

Streszczenie pracy doktorskiej w języku polskim

Celem rozprawy doktorskiej było określenie mechanizmu adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych na powierzchni wybranych minerałów ilastych bez i w obecności jonów metali ciężkich (w formie kationu, jak i anionu). W przeprowadzonych badaniach wykorzystano kilka rodzajów poliakrylamidu jonowego – odmianę anionową oraz kationową o różnej zawartości grup funkcyjnych zdolnych do dysocjacji. Z tego względu możliwe było wyjaśnienie wpływu struktury makrocząsteczek polimerowych na sposób ich wiązania na powierzchni ciała stałego. Jako adsorbent zastosowano dwa glinokrzemiany warstwowe o odmiennej budowie wewnętrznej – montmorylonit (typ 2:1) oraz kaolinit (typ 1:1). Sposób wzajemnego położenia pakietów warstwowych w strukturze tych minerałów ilastych, tym samym ich pojemność sorpcyjna wpływa na mechanizm adsorbowania się jonów metali oraz związków wielkocząsteczkowych na ich powierzchni. Oprócz charakteru jonowego polimeru i rodzaju ciała stałego przeprowadzone pomiary koncentrowały się również na określeniu wpływu pH roztworu, kolejności dodatku adsorbatów do układu oraz stężenia jonów pierwiastków ciężkich na efektywność procesu adsorpcji poliakryloamidów, chromu(VI) oraz ołowiu(II) na powierzchni minerałów ilastych.

Wpływ czynników takich jak: pH roztworu, rodzaj minerału, typ flokulanta PAM, formy jonowej metalu ciężkiego oraz kolejność dodawania poszczególnych adsorbatów do układu, na efektywność adsorpcyjną oraz stabilność układu minerał ilasty-polimer-metal ciężki wyznaczono w oparciu o wyniki pomiarów adsorpcyjnych, elektrokinetycznych oraz stabilnościowych. Badania wielkości adsorpcji makrocząsteczek poliakryloamidowych, a także anionów Cr(VI) lub kationów Pb(II) prowadzono w układach prostych, zawierających polimer lub jony metalu, oraz mieszanych, gdzie obecne były oba adsorbaty w pH neutralnym lub lekko kwaśnym. Pomiary elektrokinetyczne oraz stabilnościowe wodnych roztworów minerałów ilastych bez i z dodatkiem jonowego poliakryloamidów/jonów metali ciężkich pozwoliły na ustalenie wpływu adsorpcji obu adsorbatów na trwałość suspensji oraz na scharakteryzowanie procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe/roztwór.

Analiza wyników przeprowadzonych pomiarów potwierdza wpływ wymienionych czynników na mechanizm adsorpcji jonowych flokulantów PAM. Wartość pH wpływa zarówno na właściwości powierzchniowe minerału, formę jonu metalu ciężkiego, jak i na

konformację makrocząsteczek polimerowych, które ulegają adsorpcji poprzez oddziaływanie elektrostatyczne oraz mostki wodorowe. Struktura wewnętrzna glinokrzemianów warstwowych decyduje o sposobie i efektywności wiązania się jonów metali oraz związków wielkocząsteczkowych o różnym charakterze jonowym. Minerale ilaste posiadające w swojej strukturze przestrzenie międzypakietowe wykazują znacznie lepsze zdolności sorpcyjne. Obecność różnego rodzaju ładunku w łańcuchu polimerowym determinuje rodzaj konformacji jaką przyjmuje adsorbując się na ciele stałym oraz jego powinowactwo do powierzchni ciała stałego. Mechanizm adsorpcji poliakryloamidowych flokulantów na cząstkach minerału glebowego zależy również od obecności metali ciężkich w układzie. Pierwiastki te, zarówno w postaci kationu, jak i anionu wykazują powinowactwo do powierzchni ciała stałego, przez co ulegając na niej adsorpcji wpływają na ładunek powierzchniowy oraz, w przypadku glinokrzemianów warstwowych typu 2:1, powodują zmiany w ich strukturze, czego efektem jest zwiększenie zdolności adsorpcyjnej minerału. Dodatkowo zaadsorbowane makrocząsteczki poliakrylamidu jonowego wpływają na modyfikację powierzchni glinokrzemianów, co prowadzi do zwiększenia skuteczności adsorpcji metali ciężkich na powierzchni montmorylonitu i kaolinitu, tym samym ich akumulacji i unieruchomienia w środowisku glebowym. Mechanizm adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych zależy również od kolejności dodatku adsorbatów do układu adsorpcyjnego, które wykazują różne lub podobne powinowactwo do powierzchni minerału i konkurują o centra aktywne minerałów ilastych. Dodatek jonowego poliakrylamidu w różny sposób wpływa na trwałość suspensji glinokrzemianu – adsorpcja kationowego PAM na powierzchni minerału powoduje flokulację i sprzyja tworzeniu agregatów o dużych rozmiarach, natomiast anionowy polimer wzmacnia trwałość suspensji minerałów.

Uzyskane wyniki oraz ich interpretacja umożliwiły scharakteryzowanie procesów zachodzących na granicy faz ciało stałe/roztwór, tym samym pozwoliły określić mechanizm adsorpcji kationów bądź anionów metali ciężkich oraz poliakryloamidowych flokulantów jonowych na powierzchni cząstek minerałów ilastych. Wyjaśnienie sposobu oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a ciałem stałym, a także tworzenia połączeń kompleksowych poliakrylamid-metal ciężki umożliwiło wyznaczenie wpływu tych środków strukturotwórczych na mobilność jonów pierwiastków ciężkich oraz akumulację w środowisku glebowym.

Streszczenie pracy doktorskiej w języku angielskim

The aim of the doctoral dissertation was to determine the mechanism of polyacrylamide flocculants adsorption on the surface of selected clay minerals without and in the presence of heavy metal ions (in the form of cation and anion). Several types of ionic polyacrylamide (anionic and cationic) with different contents of functional groups capable of dissociation were used in the study. Therefore, it was possible to explain the influence of the structure of polymer macromolecules on the mechanism of their adsorption on the solid surface. Two layered aluminosilicates with different internal structure were used as the adsorbent – montmorillonite (type 2:1) and kaolinite (type 1:1). The mutual arrangement of the layered packages in the structure of these clay minerals affects their sorption capacity, thus the mechanism of metal ions and macromolecular compounds adsorption on their surface. In addition to the ionic nature of the polymer and the type of solid, the research also focused on determining the effect of the solution pH value, order of adsorbate addition to the system and the concentration of heavy element ions on the effectiveness of the ionic polyacrylamide, chromium(VI) and lead(II) adsorption process on the surface of clay minerals.

The impact of factors such as: pH of the solution, type of mineral and PAM flocculant, ionic form of heavy metal and the individual adsorbates addition order to the system on the adsorption efficiency and stability of the clay mineral-polymer-heavy metal system was determined based on the results of adsorption, electrokinetic and stability studies. The adsorption measurements were performed with the two solution pH values (neutral and slightly acidic). The ionic polyacrylamide or Cr(VI)/Pb(II) ions adsorbed amount was studied in the in systems containing polymer or metal ions, and mixed systems, where both adsorbates were added together. The electrokinetic and stability measurements of clay minerals aqueous solutions without and in the presence of ionic polyacrylamide/heavy metal ions allowed to determine the influence of both adsorbates adsorption on the suspension stability and to characterize the processes taking place at the solid/solution interface.

The analysis of the measurements data confirmed the influence of the above-mentioned factors on the adsorption mechanism of PAM ionic flocculants. The pH value affects both the surface properties of the mineral, the form of the heavy metal ion and the conformation of polymer macromolecules, which adsorption is caused by electrostatic interaction and hydrogen bridges formation. The internal structure of layered aluminosilicates affects the mechanism and

efficiency of binding metal ions and ionic macromolecular compounds and heavy metal ions binding process. Clay minerals with interlayered spaces space between individual packages show higher sorption capacity. The presence of negative or positive charge affects the conformation adsorbed macromolecular chains on the solid thus determines its affinity to the surface of the mineral. The mechanism of ionic polyacrylamide flocculants adsorption on soil mineral particles also depends on the presence of heavy metals in the system. These elements, both in the form of a cation and an anion, show an affinity for the surface of a solid. The ion binding process affects the surface charge of aluminosilicate and, in the case of 2:1 clay minerals, changes their structure which results in adsorption capacity increase. Additionally, the adsorbed polyacrylamide macromolecules modify the surface of aluminosilicates, which leads to an increase in the adsorption efficiency of heavy metal ions on the surface of montmorillonite and kaolinite, thus their accumulation and immobilization in the soil environment. The mechanism of adsorption of polyacrylamide flocculants also depends on the order of addition of adsorbates to the adsorption system, which show different or similar affinity to the surface of the mineral and compete for active sites of clay minerals. The addition of ionic polyacrylamide influences the stability of aluminosilicates suspension in various ways – adsorption of cationic PAM on the surface of the mineral causes flocculation and promotes the formation of large aggregates while the anionic polymer enhances the stability of the mineral suspension.

The obtained results and their interpretation enabled the characterization of the processes taking place at the solid/solution interface, and thus the heavy metal cations or anions and polyacrylamide ionic flocculants mechanism adsorption on the clay mineral particles determination. The explanation of the interaction between polymer macromolecules and a solid surface as well as formation of polyacrylamide and heavy metal complexes allowed to determine the influence of these soil flocculants on the mobility of heavy element ions and their accumulation in the soil environment.