje elektrostatyczne przyciąganie między kationami HDTMA⁺ i ujemnie naładowaną strukturą illitu lub kaolinitu. Z uwagi na różnice w strukturze tych dwóch minerałów, a mianowicie illit ma strukturę 2:1 a kaolinit 1:1 reakcję wymiany kationów potasu i HDTMA⁺ można zapisać w następujący sposób:



Pierwsze równanie odpowiada za wymianę jonową a drugie odnosi się do oddziaływań Van der Waalsa między łańcuchami alkilowymi kationów surfaktantu z utworzeniem warstwy podwójnej. W przeciwieństwie do kaolinitu, gdzie adsorpcja surfaktantu ma miejsce na powierzchni minerału, w przypadku illitu zachodzi również oddziaływanie w przestrzeni międzywarstwowej, co przyczynia się do tego, że kationy surfaktantu są mocniej trzymane przez matrycę gliny. Natomiast

druga część izotermy jest prawdopodobnie wynikiem oddziaływań Van der Waalsa i elektrostatycznych pomiędzy surfaktantem i powierzchnią kwarcu.

Podobny kształt izotermy został stwierdzony dla fenolu, co sugeruje że pierwsza część izotermy analogicznie jak w przypadku adsorpcji HDTMA⁺ wiąże się z zajmowaniem centrów sorpcyjnych illitu i kaolinitu, podczas gdy druga część wiąże się z oddziaływaniem z powierzchnią kwarcu. Sposób wiązania fenolu przez glinę czerwoną jest najprawdopodobniej wynikiem oddziaływania hydrofobowego z kationowymi micelami HDTMA⁺.

Wspólna sorpcja fenolu i chromianów wpływa na zmianę szybkości reakcji, a mianowicie stała szybkości reakcji pierwszorzędowej k dla chromianów wynosi 0,033/min natomiast dla układu z fenolem 0,015/min w przypadku chromianów i 0,011/min dla fenolu. Jednocześnie wspólna sorpcja jonów chromianowych i fenolu przyczynia się do obniżenia sorpcji tych jonów w stosunku do układów jednoskładnikowych. Rozpatrując wpływ pH, zauważono, że adsorpcja chromianów(VI) najwyższą wartość osiąga w zakresie pH od 4 do 6,5. Zapewne jest to konsekwencją obecności hydrofilowych jonów CrO_4^{2-} , podczas gdy w roztworach o niższym pH dominującą formą jest bardziej hydrofobowy anion HCrO_4^- . Zaproponowane zostały następujące reakcje, opisujące adsorpcję jonów Cr(VI) na HDTMA–glinie:



W przypadku fenolu sytuacja jest odmienna ponieważ adsorpcja fenolu wzrasta ze wzrostem pH i wynosi około 20% dla roztworów o $\text{pH} > 9$, co jest konsekwencją adsorpcji anionów fenolanowych na dodatnio naładowanej podwójnej warstwie kationów surfaktantu.

Wspólna sorpcja fenolu w obecności jonów fosforanowych(V) na HDTMA–bentonicie była przedmiotem moich kolejnych badań [H8]. W tym przypadku uzyskano również wyniki, które potwierdzają ogromny wpływ pH roztworów na sorpcję tych jonów. Fosforany(V) wykazują najwyższą sorpcję w zakresie pH 7–9. Przy $\text{pH} < 7$ i $\text{pH} > 9$ obserwuje się spadek sorpcji, przy czym najniższą wartość stwierdza się przy pH 2–3. Sytuacja dla fenolu jest analogiczna jak w przypadku sorpcji na HDTMA–glinie czerwonej [H3], tutaj również odnotowano, że wzrost pH roztworu ma pozytywny wpływ na adsorpcję fenolu na HDTMA–bentonicie. Takie zachowanie wynika z faktu, że w fazie wodnej fenol ulega dysocjacji i może występować w postaci obojętnych cząsteczek, a także anionów zdysocjowanych. Udział obu form w całkowitym stężeniu zmienia się wraz ze wzrostem pH. W roztworach o $\text{pH} > 7$ udział anionów fenolanowych wzrasta w całkowitym stężeniu fenolu, tak więc wzrost sorpcji obserwuje się przy wzroście pH i osiąga maksymalną wartość przy $\text{pH} > 8$. Ujemnie naładowany anion fenolanowy jest przyciągany elektrostatycznie przez do-

datnio naładowaną powierzchnię HDTMA–bentonitu. Dysocjacja fenolu może być również wynikiem oddziaływania fenolu z kationami środka powierzchniowo czynnego występującymi zarówno w strukturze bentonitu, jak i w fazie wodnej. Ta interakcja przyczynia się do dysocjacji fenolu poprzez polaryzację wiązania OH w grupie hydroksylowej fenolu [16]. Porównanie wielkości adsorpcji dla fosforanów(V) i fenolu na HDTMA–bentonicie wykazało, że proces jest skuteczniejszy w przypadku fosforanów(V) i zwiększa się w wyższej temperaturze. Jest to odmiennie zachowanie niż w przypadku HDTMA–gliny czerwonej, gdzie praktycznie nie zaobserwowano wpływu temperatury na proces sorpcji [H3]. Obecność fenolu nieznacznie pogarsza wychwytywanie fosforanów(V) przez HDTMA–bentonit, podczas gdy jony fosforanowe(V) znacznie zwiększają adsorpcję fenolu. Na podstawie równania izotermy Temkina oraz Dubinina–Raduszkiewicza wyznaczone zostało ciepło adsorpcji i średnia energia adsorpcji dla fosforanów(V) wynoszące odpowiednio 234 J/mol i 12,7 kJ/mol. Obliczone wartości mieszczą się w zakresie charakterystycznym dla procesu chemisorpcji. W przypadku fenolu stwierdzono raczej fizyczny mechanizm sorpcji, który sugerowany jest przez wartość ciepła (33,2 J/mol) i energii (4,59 kJ/mol) adsorpcji [17]. Fenol w roztworze wodnym ulega dysocjacji i występuje w postaci niedysocjowanych cząsteczek obojętnych oraz anionów fenolowych. Dlatego adsorpcja fenolu odbywa się przy udziale słabszych sił van der Waalsa dla cząsteczek obojętnych i silniejszych oddziaływań elektrostatycznych między anionem fenolanowym a dodatnio naładowaną powierzchnią HDTMA–bentonitu. Rozpatrując zagadnienie desorpcji jonów fosforanowych(V) zauważono, że jest ona nieznaczna przy pH 7 i wynosi około 8%, podczas gdy dla fenolu jest dość duża, to jest około 40% przy pH 7 i 50-60% przy pH 3 lub 9. Wyniki te pozwoliły na zaproponowanie praktycznego sposobu wykorzystania HDTMA–bentonitu. Zatem po wcześniejszym wylugowaniu fenolu możliwe jest ponowne użycie HDTMA–bentonitu jako sorbentu dla jonów fosforanowych(V) i fenolu przy pH bliskim 7 (w tych warunkach jony fosforanowe(V), które są obecne na adsorbencie nie mogą desorbować). Jest to jednocześnie najkorzystniejszy zakres pH dla adsorpcji zarówno jonów fosforanowych(V), jak i fenolu. Jony fosforanowe(V) są silnie związane z adsorbentem na skutek chemisorpcji, więc ich desorpcja jest nieznaczna nawet w roztworach zasadowych lub kwaśnych, podczas gdy adsorpcja fenolu za pomocą słabszych wiązań van der Waalsa skutkuje stosunkowo łatwym jego wymywaniem z powierzchni adsorbentu przy użyciu roztworów alkalicznych, kwaśnych lub nawet obojętnych.

Podobny mechanizm adsorpcji został stwierdzony w przypadku naftalenu na glinie czerwonej oraz haloizycie [H7], które modyfikowano za pomocą dwóch komercyjnych amin czwartorzędowych z pierścieniami benzyłowymi i fenyłowymi: bromku fenylotrimetyloamoniowego (PTMA–Br) i chlorku benzylotrimetyloamoniowego (BTMA–Cl). Jako trzeci surfaktant został

użyty niekomercyjny (surf_3) chlorek metanaminowy N,N-dimetyl(naftalen-1-yl) o wzorze $C_{10}H_7CH_2NH(CH_3)_2Cl$. Stwierdzono, że średnia energia adsorpcji, obliczona według modelu Dubinina–Raduszkiewicza, mieści się w zakresie 5,3–5,87 kJ/mol, co potwierdza istnienie fizycznego mechanizmu adsorpcji w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i powierzchnią adsorbentu. Z widm FTIR wynika, że sorpcja naftalenu na tych minerałach, zachodzi prawdopodobnie poprzez tworzenie wiązania π – π między pierścieniami benzyłowymi i fenyłowymi kationów organicznych i naftalenu. Siłę oddziaływania naftalenu z kationami organicznymi osadzonymi na powierzchni gliny lub haloizytu można uszeregować w kolejności następującej: Surf_3 << BTMA = PTMA. Utrudnienie w tworzeniu wiązania π – π między naftalenem a dużym kationem Surf_3 jest widoczne w słabszej sorpcji zarówno w przypadku haloizytu jak i gliny czerwonej. Fakt ten jest potwierdzeniem na istnienie silnych oddziaływań między kationami organicznymi: $BTMA^+$ i $PTMA^+$ a siloksanowymi atomami tlenu w strukturze gliny czerwonej i haloizytu osłabionymi poprzez oddziaływanie naftalenu z tymi kationami organicznymi. Maksymalna pojemność sorpcyjna wyznaczona dla PTMA–czerwonej gliny i dla PTMA–haloizytu wynosiła odpowiednio 9,23 oraz 112,79 mg/g. Wyniki uzyskane dla haloizytu były naprawdę dobre w porównaniu z danymi literaturowymi (39,84 mg/g – gleba piaszczysta [18] oraz 58,36 mg/g – węgiel aktywowany [19]).

6.5. Sorpcja uranu(VI) na krzemianach i krzemionce

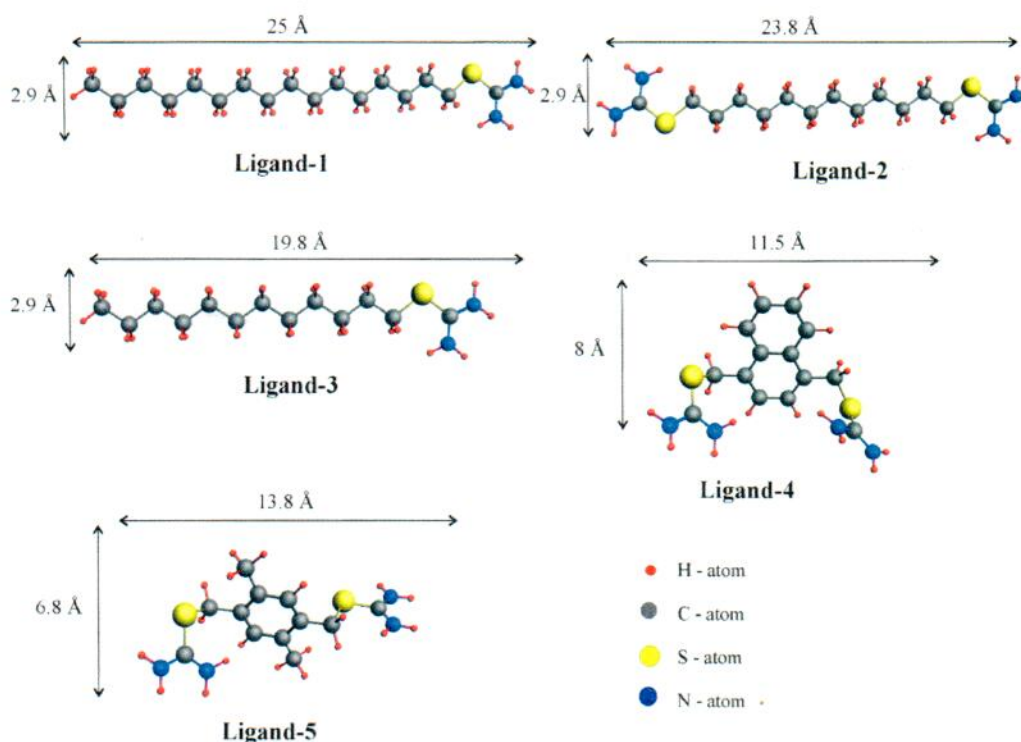
Eliminacja uranu, jako toksycznego i radioaktywnego pierwiastka, ze środowiska wodnego jest wielkim wyzwaniem dla chemików. Niskie poziomy uranu występują praktycznie we wszystkich skałach, glebach i wodach. Rosnące ilości uranu są uwalniane do biosfery w wyniku przerobu paliwa jądrowego, jak również jego wykorzystania w zastosowaniach cywilnych i wojskowych.

W poszukiwaniu efektywnych sposobów usuwania tego stanowiącego zagrożenie jonu, swoją uwagę skupiałam na kilku aspektach. Jednym z tematów moich zainteresowań było badanie wpływu obecności jonów fosforanowych(V) na sorpcję uranu [H9]. Ostatecznie podjęłam próbę otrzymania nowych, dotychczas nie stosowanych modyfikatorów, czyli soli izotiouroniowych [H10] oraz pochodnych kwasu fosfinowego i fosfonowego [H6, H11]. Powyższe związki organiczne pozyskałam i wykorzystałam do otrzymania sorbentu na bazie haloizytu lub krzemionki. W przedstawionych artykułach szczególna uwaga została skupiona na określeniu zdolności sorpcyjnych badanych układów oraz zaproponowanie mechanizmu sorpcji.

Bardzo istotnym zagadnieniem w sorpcji uranu(VI) jest wykorzystanie organoglin, jako materiałów zdolnych do adsorbowania anionów i kationów z roztworów wodnych. U(VI) wystę-

puje w odpadach radiochemicznych wraz z zanieczyszczeniami organicznymi takimi jak węglowodory lub kwasy alkilofosforowe, które mogą być skutecznie zaadsorbowane na organoglinach [16, 17]. Hydrofobizacja powierzchni minerału krzemianowego lub glinokrzemianowego zwiększa jego powinowactwo do zanieczyszczeń organicznych a jednocześnie sprawia, że również anionowe kompleksy U(VI) mogą być przyciągane przez dodatnio naładowaną powierzchnię organoglin [21-23]. Wśród surfaktantów stosowanych do modyfikacji krzemianów a w szczególności glin oraz zeolitów często stosowanym jest chlorek lub bromek heksadecytrimetyloamoniowy (HDTMA-Cl lub HDTMA-Br) z uwagi na stosunkowo niską toksyczność i cenę. Z tego powodu wiele prac jest poświęconych właśnie modyfikacji różnych materiałów za pomocą tej soli organicznej. Ja skupiłam swoją uwagę na nowych, dotychczas nie stosowanych modyfikatorach, które wykorzystałam w badaniach. W pracach [H6, H10, H11] moim głównym osiągnięciem było zbadanie właściwości adsorpcyjnych oraz próba zaproponowania mechanizmu adsorpcji jonów uranowych na haloizycie i krzemionce modyfikowanych solami izotiouroniowymi oraz pochodnymi kwasu fosfinowego i fosfonowego.

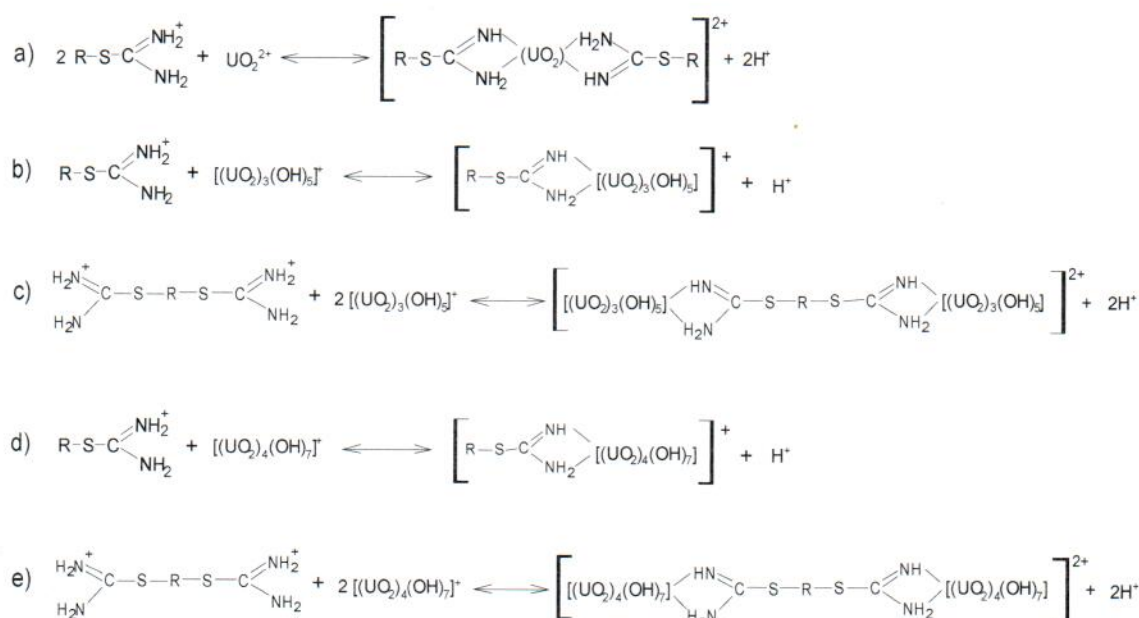
Celem badań przedstawionych w artykule [H10] była sorpcja jonów U(VI) na haloizycie modyfikowanym solami izotiouroniowymi: chlorkiem S-heksadekanoizotiouroniowym (ligand 1), bromkiem S, S'-dodekano-1,12-diylobis izotiouroniowym (ligand 2), bromkiem S-dodekanoizotiouroniowym (ligand 3), dichlorkiem S, S'-naftaleno-1,4-diylobis metyloizotiouroniowym (ligand 4) i dichlorkiem S, S'-2,5-dimetylobenzeno-1,4-dilbis metyloizotiouroniowym (ligand 5). Powyższe sole otrzymane zostały przez dr Bogdana Tarasiuka z Zakładu Chemii Organicznej UMCS. Niewątpliwym osiągnięciem powyższej pracy było ustalenie sekwencji sorpcji U(VI) dla poszczególnych form haloizytu: haloizyt-5 ~ haloizyt-2 > haloizyt-4 > haloizyt-1 > haloizyt-3 > haloizyt-0, oraz uzyskanie 5-krotnego wzrostu sorpcji podczas przechodzenia od haloizytu-0 do haloizytu-5 (zapis haloizyt-1, haloizyt-2, haloizyt-3, haloizyt-4, haloizyt-5 oznacza formy haloizytu po impregnacji za pomocą ligandów 1, 2, 3, 4, 5). Analiza otrzymanych wyników doprowadziła do wniosku, że adsorpcja U(VI) obniża się, gdy sorbent modyfikowany był przez ligandy z dwoma atomami azotu, czyli w przypadku haloizyt-1 i haloizyt-3, w porównaniu do form sorbentu z ligandami zawierającymi cztery atomy N, a mianowicie haloizytu-5, haloizytu-2 i haloizytu-4.



Rys. 3. Zoptymalizowane struktury ligandów stosowanych do modyfikacji haloizytu [H10].

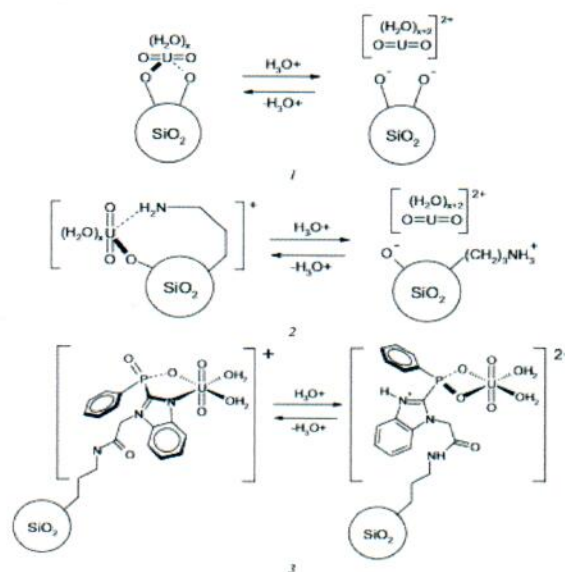
Struktura ligandów (Rys. 3) sugeruje, że wyższa sorpcja uranu na haloizycie-1 niż haloizytu-3 może wynikać z obecności długiego łańcucha alkilowego w przypadku ligandu 1, co zapewnia wyższą hydrofobowość powierzchni haloizytu-1 i w konsekwencji ułatwia przeniesienie do fazy sorbentu kompleksów uranu z ligandem. Hydrofobowość ligandu nie jest jednak najbardziej decydującym czynnikiem wpływającym na adsorpcję U(VI), ponieważ w przypadku haloizytu-5 i haloizytu-2 wielkość adsorpcji jest porównywalna pomimo całkowicie odmiennych struktur ligandów 5 i 2. Decydującym czynnikiem wydaje się raczej, udział czterech atomów azotu w koordynacji jonów U(VI), co jest głównym podobieństwem haloizytu-5 i haloizytu-2. 5-krotny wzrost sorpcji U(VI) zaobserwowano, gdy haloizyt-5 był porównywany z niemodyfikowanym haloizytem (haloizytem-0). Maksymalna pojemność sorpcyjna haloizytu-5 w stosunku do U(VI) wynosiła 157 mg U/g. Wartości energii wyznaczone za pomocą równania izotermy Dubinina-Raduszkiewicza zmodyfikowanych form haloizytu mieszczą się w zakresie od 8 do 16 kJ/mol, co potwierdza, że jony U(VI) uległy chemisorpcji na tych organohaloizytach. Odmienna sytuacja jest w przypadku niemodyfikowanego materiału, gdzie wartość $E = 7,2$ kJ/mol, co wskazuje na znaczny udział sorpcji fizycznej w ogólnym procesie, która prawdopodobnie zachodzi poprzez oddziaływanie jonów U(VI) z tlenami siloksanów Si-O-Si, aluminoli $\equiv\text{AlOH}$ i silanoli $\equiv\text{SiOH}$.

Stopniowe deprotonowanie grup powierzchniowych $\equiv\text{SiOH}$ i $=\text{AlOH}$ i ich oddziaływanie z dodatnio naładowanymi kationami kompleksowymi $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ i $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ jest przyczyną zmiany procentu sorpcji w zależności od pH_{eq} . Zauważono, że procent sorpcji U(VI) przy pH 2 mieści się w zakresie 12–20% dla badanych form haloizytu, co ma ogromne praktyczne znaczenie, ponieważ odpady nuklearne są kwaśne i trudno jest znaleźć adsorbenty zdolne do odzyskiwania jonów U(VI) z fazy wodnej przy niskim pH [25]. Kompleksy kationowe U(VI) prawdopodobnie odgrywają dominującą rolę w sorpcji, zatem można przypuszczać, że oddziałują one z kationami izotiouroniowymi poprzez reakcje kompleksowania oraz deprotonację kationów izotiouroniowych $\text{R-S-C}(=\text{NH}_2^+)(\text{NH}_2)$ do iminy $[\text{R-S-C}(=\text{NH})(\text{NH}_2)]$ z późniejszym uwolnieniem protonów do fazy wodnej:



Potwierdzeniem tego jest zauważony spadek wartości pH_{eq} fazy wodnej podczas sorpcji U(VI). Utworzone kompleksy U(VI) zostają przyłączone do wewnętrznej powierzchni minerału poprzez oddziaływanie uranu z aluminolami $\equiv\text{Al-OH}$, które są znacznie bardziej reaktywne niż silanole $\equiv\text{Si-OH}$ [11, 26]. Zewnętrzną powierzchnię sorbentu zajmują formy $[\text{R-SC}(=\text{NH})(\text{NH}_2)]_2[(\text{UO}_2)^{2+}]$ oddziałujące z siloksanowymi atomami tlenu, czego potwierdzeniem jest obecność wiązań N-O w widmach XPS oraz ATR. Wyznaczone wartości stosunków molowych N/U dla poszczególnych form haloizytu na podstawie danych uzyskanych metodą XPS, wynoszą odpowiednio 6,5; 9; 3,5; 8 i 9 dla U-haloizyt-1, -2, -3, -4 i -5. Takie wartości świadczą o istnieniu nadmiaru ligandów izotiouroniowych w stosunku do kationów UO_2^{2+} na zewnętrznej powierzchni haloizytu. Pozwala to na przypuszczenie, że kompleksy o ogólnym wzorze $[\text{RSC}(=\text{NH})(\text{NH}_2)]_{n=1-2}(\text{UO}_2^{2+})$ ze stechiometrią 1:1 i 1:2 powstają podczas wyżej zaproponowanych reakcji.

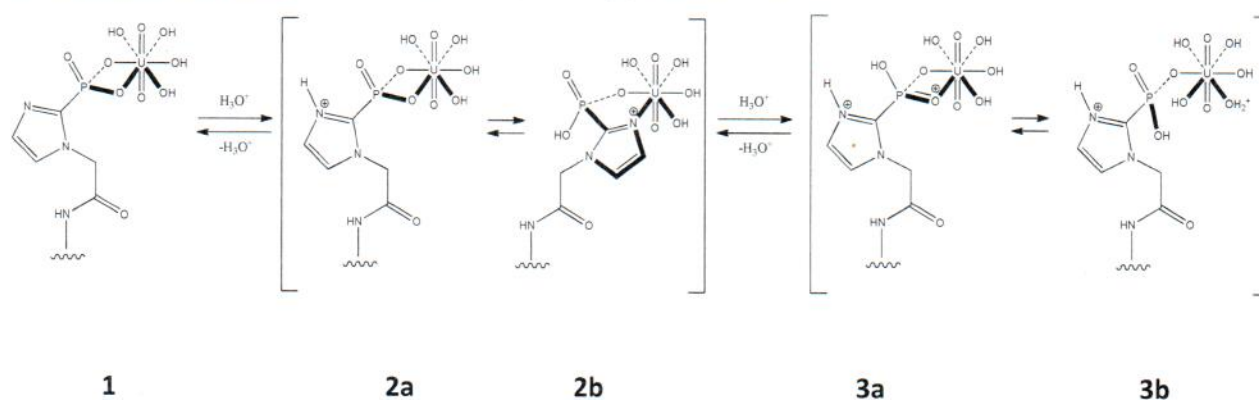
W poszukiwaniu sorbentów do usuwania jonów U(VI) bardzo ważnym parametrem jest pH roztworów, przede wszystkim z uwagi na występowanie dużej różnorodności form tego jonu. Odrębnym, ale równie istotnym zagadnieniem jest fakt, iż ścieki promieniotwórcze bardzo często posiadają odczyn kwaśny, stąd też z praktycznego punktu widzenia ważne jest zastosowanie sorbentów zdolnych do wychwytywania jonów uranu z roztworów kwaśnych. Dlatego też za kolejny cel swoich badań postawiłam sobie pozyskanie takich sorbentów, które są efektywne w roztworach o $\text{pH} < 3$. W pracy [H6] scharakteryzowany został adsorbent na bazie mezoporowatej krzemionki modyfikowanej pochodną kwasu benzoimidazol–2–ilofenylofosfinowego. Fosfiny z ugrupowaniem imidazolowym są typowymi ligandami dla różnych rodzajów jonów metali przejściowych, na przykład Au, Pd [27, 28] itp. Ich właściwości kompleksujące są wyjaśnione przez zdolność chelatowania ze względu na obecność atomu azotu w pierścieniu imidazolowym w pobliżu atomu fosforu. Z tego punktu widzenia kwasy fosfonowe lub fosfinowe z ugrupowaniem imidazol–2–ylowym mogą być również perspektywnymi ligandami chelatującymi jony metali, które tworzą kompleksy z oksokwasami fosforu, takimi jak kation uranu UO_2^{2+} . Największą zdolność adsorpcji dla otrzymanej zmodyfikowanej krzemionki stwierdzono przy pH obojętnym, w którym jeden gram adsorbentu może sorbować 176 mg uranu, podczas gdy aminokrzemionka ekstrahuje 166 mg/g, a krzemionka – 144 mg/g. W kwaśnym środowisku, natomiast, zsyntetyzowany materiał adsorbuje 27 mg/g, aminokrzemionka – 16 mg/g, a krzemionka – 14 mg uranu/g. Na podstawie wyników analizy powierzchni wyjściowego żelu krzemionkowego oraz zsyntetyzowanej aminokrzemionki modyfikowanej kwasem benzoimidazol–2–ilofosfinowym stwierdzono, że zarówno powierzchnia BET, jak również wartości całkowitej objętości porów zmniejszyły się po każdym etapie modyfikacji. Próba zbadania mechanizmu sorpcji doprowadziła do wniosków, że jony U(VI) są skompleksowane przez ligand kwasu fosfinowego. Stosunek atomowej koncentracji U/P, wyznaczony metodą XPS wynosi 1,5:1,2, zatem wynika z tego, że powstaje kompleks U(VI) z ligandem fosfinowym o stechiometrii 1:1 i wiązaniem U–O, w których atomy tlenu pochodzą od ligandu kwasu fosfinowego. Wyidealizowany scenariusz kompleksowania U(VI) za pomocą krzemionki i zmodyfikowanej krzemionki przedstawiono na rys. 4. Należy wziąć pod uwagę, że przy wyższych wartościach pH tworzą się wewnątrzsferyczne kompleksy $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)^0$ natomiast w środowisku kwaśnym zewnątrzsferyczne kompleksy $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$, które prawdopodobnie obecne są na powierzchni krzemionki.



Rys. 4. Mechanizm sorpcji jonów UO_2^{2+} na: 1 – czystej krzemionce, 2 – aminokrzemionce, 3 – krzemionki modyfikowanej pochodną kwasu benzoimidazol-2-ilo-fenylofosfinowego [H6].

W celu uzyskania wyższych poziomów sorpcji jonów U(VI) z kwaśnych ośrodków, kontynuowane były badania nad poprawą właściwości koordynacyjnych krzemionki poprzez modyfikację struktury ligandu kwasu benzoimidazol-2-ilo-fenylofosfinowego. Dwie główne zmiany struktury zostały wzięte pod uwagę, a mianowicie zastąpienie fragmentu kwasu fosfinowego kwasem fosfonowym i zmianę pierścienia benzoimidazolu na imidazol. Jednostka kwasu fosfonowego tworzy silniejsze pary jonowe z kationami UO_2^{2+} , podczas gdy elektronowa para imidazolowa N-3 jest bardziej dostępna dla koordynacji z jonami metali w porównaniu z benzoimidazolem. W związku z tym nowy ligand imidazol-2-ilo-fosfonowy został użyty do modyfikacji aminokrzemionki [H11]. Na tak otrzymanym sorbencie uzyskano bardzo wysoką sorpcję w stosunku do jonów U(VI), która wynosiła 618 mg/g. Godny uwagi jest fakt, że nawet z roztworów o pH 2–2,5 procent sorpcji U(VI) był bardzo wysoki, czyli 68%. Istotnym aspektem jest zbadanie regeneracji sorbentu, w celu ponownego wykorzystania. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch środków ługujących, a mianowicie roztwór kwasu azotowego(V) o pH = 1 lub roztwór wodorotlenku sodu o pH = 12. Zadowalające wyniki dla regeneracji sorbentu, czyli 45% odzysku jonów uranu(VI) uzyskano po kontaktowaniu z kwasem azotowym(V), podczas gdy tylko 12% wyługowane zostało za pomocą roztworu NaOH. W celu zbadania i zaproponowania mechanizmu wiązania jonów U(VI) na sorbencie krzemionkowym modyfikowanym pochodną kwasu imidazol-2-ilo-fosfonowego posłużono się między innymi wynikami z analizy metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS). Analiza wykazała, że stosunek molowy U/P wynosi 2,2: 2,6 = 0,85, co pozwala przypuszczać, że kompleks uranu z ligandem fosfonowym ma stechiometrię 1:1. Hipotetyczny

mechanizm tworzenia kompleksu $\text{U-SiO}_2\text{-H}_2\text{L}$ przedstawiono na rysunku 5. Zwiększenie kwasowości roztworu, czyli przemiana $1 \rightarrow 2$ na rysunku 5, sprzyja tworzeniu jonu imidazolowego z obdarzonym ładunkiem (+) atomem N. Dalszy wzrost kwasowości prowadzi do przekształcenia bidentnej grupy fosfonianowej w monodentną ($3a \rightarrow 3b$), co pozwala wnioskować, że kompleks U(VI) -L tworzy wiązanie koordynacyjne z siloksanowymi atomami tlenu. Przy $\text{pH} > 8$ najbardziej prawdopodobną jest przedstawiona na rysunku 5, struktura kompleksu oznaczona jako 1, gdzie UO_2^{2+} jest schelatowany przez dwa atomy tlenu z anionem kwasu fosfonowego. Przy tym pH chelatacja z dwoma atomami tlenu jest korzystniejsza niż w przypadku tlenu i azotu imidazolowego ze względu na wysoką energię wiązania U-O . Przechodząc do bardziej kwaśnych roztworów, utworzą się formy 2a i 2b (rys. 5) pozostające w równowadze.



Rys. 5. Schemat wiązania jonu UO_2^{2+} na powierzchni krzemionki modyfikowanej pochodną kwasu imidazol-2-ilofosfonowego [H11].

Dalsze obniżanie pH sprawia, że przy $\text{pH} \leq 3$, tworzą się formy 3a i 3b (rys. 5), które są mniej trwałe niż struktury 1 oraz 2a i 2b. Prowadzi to w konsekwencji do uwalniania kationów UO_2^{2+} z powrotem do roztworu. Zatem silne kompleksowanie jonów UO_2^{2+} przez ligand będzie się odbywać przy pH w zakresie od 3 do 8, co odpowiada również zakresowi pH , w którym kwas fosfonowy tworzy kompleks 1:1 z kationem uranu w roztworze.

6.6. Sorpcja uranu(VI) na sorbencie na bazie inuliny

Moje zainteresowania poszukiwaniem naturalnych sorbentów dla substancji toksycznych skłoniły mnie do wykorzystania materiałów naturalnych pochodzenia roślinnego do usuwania jonów uranowych z roztworów wodnych [H9]. Wpasowuje się to zagadnienie w tematykę biosorbentów, która cieszy się ogromnym zainteresowaniem naukowców na całym świecie, poszukujących łatwych w użyciu i biodegradowalnych naturalnych sorbentów dla metali toksycznych. Biosorpcja jest niedrogim procesem, który można wykorzystać do oddzielania toksycznych metali

ciężkich i usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych. W porównaniu z powszechnie stosowanymi metodami (takimi jak chemiczne utlenienie czy redukcja, strącanie, odwrócona osmoza i separacja membranowa) procesy biosorpcji mają zalety, takie jak niskie koszty eksploatacji i stosunkowo prosta utylizacja (poprzez spalanie) [6]. Wśród materiałów biologicznych (biosorbentów) najbardziej znane są sole kwasu alginowego pochodzące z alg morskich i pochodnych chitozanu [6]. Ostatnio powstała cała gama nowych hybrydowych sorbentów opartych na polisacharydach, w których polisacharyd był stosowany jako matryca lub nośnik [29–31]. Te przyjazne dla środowiska materiały, które często charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do wielu substancji toksycznych, są bardzo interesujące dla naukowców. Z tego powodu swoje zainteresowania skierowałam na inulinę, która dotychczas pomimo swoich licznych zastosowań nie była wykorzystywana w adsorpcji zanieczyszczeń. Inulina ma wiele zastosowań w technologii żywności, medycynie i dietetyce, jako substytut tłuszczu, zamiennik cukru, w diagnostyce chorób nerek, jako czynnika wspomagającego w utracie wagi i obniżenie poziomu cholesterolu.

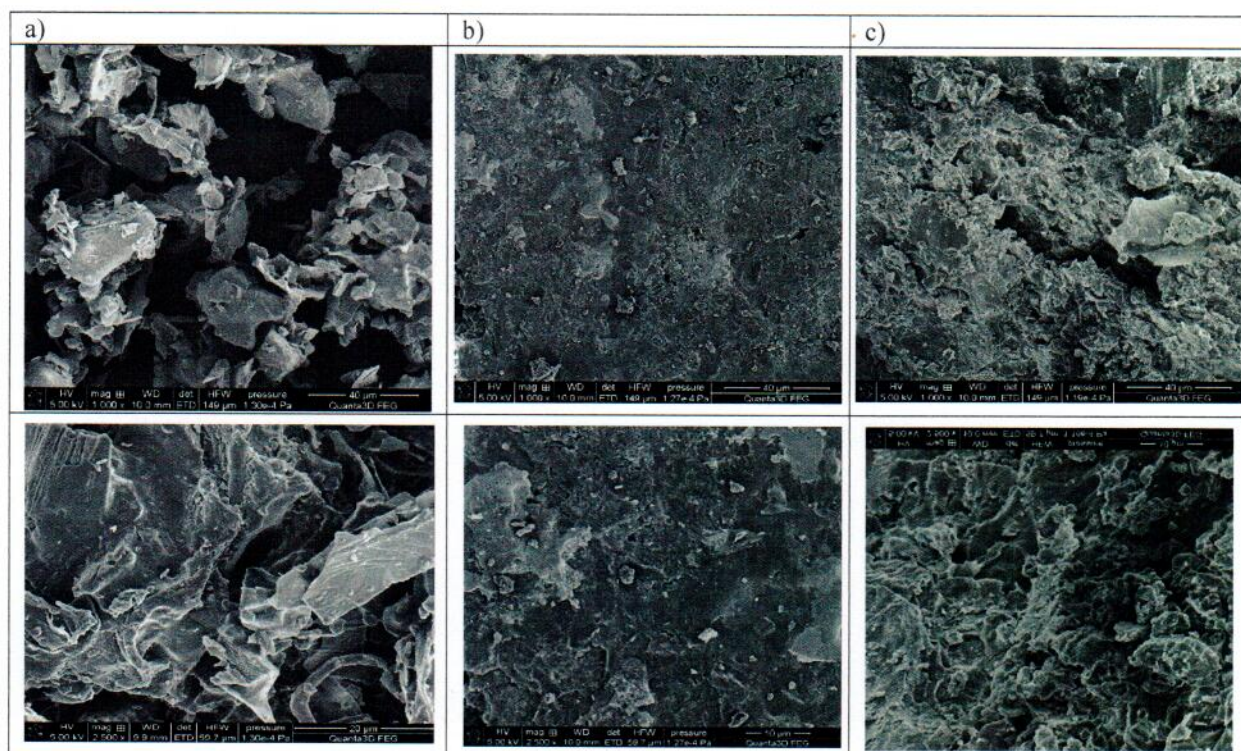
Postawiłam sobie za cel określenie właściwości sorpcyjnych taniego sorbentu na bazie inuliny uzyskanego z bulw dalii i słonecznika bulwiastego do usuwania jonów uranu(VI) i jonów fosforanowych(V) roztworów wodnych. Wybór takiego zestawu jonów był podyktowany faktem, że jony fosforanowe(V) poprawiają sorpcję jonów U(VI) [32, 33], a ponadto mogą być potencjalnie obecne w ściekach z elektrowni jądrowych obok jonów uranowych [32].

Analizując mechanizm sorpcji na tym naturalnym sorbencie dla układu dwuskładnikowego ($\text{U(VI)} + \text{PO}_4^{3-}$) posługiwałam się kilkoma metodami analitycznymi. Na podstawie widm XPS ustalone zostały formy uranu, które występują w obecnym układzie, a mianowicie są to jony o ogólnym wzorze $(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_m^{(2n-m)+}$ a także niestechiometryczne tlenki UO_{2+x} oraz nowo utworzone tlenki UO_3 . Poza tym stwierdzone zostało istnienie silnej interakcji między jonami uranowymi, a macierzą inulinową poprzez strukturalne grupy O–H inuliny, również w postaci kompleksów octanowych, czego potwierdzeniem jest obecność wiązań $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$. Obrazy SEM adsorbentu inulinowego modyfikowanego uranem przedstawione na rysunku 6 dostarczają ciekawych informacji o tym, że najprawdopodobniej na powierzchni sorbentu wytrącił się fosforan uranylu. Próbkę inuliny z uranem charakteryzują się widocznym spłaszczeniem powierzchni. Natomiast obrazy SEM próbek inuliny modyfikowanej jonami fosforanowymi i uranowymi mają wyraźnie widoczną warstwę nowo wytrąconej fazy, najprawdopodobniej fosforanu.

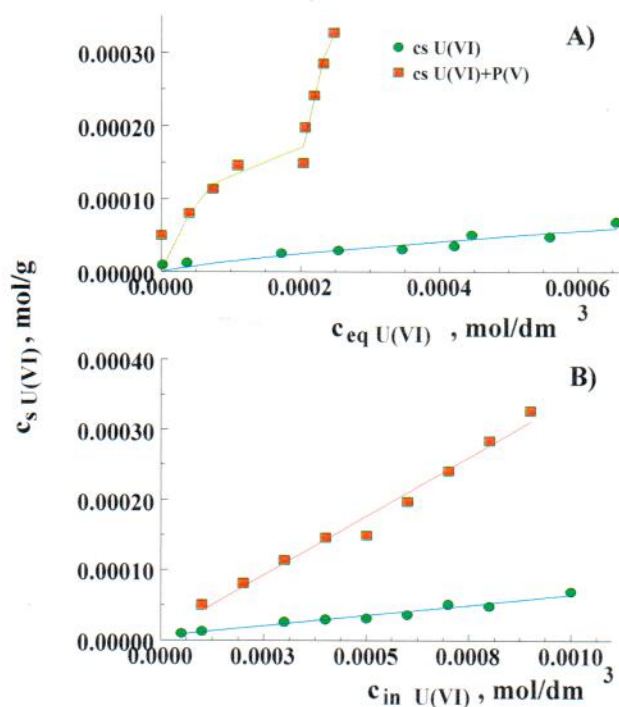
Rozpatrując mechanizm sorpcji uwzględnione zostały wartości energii E wyznaczone za pomocą modelu Dubinina–Raduszkiewicza, które wynosiły odpowiednio 14,5 kJ/mol i 12,9 kJ/mol. Wartości te mieszczą się w zakresie 8–16 kJ/mol, który jest charakterystyczny dla chemisorpcji.

Rozpatrując wykres przedstawiający izotermę adsorpcji (Rys. 7.) w układzie dwuskładnikowym (U(VI) + P(V)) można zauważyć charakterystyczne przegięcie, które sugeruje występowanie różnych miejsc adsorpcji na powierzchni sorbentu inulinowego. Obecność pierwszego miejsca adsorpcji dla jonów U(VI) stwierdza się dla wartości $c_{eqU(VI)} = 0,0002 \text{ mol/dm}^3$, po czym obserwowany jest wzrost $c_{sU(VI)}$, charakterystyczny dla drugiego miejsca adsorpcji. Ten fakt pozwala wysnuć przypuszczenie, że mamy tutaj do czynienia z wielowarstwową adsorpcją jonów U(VI).

Rozpatrując wpływ obecności jonów fosforanowych(V), stwierdzona została niewątpliwa poprawa sorpcji U(VI), gdy układ dwuskładnikowy zawierający jony: U(VI) + P(V) został porównany z układem jednoskładnikowym zawierającym jedynie jony U(VI). Oszacowano 4,5 – 5-krotny wzrost sorpcji uranu w wyniku "włączenia" jonów fosforanowych do układu sorpcyjnego, co jest wyraźnie widoczne na rysunku 7.



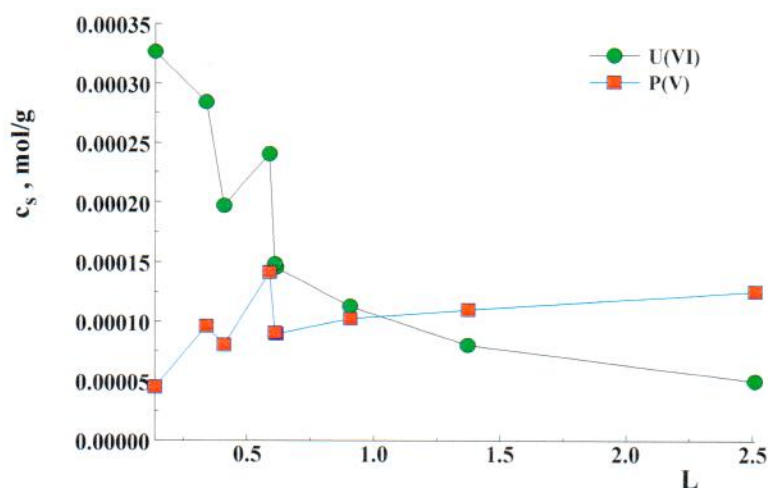
Rys. 6. Zdjęcia SEM biosorbentu na bazie inuliny: a) biosorbent–inulina, b) inulin_U, c) inulin_PO4_U.



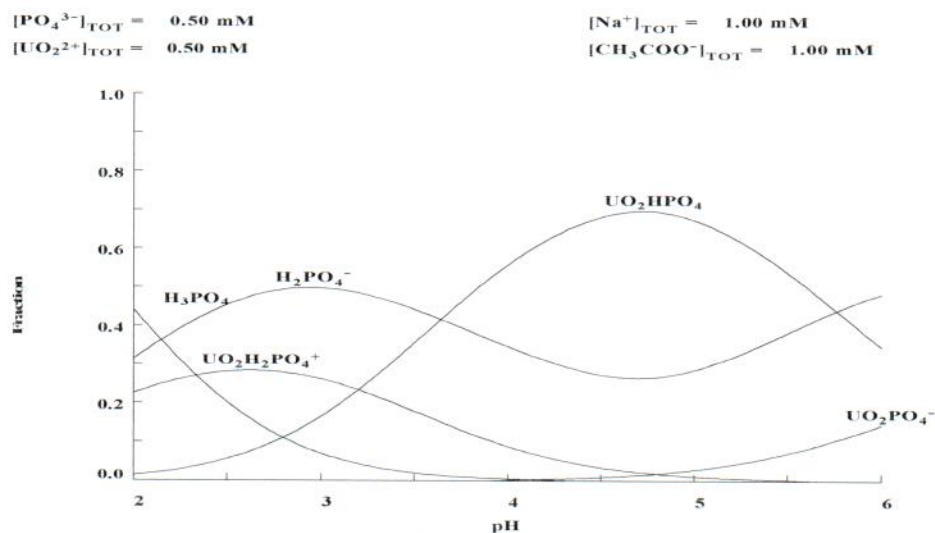
Rys. 7. Izotermy sorpcji jonów U(VI) i P(V) na sorbencie inulinowym.

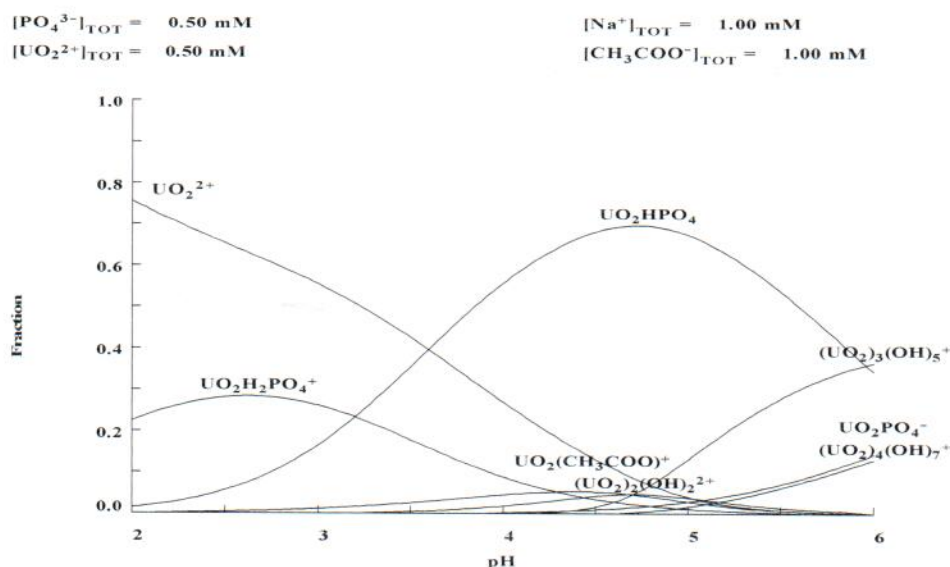
W celu oceny stechiometrii kompleksów jonów U(VI) z ligandami fosforanowymi utworzonymi na powierzchni sorbentu inulinowego zastosowana została metoda zmienności ciągłej de Job [32, 33]. Głównym założeniem tej metody jest to, że mierzona cecha kompleksu (związku/jonu kompleksowego), np. jego absorpcja UV–VIS w roztworze, ma maksymalną wartość przy charakterystycznym stosunku metal/ligand. Dotyczy to układu takiego, w którym stężenia metalu i liganda zmieniają się w sposób ciągły, a jednocześnie ich suma (całkowite stężenie molowe) jest utrzymywana na stałym poziomie. Zmiany stężeń jonów U(VI) i P(V) w fazie sorbentu inulinowego, wyrażone poprzez wartość L , czyli stosunek ligand / metal przedstawione zostały na Rys. 8. Widoczne jest pojawienie się maksimum dla U(VI) przy $L = 0,58$ i dwa maksima dla P(V) przy $L = 0,34$ i $0,58$ odpowiednio. Wartość $L = 0,58$ może odnosić się do kompleksu $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ zaadsorbowanego na inulinie, natomiast $L = 0,34$ prawdopodobnie odpowiada obecności kompleksu $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Analiza form U(VI) i P(V) występujących w równowagowej fazie wodnej (rys. 9) pokazuje, że prawdopodobnie istnieje interakcja między jonami $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ i H_2PO_4^- . Na podstawie powyższych badań stwierdzono, że sorbent inulinowy jest dobrym i efektywnym sorbentem dla jonów U(VI) w obecności fosforanów(V) w fazie wodnej. Chociaż w porównaniu z innymi sorbentami, inulina wykazuje umiarkowaną pojemność sorpcyjną dla U(VI) (78 mg/g), ma tę zaletę, że jest łatwa oraz tania do pozyskania. Uzyskane wyniki zainspirowały mnie do otrzymania sorbentów, które stanowią połączenie inuliny i bentonitu Volclay lub gliny

czerwonej, w celu zwiększenia efektywności sorpcji. Materiały te zostały wykorzystane do usuwania jonów uranilowych z roztworów wodnych o stężeniu wyjściowym $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Okazało się, że takie sorbenty wykazują bardzo wysoką sorpcję 98% i 94% w przypadku bentonitu i gliny czerwonej, odpowiednio. Są to bardzo obiecujące wyniki, dlatego też zamierzam kontynuować te badania i je odpowiednio rozszerzać.



Rys. 8. Zmiany $c_{sU(VI)}$ i $c_{sP(V)}$ ze wzrostem stosunku ligand/metal $L = c_{sP(V)}/c_{sU(VI)}$.





Rys. 9. (a, b). Rozkład form U(VI) w fazie wodnej (na podstawie symulacji z wykorzystaniem programu Medusa KTH – Chemistry/Chemical Equilibrium Diagrams) [H9].

Podsumowanie

Przedstawione powyżej sorbenty, które są szerzej omówione w cyklu prac H2–H11 mają potencjalnie znaczenie praktyczne ze względu na możliwość ich wykorzystania w oczyszczaniu ścieków. Na szczególną uwagę zasługują sorbenty otrzymane przez modyfikację z użyciem surfaktantów kationowych, gdyż umożliwiają usuwanie jonowych i niejonowych związków. W przypadku uranu(VI) otwiera się zupełnie nowe pole do działania, które wiąże się z syntezą sorbentów zawierających w swej strukturze grupy pochodzące od kwasów fosfonowych i fosfinowych. Z moich badań wynika, że krzemionka modyfikowana pochodnymi właśnie tych kwasów posiada właściwości bardzo silnie kompleksujące jony uranylowe, tak silnie, że możliwa jest sorpcja uranu(VI) z roztworów kwaśnych. Bardzo obiecujące wyniki otrzymane zostały, także dla sorbentów będących połączeniem bentonitu lub gliny czerwonej i inuliny, czyli polisacharydu, którego źródłem są bulwy roślin łatwo dostępnych, a mianowicie dali i słonecznika bulwiastego. Podsumowując przeprowadzone badania i uzyskane wyniki można wysunąć szereg ciekawych spostrzeżeń i wniosków, z których najistotniejsze stanowią podsumowanie mojego osiągnięcia:

1. Otrzymanie nowych materiałów na bazie krzemionki modyfikowanej pochodnymi kwasów fosfonowych i fosfinowych zdolnych do efektywnego usuwania jonów U(VI) z roztworów kwaśnych [H6, H11].
2. Uzyskanie 5-krotnego zwiększenia sorpcji na haloizycie impregnowanym solami izotiuronowymi [H10].

3. Określenie wpływu działania różnych czynników na właściwości sorpcyjne gliny czerwonej przez zbadanie powinowactwa wybranych jonów lantanowców do poszczególnych form tej gliny: R–gliny, H–gliny, T–gliny, Na–gliny oraz HDTMA–gliny [H4].
4. Porównanie gliny czerwonej i bentonitu w formie sodowej lub modyfikowanej za pomocą HDTMA⁺ z dodatkowo obsadzonymi jonami fosforanowymi(V) jako skutecznych sorbentów dla jonów Am(III) [H5].
5. Powiązanie właściwości chemicznych i strukturalnych badanych adsorbentów z ich zdolnością sorpcyjną względem fenolu i naftalenu [H3, H7, H8].
6. Określenie skuteczności wspólnej sorpcji jonów chromianowych(VI) i fenolu [H3], fosforanowych(V) i fenolu [H8] oraz fosforanowych(V) i U(VI) [H9].
7. Zaproponowanie mechanizmu sorpcji w oparciu o wyniki uzyskane z danych eksperymentalnych i metodami spektroskopowymi [H6, H9, H10, H11].
8. Ocena stechiometrii kompleksów jonów U(VI) z ligandami fosforanowymi utworzonych na powierzchni sorbentu na podstawie metody zmienności ciągłej de Job [H9].

W dalszych badaniach planuję kontynuować współpracę z prof. Valentinem Tertykhem i dr Tetyaną Budnyak w celu pozyskiwania ligandów, które mogą być użyte do modyfikacji sorbentów do efektywnego usuwania jonów toksycznych, w tym nie tylko U(VI), ale również As(V), Cr(VI) oraz Pb(II) i Cd(II). Swoje zainteresowania badawcze zamierzam również rozwijać w kierunku otrzymywania tanich sorbentów na bazie naturalnych materiałów, w tym również na bazie biosorbentów, które stanowią dobrą matrycę do otrzymania bardziej rozbudowanych układów sorpcyjnych.

Literatura

1. E. Görlich, Chemia krzemianów z podstawami krystalochemii i geochemii krzemianów, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1957.
2. H.H. Murray, Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing, Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite–Sepiolite, and Common Clays. Elsevier 2007.
3. M. Önal, Physicochemical properties of bentonite: an overview. Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara Series B. 52/2 (2006) 7–21.
4. S.R. Mallikarjuna, Synthesis and Properties of Polymer/Layered Silicate Clay Nanocomposites. A Thesis Submitted to the University of Pune For the degree of Doctor Of Philosophy In Chemistry. Polymer Science and Engineering Division National Chemical Laboratory, PUNE 2009.

5. J. Liu, Ch. Zhao, H. Tu, J. Yang, F. Li, D. Li, X. Liao, Y. Yang, J. Tang, N. Liu, U(VI) adsorption onto cetyltrimethylammonium bromide modified bentonite in the presence of U(VI)–CO₃ complexes. *Appl. Clay. Sci.* 135 (2017) 64–74.
6. H. He, Z. Ding, J. Zhu, P. Yuan, Y. Xi, D.Y. Yang, R.L. Frost, Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clay. Clay. Miner.* 53/3 (2005) 287–293.
7. A. Yildiz, A. Gür, Adsorption of phenol and chlorophenols on pure and modified sepiolite. *J. Serb. Chem. Soc.* 72/5 (2007) 467–472.
8. O. Özdemir, M. Cınar, E. Sabah, F. Arslan, M.S. Celik, Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 625–631.
9. N. Yener, M. Önal, G. Üstünisik, G. Sarıkaya, Thermal behavior of a mineral mixture of sepiolite and dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88/3 (2007) 813–817.
10. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Klopogge, T. Bostrom, Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir.* 21 (2005) 8675–8680.
11. D. Grabka, M. Raczynska-Żak, K. Czech, P. M. Słomkiewicz, M. A. Jóźwiak, Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 114 (2015) 321–329.
12. D. Aran, A. Maul, J.F. Masfaraud, A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance, *Geosci.* 340/12 (2008) 865–871.
13. M. Majdan, S. Pikus, A. Gajowiak, A. Gładysz-Płaska, H. Krzyżanowska, J. Żuk, M. Bujacka, Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5416–5421.
14. Ch.P. Johnston, M. Chrysochoou, Mechanisms of chromate adsorption on hematite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 138 (2014) 147–156.
15. V. Veselská, R. Fajgar, S. Číhalová, R.M. Bolanz, J. Göttlicher, R. Steininger, J.A. Siddique, M. Komárek, Chromate adsorption on selected soil minerals: Surface complexation modeling coupled with spectroscopic investigation, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 433–442.
16. M. Majdan, M. Bujacka, E. Sabah, A. Gładysz-Płaska, S. Pikus, D. Sternik, Z. Komosa, A. Padewski, Unexpected difference in phenol sorption on PTMA- and BTMA-bentonite, *J. Environ. Manage.* 91/1 (2009) 195–200.
17. M. Majdan, E. Sabah, M. Bujacka, S. Pikus, A. Gładysz-Płaska, Spectral and equilibrium properties of phenol–HDTMA- and phenol–BDMHDA-bentonite as a response to the molecular arrangements of surfactant cations, *J. Mol. Struct.*, 938 (2009) 29–33.
18. E. Osagie, C.N. Owabor, Adsorption of naphthalene on clay and sandy soil from aqueous solution. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 5/3 (2015) 345–351.

19. B. Cabal, C.O. Ania, J.B. Parra, Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media. *Chemosphere*, 76/4 (2009) 433–438.
20. A. Singh, J.G. Catalano, K.U. Ulrich, D.E. Giammar, Molecular scale structure of uranium(VI) immobilized with goethite and phosphate. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 6594–6603.
21. O. Gök, A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption kinetics of naphthalene onto organo–sepiolite from aqueous solutions, *Desalination*, 220 (2008) 96–107.
22. Z. Li, W.T. Jiang, H. Hong, An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochim. Acta A*, 71 (2008) 1525–1534.
23. M. Sprynskyy, I. Kovaluk, B. Buszewski, The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 181 (2010) 700–707.
24. K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, K. Kawamoto, T. Sasaki, H. Moriyama, Solubility product of hexavalent uranium hydrous oxide, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 42/3 (2005) 289–294.
25. S.H. Jang, S.R. Jang, G.M. Lee, J.H. Ryu, S.I. Park, N.H. Park, Halloysite Nanocapsules Containing Thyme Essential Oil: Preparation, Characterization, and Application in Packaging Materials, *J. Food. Sci.* 82/9 (2017) 2113–2120.
26. Q. Wang, J. Zhang, Y. Zheng, A. Wang, Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 113 (2014) 51–58.
27. P.C. Kunz, M.U. Kassack, A. Hamacherand, B. Spingler, Imidazole-based phosphane gold(I) complexes as potential agents for cancer treatment: synthesis, structural studies and antitumour activity, *Dalton Trans.* 37 (2009) 7741–7747.
28. T. Schultz, C. Torborg, B. Schoffner, J. Huang, A. Zapf, R. Kadyrov, A. Borner, Practical imidazole-based phosphine ligands for selective palladium catalyzed hydroxylation of aryl halides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 918–921.
29. G. Crini, Recent Developments in Polysaccharide Based Materials Used As Adsorbents in Waste Water Treatment, *Progress Polym. Sci.* 30(1) (2005) 38–70.
30. X. Qi, W. Wei, T. Su, J. Zhang, W. Dong, Fabrication of a new polysaccharide-based adsorbent for water purification, *Carbohydr. Polym.* 195 (2018) 368–377.
31. L. Dehabadi, D.L. Wilson, Polysaccharide-based materials and their adsorption properties in aqueous solution, *Carbohydr. Polym.* 113 (2014) 471–9.
32. E. Grabias, A. Gładysz-Płaska, A. Książek, M. Majdan, Efficient uranium immobilization on red clay with phosphates, *Environmental Chemistry Letters* 12/2 (2014) 297–301.
33. A. Gładysz-Płaska, E. Grabias, M. Majdan, Simultaneous adsorption of uranium(VI) and phosphate on red clay, *Progress in Nuclear Energy* 104 (2018) 150–159.

7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych (artystycznych)

Mój dorobek obejmuje łącznie:

a) **62 prace** w formie publikacji naukowej, w tym:

- 44 artykuły naukowe: 39 opublikowanych na stronie Web of Science,
- 18 rozdziałów w monografiach w języku polskim,
- 22 rozdziały w podręcznikach akademickich w języku polskim,

b) wygłosiłam również:

- wykład na zaproszenie (cykl 5 wykładów pod wspólnym tytułem „The use of natural red clay for Toxic Ions Removal”, Afyon Kocatepe University, Afyon, Turkey),
- wykład na zaproszenie na Targach Kosmetycznych „Aloe – Beauty”, Lublin 14.06.2018, Chlorofil – zastosowanie w medycynie i kosmetyce
- 4 wykłady (w ramach Dni Otwartych lub Festiwalu Nauki)
- 8 wykładów na konferencjach krajowych,
- 14 komunikatów ustnych (4 na konferencjach międzynarodowych i 10 na konferencjach krajowych),
- 53 prezentacje w formie posterów (29 na konferencjach międzynarodowych i 24 na konferencjach krajowych).

Sumaryczny *impact factor (IF)* publikacji według listy JRC: **IF = 73,767** (zgodnie z rokiem opublikowania) oraz **IF_{5 lat} = 92,923** (ostatnie 5 lat).

Liczba cytowań (CI) publikacji według bazy Web of Science (WoS): **324** bez autocytowań: **272**.

Indeks Hirscha według Web of Science (WoS): **10**.

7A. działalność naukowa przed doktoratem

Studia na kierunku Ochrona Środowiska ukończyłam w 1998 r. obroną pracy magisterskiej zatytułowanej: „Badanie współczynników transferu izotopów promieniotwórczych w układzie gleba – roślina – zwierzę, której promotorem był prof. dr hab. Stanisław Chibowski (Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów UMCS). Pracę w Zakładzie Chemii Nieorganicznej rozpoczęłam 01.01.1999 r. na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego w zespole prof. dr hab. Marka Majdana. W 2000 r. ukończyłam studia na kierunku Chemia obroną pracy magisterskiej pt. „Porównanie właściwości adsorpcyjnych klinoptilolitu i zeolitu AD10N w stosunku do jonów neodymu”, którą wykonałam pod opieką prof. dr hab. Marka Majdana. Tematykę pracy magisterskiej kontynuowałam w kolejnych latach i rozszerzyłam o badanie adsorpcji wszystkich lantanowców

na zeolitach syntetycznych typu A, Y, mordenit a także wybranych pierwiastków d-elektronowych. Ta współpraca zaowocowała opublikowaniem 14 prac (w tym 10 prac z listy filadelfijskiej) oraz obroną pracy doktorskiej pt. „Opis adsorpcji lantanowców na zeolitach A, Y i mordenicie”.

7B. Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Od lutego 2007 r. jestem zatrudniona w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na stanowisku adiunkta. Początkowo kontynuowałam badania, które były tematem mojej rozprawy doktorskiej. Zaowocowało to napisaniem trzech artykułów we współpracy z prof. dr hab. Markiem Majdanem, prof. dr hab. Stanisławem Pikusem (Zakład Krystalografii, UMCS) i prof. Włodzimierzem Lewandowskim (Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Politechnika Białostocka) oraz dr hab. Wiesławą Ferenc, prof. UMCS (Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej) i dr Janem Sarzyńskim (Instytut Fizyki, UMCS) [Gładysz-Płaska i in. (2007) *J. Colloid Interf. Sci.* 313; Gładysz-Płaska i in. (2008) *J. Colloid Interf. Sci.* 317; Gładysz-Płaska i in. (2011) *J. Mol. Struct.* 1006]. W pracach tych przedstawiona jest sorpcja lantanowców na zeolicie Y i mordenicie w odniesieniu do całego szeregu lantanowców oraz dyskutowana w ujęciu teorii efektu tetradowego i kowalencyjności tworzących się kompleksów.

Ochrona środowiska była zawsze tą dziedziną, która interesowała mnie szczególnie, w związku z powyższym rozpoczęłam badania nad usuwaniem związków toksycznych z roztworów wodnych. Przedmiotem moich badań stały się modyfikowane za pomocą soli alkiloamonowych sorbenty krzemianowe i glinokrzemianowe, ze szczególnym uwzględnieniem bentonitu oraz gliny czerwonej do usuwania fenolu, jonów chromu(VI) oraz uranu(VI). Rezultaty tych badań zostały przedstawione w pracach: [Majdan i in. (2008) *J. Mol. Struct.* 874; Majdan i in. (2009) *J. Environ. Manage.* 91 (1); Majdan i in. (2009) *J. Mol. Struct.* 938; Majdan i in. (2010) *Appl. Surf. Sci.* 256/17; Gajowiak i in. (2013) *Chem. Eng. J.* 219] oraz w pracach zaliczonych do cyklu habilitacyjnego.

W ramach współpracy z prof. dr hab. Anną Deryło-Marczewską oraz dr Dariuszem Sternikiem (Zakład Fizykochemii Powierzchni Ciała Stałego, UMCS) brałam aktywny udział w ocenie termicznej stabilności wykorzystywanych materiałów sorpcyjnych, a w szczególności bentonitu, sepiolitu i gliny czerwonej. Analiza termiczna to jedna z kluczowych metod, które wykorzystywałam w badaniach do oceny właściwości stosowanych sorbentów i ich termicznej trwałości. Z tego powodu stale współpracowałam i planuję kontynuować tę współpracę w celu wspólnej analizy i interpretacji rozkładów termicznych sorbentów. Dotychczasowe wyniki naszej pracy zostały przedstawione między innymi w publikacjach [Sternik i in. (2011) *J. Therm. Anal. Calorim.* 103; Sternik i in. (2017) *J. Therm. Anal. Calorim.* 129/3] oraz w pracach z cyklu habilitacyjnego.

Kolejną metodą pomocną w charakterystyce adsorbentów jest mikroskopia skaningowa, zwłaszcza wyposażona w analizę rentgenowską pierwiastków w wybranych punktach powierzchni próbki (SEM + EDS). Możliwa jest dzięki temu obserwacja zarówno zmian strukturalnych powierzchni adsorbentów oraz analiza składu pierwiastkowego w postaci mappingów. Metodę tę wykorzystywałam dzięki nawiązaniu współpracy z mgr Emilem Ziębą (Interdyscyplinarne Centrum Badań Naukowych, KUL) a wyniki zaprezentowane zostały w formie publikacji oraz komunikatów konferencyjnych.

Od 2010 roku współpracuję z dr hab. Renatą Łyszczyk (Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, UMCS). Naszym wspólnym tematem zainteresowań są kompleksy lantanowców w odniesieniu do ich właściwości luminescencyjnych [Łyszczyk i in. (2011) *J. Anal. Appl. Pyrol.* 92]. Innym aspektem naszych wspólnych badań była synteza porowatego polimeru koordynacyjnego zdolnego do wychwytywania jonów uranu z roztworów wodnych. Otrzymany przez nas polimer okazał się bardzo selektywnie usuwać jony uranu(VI) w obecności kationów: Mn^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , As^{3+} z roztworów wodnych. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w formie trzech posterów na konferencjach krajowych (Forum Innowacyjne Materiały, 18–19.06.2013 Lublin; Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, 17–20.04.2016 Lublin) a także międzynarodowych (XV Ukrainian–Polish Symposium, Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference, Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, 12–15.09.2016, Lviv, Ukraine). W przygotowaniu znajduje się obecnie artykuł, w którym przedstawione i dyskutowane będą wyniki tych badań.

Stale starałam się poszerzać swoją wiedzę i doskonalić umiejętności badacza, dlatego też odbyłam tygodniowe szkolenie w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Waluka z zakresu spektrofotometrii. Zdobytą wiedzę starałam się wykorzystać podejmując współpracę z dr hab. Magdaleną Makarską-Białokoz. Nasza współpraca dotyczyła spektroskopowej analizy porfiryn z dodatkiem beta-myrcenu. Zaowocowało to napisaniem artykułu, w którym zostało przedstawione i omówione zachowanie dwóch porfiryn oraz ich kompleksów z cynkiem w chloroformie z dodatkiem beta-myrcenu poddawanych napromieniowaniu [Makarska-Białokoz i in. (2016) *J. Mol. Struct.* 1125].

W ramach współpracy z dr hab. Ewą Skwarek z Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów UMCS oraz dr hab. Dorotą Kołodyńską, prof. UMCS z Zakładu Chemii Nieorganicznej UMCS przeprowadziłam badania sorpcji jonów uranu(VI) na nanotlenku Pyrolox oraz na hydroksyapatycie. Interesujące wyniki jakie uzyskaliśmy dla hydroksyapatytu skłoniły nas do zmodyfikowania tego materiału i wzbogacenia go w takie pierwiastki jak: P, C, Ag oraz Ca uzyskując tym samym

nowe sorbenty: C–HAP, P–HAP, Ag–HAP oraz Ca–HAP. Wyniki badań zostały opublikowane w pracach [Gładysz–Płaska i in. (2017) *Nanoscale. Res. Lett.* 12/95; Skwarek i in. (2017) *Nanoscale. Res. Lett.* 12/278] natomiast kolejna praca jest w trakcie recenzji.

Bardzo owocną współpracę nawiązałam z prof. Valentinem Tertykhem i dr Tetyaną Budnyak z Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine oraz prof. Igo-rem Komarovem z Taras Shevchenko National University of Kyiv. Sorbenty syntezowane w zespole prof. V. Tertykha na bazie krzemionki modyfikowanej pochodnymi kwasu fosfinowego lub fosfonowego były przeze mnie badane w celu wykorzystania ich do usuwania jonów uranu(VI). Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w dwóch pracach włączonych do cyklu habilitacyjnego [H6, H11].

W okresie 17–23.06.2012 uczestniczyłam w wyjeździe naukowym na zaproszenie Prof. Mustafa Uçara w ramach którego odwiedziłam Department of Analytical Chemistry (Afyon Kocatepe University, Turcja). Głównym celem wyjazdu było zaprezentowanie pracownikom i studentom uniwersytetu cyklu 5 wykładów pod wspólnym tytułem “The Use of Natural Red Clay for Toxic Ions Removal”. Dodatkowo, w ramach pobytu w Afyon Kocatepe University odbyłam konsultacje naukowe dotyczące oddziaływań zeolitów ze związkami organicznymi.

Współpraca z dr Leonem Fuksem z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie umożliwiła mi odbycie krótkiego wyjazdu stażowego w dniach 21.07.2013 – 30.08.2013. W trakcie tego pobytu realizowałam wspólnie z mgr Agatą Oszczak badania dotyczące adsorpcji ameryku-241 na glinie czerwonej i bentonicie Volclay, które były częścią zadania w granice „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” nr rej.: ZPS/410/J4/143321/1/KW/z/10. Miałam również możliwość zapoznać się z technikami i metodami badawczymi stosowanymi w tym Instytucie.

Moje zainteresowania sorbentami pochodzenia naturalnego zainspirowały mnie do podjęcia współpracy z dr hab. Mariuszem Trytkiem z Zakładu Mikrobiologii Przemysłowej UMCS, dzięki któremu uzyskałam sorbent na bazie słonecznika bulwiastego, będącego źródłem polisacharydu – inuliny. Wspólnie przygotowaliśmy zgłoszenie patentowe: A. Gładysz–Płaska, Marek Majdan, Mariusz Trytek pt. „Biosorbent do oczyszczania środowisk wodnych z metali ciężkich, związków organicznych i pierwiastków radioaktywnych oraz sposób usuwania takich związków chemicznych z użyciem tego biosorbentu” – P.410386, data zgłoszenia 04.12.2014. Owocem naszej współpracy stała się wspólna publikacja, włączona do cyklu habilitacyjnego [H9].

Wyniki swoich badań prezentowałam na licznych konferencjach międzynarodowych i krajowych, m.in. International Symposium of Physicochemical Methods of Separation Ars Separatoria, Forum Zeolitowe, International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical

Techniques, Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Zjazd PTChem i SITPChem, International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials – HYMA, 3rd COMPOSITUM Conference Hybrid Nanocomposites and Their Applications, Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC–TAC2), Forum Innowacyjne Materiały, 1st South East European Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SEE SDEWES Ohrid 2014, NUTECH 2014 Development and Applications of Nuclear Technologies, International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Ukrainian-Polish Symposium, Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2017), International Conference on Molecular Spectroscopy.

Byłam recenzentem artykułów w czasopismach naukowych indeksowanych w bazie Journal Citation Reports: Adsorption Science and Technology (5), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (4), Energy & Fuels (2), Desalination and Water Treatment (4), Chemical Engineering Journal (3), Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (3), Industrial & Engineering Chemistry Research (4).

7C. Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w tych projektach

- Jestem kierownikiem zadania badawczego NCN Miniatura 1 2017/01/X/ST4/01939 pt.: „Wspólna sorpcja jonów U(VI) i As(V) na sorbencie glinokrzemianowopolisacharydowym modyfikowanym tiomocznikiem”, czas realizacji 10.02.2018 – 09.02.2019 r.
- Uzyskałam grant zespołowy Prorektora UMCS ds. Badań Naukowych i Współpracy Międzynarodowej Nr grantu BW–03–1101–20–09 pt. „Zastosowanie modyfikowanej gliny do usuwania chromianów z roztworów wodnych”, którego byłam kierownikiem i głównym wykonawcą. Projekt został zrealizowany w 2008 roku.
- Brałam udział w realizacji grantu pt. „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” w latach 2011–2013. Był to Strategiczny Projekt Badawczy przygotowany wspólnie z Zakładem Radiochemii Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie nr rej.: ZPS/410/J4/143321/1/KW/z/10. W trakcie realizacji tego grantu odbyłam staż naukowy (21.07.2013 – 30.08.2013) w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (opiekun dr

Leon Fuks), podczas którego wykonywałam badania sorpcji Am-241 na glinie czerwonej. Wyniki tych badań zostały przedstawione w pracy włączonej do cyklu habilitacyjnego [H5].

- Brałam udział w przygotowaniu grantu międzynarodowego wspólnie z prof. dr hab. Markiem Majdanem oraz prof. Eyubem Sabahem (Afyon Kocatepe University, Engineering Faculty, Dept. of Coal and Mineral Processing, Turkey) pt. „Zastosowanie bentonitu i sepiolitu do usuwania uranu, lantanowców, fenolu i chromianów z roztworów wodnych” Nr DWM/N107/Turcja/2008. Projekt został oceniony bardzo dobrze i zakwalifikowany do finansowania, jednak z powodu nie dopełnienia formalności (braku podpisu umowy Polsko-Tureckiej na szczeblu międzynarodowym) niestety nie mógł być realizowany. W grantcie występowałam jako wykonawca.
- Brałam udział w opracowaniu i przygotowaniu wniosku o grant międzynarodowy Polsko-Turecki POLTUR/PANCLAY/10/2015 pt. „Wspomagana adsorpcja pirenu na nowej generacji hybrydowych adsorbentach glinowych stosowanych w procesie uzdatniania wody” – „Enhanced adsorption of pyrene on new-generation hybrid clay adsorbent for water treatment”. Projekt został przygotowany we współpracy z prof. Birgül Benli (Mining Faculty of Istanbul Technical University) oraz prof. Eyup Sabah (Afyon Kocatepe University, Engineering Faculty, Dept. of Coal and Mineral Processing). Grant został dobrze oceniony, jednak w drodze konkursu nie uzyskał finansowania.

Agnieszka Gładysz-Płaska