

dr inż. Joanna Kluczka
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Załącznik numer 3
do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego
AUTOREFERAT
wersja polskojęzyczna

Gliwice, 2019

I. Imię i nazwisko

Joanna Kluczka

ORCID: 0000-0002-4937-7832

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne

- 10.1999** **doktor nauk chemicznych w zakresie chemii**
Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice
Dezaktywacja metalicznej rtęci w materiałach użytkowych i odpadach przemysłowych.
Promotor: dr hab. Jerzy Ciba
Recenzenci: prof. dr hab. n. przyr. Jerzy Kwapuliński
 prof. dr hab. inż. Irena Staneczko-Baranowska
- 06.1997** **studia podyplomowe "Zarządzanie przedsiębiorstwem"**
Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, Gliwice
- 11.1989** **magister inżynier chemik**
specjalność: technologia chemiczna nieorganiczna
Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice
Badania procesu elektrochemicznego uzdatniania soli odpadowej z produkcji chwałstoksu do wytwarzania chloranu sodowego
Promotor: prof. dr hab. inż. Witold Gnot

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ /artystycznych

- 2006 – obecnie adiunkt**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii.
- 2002 – 2003** **specjalista ds. elektrochemii**, podoktorski staż naukowo – przemysłowy (12 miesięcy) w Firmie Chemicznej „Dwory” S.A. w Oświęcimiu;
- 1995 – 1999** **doktorant**, studia doktoranckie w zakresie „Technologii i Inżynierii Chemicznej”, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Gliwice;
- 1991 – 2006¹** **asystent**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej;
- 1990 – 1991** **asystent stażysta**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej

¹ Czynną pracę zawodową przerywałam 3 razy na sumaryczny okres około 2 lat, aby skorzystać z urlopów macierzyńskiego i wychowawczego.

IV. Wskazanie osiągnięcia² 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. 2017 r. poz. 1789)

1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Hybrydowe sorbenty związków boru: otrzymywanie, badanie właściwości i modelowanie sorpcji

2. Publikacje lub inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

	Publikacja	Impact factor*	Punkty MNiSW	Liczba cytowań (bez autocyt.)
H1	J. Kluczka [✉] , J. Trojanowska, M. Zołotajkin, J. Ciba, M. Turek, P. Dydo. (2007) Boron Removal from Wastewater Using Adsorbents, Environmental Technology 28, 105-113.	0,735	10	22(19)
H2	J. Kluczka [✉] , T. Korolewicz, M. Zołotajkin, W. Simka, M. Raczek. (2013) A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions. Environmental Technology 34 (11), 1369-1376.	1,197	25	11(7)
H3	J. Kluczka [✉] , J. Trojanowska, M. Zołotajkin. (2015) Utilization of fly ash zeolite for boron removal from aqueous solution. Desalination and Water Treatment 54 (7), 1839-1849.	1,272	20	10(7)
H4	J. Kluczka [✉] . (2015) Boron Removal from Aqueous Solutions using an Amorphous Zirconium Dioxide, International Journal of Environmental Research 9 (2), 711-720.	0,992	20	7(4)
H5	J. Kluczka [✉] , M. Gnus, G. Dudek, R. Turczyn. (2017) Removal of boron from aqueous solution by composite chitosan beads, Separation Science and Technology 52 (9), 1559-1571.	1,200	25	4(3)
H6	J. Kluczka [✉] , A. Tórz, D. Łącka, A. Kazek-Kęsik, J. Adamek. (2018) Boron removal by adsorption on cobalt(II) doped chitosan bio-composite, Journal of Polymers and the Environment 26 (5), 2039-2048.	1,971	30	1(0)

² W przypadku, gdy osiągnięciem tym jest praca/ prace wspólne, należy przedstawić oświadczenia wszystkich jej współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie. W przypadku, gdy praca zbiorowa ma więcej niż pięciu współautorów, habilitant załącza oświadczenie określające jego indywidualny wkład w powstanie tej pracy oraz oświadczenia co najmniej czterech pozostałych współautorów.

H7	J. Kluczka ✉, M. Gnus, A. Kazek-Kęsik, G. Dudek. (2018) Zirconium-chitosan hydrogel beads for removal of boron from aqueous solutions, <i>Polymer</i> 150, 109-118.	3,483	40	2(2)
H8	J. Kluczka ✉, W. Pudło, K. Krukiewicz. (2019) Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons, <i>Chemical Engineering Research and Design</i> , przyjęty do druku	2,795	30	0
H9	J. Kluczka ✉, G. Dudek, A. Kazek-Kęsik, M. Gnus. (2019) Chitosan hydrogel beads supported with ceria for boron removal, <i>International Journal of Molecular Sciences</i> 20, 1567.	3,687	30	0
H10	J. Kluczka ✉, G. Dudek, A. Kazek-Kęsik, M. Gnus, M. Krzywiecki, K. Mitko, K. Krukiewicz. (2019) The use of lanthanum ions and chitosan for boron elimination from aqueous solutions, <i>Polymers</i> 11, 718.	2,935	40	0
	SUMA	20,267	270	57(42)**

✉ autor korespondencyjny;

* wskaźnik IF podano zgodnie z rokiem opublikowania. W przypadku prac wydanych w 2018 i 2019 roku przyjęto IF za rok 2017;

** według bazy Scopus (dostęp 25.04.2019).

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

3.1. WPROWADZENIE

Bor jest obecnie szeroko stosowany w wielu branżach przemysłowych. Pierwiastek ten i jego związki chemiczne wykorzystywane są między innymi do produkcji szkła, ceramiki, porcelany, kosmetyków, półprzewodników, dywanów, tkanin ognioodpornych oraz w technice jądrowej. Największym odbiorcą jest przemysł szklarski, który zużywa ponad połowę światowej produkcji boru. W następnej kolejności związków boru używa się do produkcji nawozów sztucznych, w branży spawalniczej, oraz do produkcji środków czyszczących, paliw i katalizatorów. Bor ma też ważne znaczenie w branży militarnej i syntezie organicznej [1].

Zawartość boru w środowisku naturalnym kształtuje się następująco: 10 mg/kg w skorupie ziemskiej, 0,01-0,20 mg/dm³ w słodkich wodach naturalnych, 4,5 mg/dm³ w wodach morskich, 10-100 mg/kg w glebach i 2-5 ng/m³ w powietrzu [2]. W wielu rejonach świata odnotowuje się lokalnie podwyższone względem naturalnych stężenie boru w wodach, ściekach i glebie. Przyczyną takiego stanu może być występowanie anomalii geochemicznych lub odprowadzanie do środowiska ścieków komunalnych lub przemysłowych. Duża emisja boru do środowiska dotyczy głównie krajów, w których wydobywa się minerały zawierające ten pierwiastek oraz produkuje jego związki. Znaczący wpływ ma również eksploatacja wód termalnych. W Polsce do obszarów, na których zanotowano podwyższone stężenie boru, zalicza się okolice Tarnowskich Gór (woj. Śląskie). Wody podziemne i rzeki zawierają tam 3-6 mg/dm³ boru, co jest spowodowane przedostawaniem się do nich odcieków ze składowiska odpadów niebezpiecznych zlokalizowanego na terenie byłych Zakładów Chemicznych „Tarnowskie Góry”. Duże ilości boru występują także w ściekach z instalacji mokrego odsiarczania spalin, gdzie jego stężenie mieści się w zakresie 30-300 mg/dm³ w zależności od gatunku węgla [3,4].

Bor jest istotnym mikroelementem dla roślin i zwierząt, ale przedział między dawką niezbędną dla ich prawidłowego funkcjonowania a nadmierną jest wąski. Zbyt duże ilości boru w wodach irygacyjnych mogą skutkować w obniżeniu, czy nawet zniszczeniu plonów niektórych roślin, szczególnie tych bardziej wrażliwych na nadmiar boru, np. pomarańczy, cytryn, ziemniaków, cebuli czy pszenicy. Dzienna dawka tolerowana przez dorosłego człowieka nie powinna być większa niż 0,16 mg na kg masy ciała. Przekroczenie tej dawki może skutkować uszkodzeniem układu nerwowego i zaburzeniami gospodarki Ca, P i F, istotnych dla metabolizmu ludzi. Stąd, dopuszczalne stężenie boru w wodzie pitnej, wodzie do nawadniania pól oraz w ściekach jest limitowane, natomiast wartości normatywne różnią się w zależności od regionu świata.

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaleca, aby stężenie boru w wodzie pitnej nie przekraczało 2,4 mg/dm³ [5]. Jednak tylko kilka krajów, stosuje się do wytycznych WHO (poprzednie zalecenia z roku 1998 wynosiły 0,5 mg/dm³), pozostałe mają ustalone własne limity. W Polsce dopuszczalne stężenie boru reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [6], oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu

ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [7] i wynosi ono 1 mg/dm^3 .

Do szeroko badanych i stosowanych metod usuwania boru zalicza się: wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków boru, sorpcję, odwróconą osmozę (RO) i elektrodializę (ED). W procesie odsalania wody morskiej, stosuje się powszechnie proces RO w środowisku kwaśnym i obojętnym, w którym membrany charakteryzują się dużym współczynnikiem retencji soli (ponad 99%), ale niższym stopniem zatrzymania boru (40-90% w zależności od klasy membrany). Metoda ta często nie gwarantuje oczyszczenia wody z boru do stężenia zgodnego z lokalnymi przepisami. Aby zatrzymać bor w ok. 98%, stosuje się kilkustopniowy system RO z modyfikacją pH, znacznie jednak podrażający koszty inwestycyjne i generujący 10% straty wody [4].

Innym możliwym rozwiązaniem jest układ RO zintegrowany z selektywną sorpcją (nazywany również nieprecyzyjnie wymianą jonową). W tym procesie w pierwszym etapie następuje odsolenie wody na membranach RO i częściowe usunięcie boru, w drugim etapie następuje zatrzymanie boru na żywicach selektywnych względem boru (BSR). Żywice BSR zbudowane są najczęściej z makroporowatej matrycy polistyrenowej sieciowanej diwinylobenzenem i przyłączonej grupy funkcyjnej N-metylo-D-glukaminy, która niezależnie od odczynu pH, temperatury i zasolenia wody, tworzy z borem(III) trwałe kompleksy. W układzie tym bor usuwany jest do stężenia poniżej 1 mg/dm^3 , metoda ta nie należy jednak do tanich ze względu na koszty inwestycyjne (żywicy i chemikaliów) oraz operacyjne. Do innych, badanych w ostatnich latach obiecujących metod zintegrowanych zaliczyć można układ sorpcyjno-membranowy, w którym stosuje się żywice jonowymienne BSR o bardzo małym uziarnieniu, oddzielane po procesie sorpcji metodą mikro- lub ultrafiltracji [3].

Zaletą żywic BSR jest możliwość wielokrotnego ich używania w cyklu sorpcja-desorpcja i zastosowania w układach przepływowych. Ich wadą jest stosunkowo wysoka cena i wrażliwość na zanieczyszczenia, m.in. na zawiesiny i utleniacze, np. aktywny chlor. Powoduje to poszukiwanie alternatywnych materiałów sorpcyjnych charakteryzujących się wysoką efektywnością i dobrą charakterystyką sorpcji-desorpcji boru, a przy tym relatywnie tanich. Sorbenty takie znalazłyby zastosowanie w jedno i wieloetapowych układach sorpcyjnych, jak również mogłyby zastąpić drogie żywice BSR w układach sorpcyjno-membranowych, co obniżyłoby koszty inwestycyjne w metodach zintegrowanych [8].

Powszechnie stosowanymi obecnie sorbentami w procesie oczyszczania ścieków i uzdatniania wód są węgle aktywne, tlenki i wodorotlenki metali, zeolity naturalne i syntetyczne oraz silikażele [9].

Węgla aktywne są najczęściej stosowanymi sorbentami w przemyśle i ochronie środowiska. Otrzymywane są z różnych amorficznych materiałów węglowych - węgla kamiennego lub brunatnego, antracytu, torfu, materiałów pochodzenia drzewnego, pestek i łupin niektórych owoców, a także z polimerów naturalnych i syntetycznych - zwykle na drodze karbonizacji w temperaturze do 800°C i atmosferze gazu obojętnego (np. azotu, argonu). Ich właściwości sorpcyjne wynikają z mikroporowatej struktury oraz rozwiniętej powierzchni właściwej, na której znajdują się liczne reaktywne centra [10]. Węgla aktywne z powodzeniem są stosowane w eliminowaniu przykrego zapachu i smaku oraz do odbarwiania uzdatnianej wody [10]. Wykorzystuje się je również do bardziej

wyrafinowanych zastosowań, np. do usuwania farmaceutyków [11], czy materii organicznej [12]. Skuteczność węgla aktywnych w usuwaniu różnych nieorganicznych zanieczyszczeń jest udokumentowana [13,14], jednak ich zdolności sorpcyjne względem związków boru są umiarkowane [15]. Poprawę wydajności sorpcji boru można uzyskać przez modyfikowanie węgla, np. w wyniku impregnacji różnymi substancjami chemicznymi [16].

Do sorpcji/współstrącania boru na uwodnionych tlenkach/wodorotlenkach metali mają zastosowanie takie metale jak Al, Fe, Mg, Co, Ni, Zn, które tworzą związki o dużej powierzchni właściwej lub trudno rozpuszczalne oksoborany. Dowiedziono [17], że związki boru najlepiej współstrącają się na wodorotlenkach niklu(II) i glinu. Metodą tą można usunąć nawet 80% boru z roztworu, a pojemność sorpcyjna w optymalnych warunkach wynosi 85 mg na 1 g metalu, jeśli jonem metalu jest Al^{3+} . Chemiczne strącanie związków boru wymaga wysokiego odczynu pH roztworu – ponad 9, i dużego stężenia jonów metalu, czego efektem jest znaczne zasolenie roztworu. Rzadko tutaj można osiągnąć końcowe stężenie boru w oczyszczonych ściekach poniżej zalecanych limitów [4]. Metoda ta nie należy do ekonomicznych, gdyż konieczne jest filtrowanie i zagospodarowanie dużych ilości osadu [8].

Zeolity pochodzenia naturalnego to uwodnione krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych i ziem alkalicznych, charakteryzujące się otwartą strukturą szkieletową [9]. Główny kierunek zastosowania w rolnictwie i ochronie środowiska zeolity zawdzięczają właściwościom sorpcyjnym i jonowymiennym oraz niższej cenie w porównaniu do węgla aktywnych. W oczyszczaniu wody i ścieków dobrze poznana jest sorpcja jonów amonowych, pierwiastków promieniotwórczych, niektórych związków organicznych, np. barwników kationowych oraz metali ciężkich [18]. W przypadku związków boru, stopień sorpcji nie jest duży, waha się od 12 do 61% w zależności od rodzaju zeolitu i warunków prowadzenia procesu [19,20]. W celu zmiany właściwości hydrofilowych/hydrofobowych dla sorpcji różnych jonów lub związków organicznych można zastosować obróbkę zeolitów kwasem/zasadą i impregnację środkiem powierzchniowo czynnym [18]. Zmodyfikowanie powierzchni bentonitu i klinoptylolitu w znacznym stopniu zwiększało ilości zasorbowanego boru [19,21].

Zeolity syntetyczne są konkurencyjnymi względem zeolitów naturalnych sorbentami do wyłapywania różnych zanieczyszczeń z powietrza i wody. Wśród nich dużą grupę stanowią zeolity otrzymane z popiołów lotnych na drodze konwersji metodą hydrotermalną lub fuzyjną [22]. Popioły lotne są materiałem ubocznym powstającym w dużych ilościach w wyniku spalania w elektrowniach węgla kamiennych, brunatnych oraz biomasy. Skład chemiczny popiołów zależy od metody spalania oraz rodzaju spalanego materiału, ale głównymi składnikami są najczęściej Si i Al występujące w postaci glinokrzemianu z niewielkimi ilościami Fe, Na, K, Ca, P, Ti i S, lub też w postaci minerałów krystalicznych, np. mulitu, kwarcu i anhydrytu. Popioły lotne, ze względu na swoją dużą alkaliczność, stosowane są do usuwania kationów metali ciężkich (Cu, Cd, Tl, As) oraz anionów takich jak fosforany czy azotany [23]. Badania wykazały możliwość wykorzystania popiołów lotnych również do usuwania boru [24].

Biosorbenty są stosunkowo nową grupą sorbentów, która zyskała popularność dopiero w ostatnich latach. Należy do nich też chitozan, a o jego właściwościach sorpcyjnych względem jonów metali i herbicydów donosiły już prace naukowe w latach 70-tych ubiegłego stulecia [25]. Chitozan jest produktem alkalicznej deacetylacji chityny pozyskiwanej z pancerzy krabów i krewetek. Budowa cząsteczki glukozaminy, a dokładnie obecność reaktywnych grup OH i NH_2 [26], nadaje chitozanowi szczególne właściwości wykorzystywane w procesie sorpcyjnym. Wśród czynników wpływających na tą zdolność sorpcyjną można wymienić stopień deacetylacji, długość łańcucha i zawartość części

krystalicznych polimeru, a także właściwości fizyczne związane z jego formą występowania (stała, roztwór, hydrożel w różnych postaciach: płatków, granulek, kostek, proszku). Poszerzenie możliwości sorpcyjnych, bądź zmianę selektywności można uzyskać przez modyfikacje chemiczne chitozanu, nad którymi prowadzone są intensywnie badania od lat 90-tych [27]. Wyniki prac wskazują, że zarówno chemiczna modyfikacja chitozanu, jak i jego postać wpływają znacząco na efektywność sorpcji. Proces sorpcji prowadzony na granulacie hydrożelowym wytworzonym metodą inwersji faz zyskuje na zwiększeniu efektywności dzięki obecności wody (ok. 93%) w strukturze chitozanu i lepszemu rozwinięciu powierzchni porów [26]. Pierwsze doniesienie o zastosowaniu chitozanu jako sorbentu do wiązania boru pojawiło się jeszcze w ubiegłym wieku [28], ale kolejne lata przyniosły zaledwie kilka artykułów na ten temat [29,30]. Publikacje te wskazują na konieczność modyfikacji chitozanu w celu zwiększenia jego powinowactwa do związków boru. Reasumując, bardzo korzystne dla procesu sorpcji właściwości tego biopolimeru, zwłaszcza jego formy hydrożelowej powodują, że zastosowanie hydrożelu chitozanowego w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków w szerszej skali wydaje się być kwestią bliskiej przyszłości [31].

3.2. GENEZA TEMATYKI BADAŃ

Z problematyką występowania nadmiarowego stężenia boru w wodach zetknęłam się po raz pierwszy w 2001 roku. Kontrole przeprowadzone przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach [32] wykazały emisję dużych ilości zanieczyszczeń do wód podziemnych, zagrażających utrzymaniu jakości wody w zbiorniku stanowiącym rezerwę wody pitnej dla Śląska (Główny Zbiornik Wód Podziemnych 330-Gliwice). Źródłem tej emisji były odpady składowane na terenie byłych Zakładów Chemicznych „Tarnowskie Góry” będących wtedy w likwidacji. W ujęciach studziennych na terenie miasta Tarnowskie Góry odnotowano ponad normatywne zawartości metali ciężkich, głównie baru i strontu oraz, co było wtedy pewnego rodzaju „nowością”, zwrócono uwagę na bor w koncentracji na poziomie 30 mg/dm^3 , przewyższającej znacznie rekomendowane wówczas przez WHO stężenie $0,5 \text{ mg/dm}^3$.

Zespół Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, w którym wtedy pracowałam, podjął się optymalizacji pracy węzłów technologicznych w oczyszczalni ścieków zlokalizowanej przy likwidowanych Zakładach Chemicznych „Tarnowskie Góry”. Fundusze na ten cel pozyskaliśmy z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt pt. *Usuwanie boru z odcieku ze składowiska odpadów chemicznych w Tarnowskich Górach* (nr 4 T09D 001 22)). W projekcie (realizowałam zadanie dotyczące oczyszczania ścieków w węźle sorpcji) przebadano dostępne na krajowym rynku sorbenty stosowane w procesie uzdatniania wody: węgle aktywne (produkowane w Hajnówce), aktywny tlenek glinu, krzemionkę oraz ditlenek cyrkonu, o których właściwościach sorpcyjnych względem boru wspominały niektóre prace, głównie badaczy rosyjskich [33]. W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnych węgli aktywnych względem boru poddano je impregnacji w wodnych roztworach: chlorku wapnia, kwasu cytrynowego, kwasu winowego, glukozy, mannitolu i kwasu ortofosforowego(V) [16], a rezultaty badań z użyciem roztworów modelowych boru zostały opublikowane [34].

Dzięki pracy w wyżej wymienionym projekcie zdobyłam szereg umiejętności związanych z analityką boru, technikami modyfikacji sorbentów oraz nabyłam doświadczenia w planowaniu

i praktycznym badaniu procesu sorpcji zarówno w układzie wsadowym, jak i kolumnowym. Rezultaty uzyskane w projekcie, choć obiecujące, nie były dla mnie do końca satysfakcjonujące, dlatego podjęłam działania, aby prace poszerzyć o nowe sorbenty i nowe układy sorpcyjne.

3.3. OPIS OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

W ramach prezentowanego osiągnięcia zaplanowałam i przeprowadziłam badania nad usuwaniem boru z roztworów wodnych metodą sorpcji na dostępnych na rynku sorbentach o dotychczas nieznanach lub mało poznanych zdolnościach sorpcyjnych względem związków boru oraz na hybrydowych sorbentach, otrzymanych specjalnie do tego zastosowania. Badania skoncentrowane były na czterech głównych aspektach: określeniu właściwości strukturalnych otrzymanych sorbentów, poznaniu ich zdolności sorpcyjnych względem boru, modelowaniu równowagi i kinetyki sorpcji oraz wyjaśnieniu mechanizmu sorpcji.

Do najważniejszych osiągnięć opisanych w przedstawionym do oceny cyklu publikacji (**H1-H10**), stanowiących wkład w rozwój wiedzy o sorpcji boru i sorbentach dedykowanych do usuwania związków boru z wód i ścieków, zaliczam:

- otrzymanie i scharakteryzowanie nowych sorbentów:
 - a. hybrydowych hydrożeli chitozan-wodorotlenek metalu, które wykazały stosunkowo wysoką pojemność sorpcyjną względem związków boru w szerokim przedziale pH, bardzo dobrą lub dobrą charakterystykę sorpcji i desorpcji boru w systemie wsadowym (granulat takiego hydrożelu może mieć również zastosowanie w sorpcji dynamicznej przez wypełnienie kolumny), dodatkowo hydrożele te są nietoksyczne i przyjazne środowisku;
 - b. modyfikowanych węgli aktywnych o dużej wydajności w usuwaniu boru w systemie wsadowym i kolumnowym, przeznaczonych do specjalnych zastosowań, gdzie ważna jest selektywność sorpcji, np. z wód zasolonych, jak i przy obecności związków organicznych;
 - c. zeolitu zsyntezowanego z popiołu lotnego, który może być wykorzystany do usuwania nadmiaru boru ze ścieków powstających w elektrowniach węglowych, zeolit ten jest tanim sorbentem, a jego otrzymywanie jest sposobem utylizacji popiołów;
- określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu sorpcji w układzie wsadowym przy zastosowaniu otrzymanych sorbentów;
- opisanie danych doświadczalnych za pomocą modeli kinetycznych (pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu, modelu dyfuzji parabolicznej i modelu łączącego reakcję chemiczną z dyfuzją wewnątrz porów) oraz modeli izoterm sorpcji (Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza i Temkina);
- zaproponowanie mechanizmu sorpcji boru na otrzymanych sorbentach.

Na prezentowane osiągnięcie składają się rezultaty przeprowadzonych przeze mnie badań, które zostały opublikowane w latach 2007-2019. Poniżej zamieszczam opis najważniejszych dokonań, stanowiących omawiane osiągnięcie naukowe.

3.3.1. Węgle aktywne

W pracach (**H1** i **H8**) przedstawiłam wyniki badań sorpcji kwasu borowego z roztworów modelowych i rzeczywistych na węglach aktywnych modyfikowanych. Modyfikacja pylistego węgla aktywnego typ CWZ-30, granulowanego węgla aktywnego typ Filtrasorb 400 i formowanego węgla aktywnego typ WG-12 (**H1**, tabela 2; **H8**, tabela 1) została przeprowadzona metodą impregnacji zanurzeniowej. Sorbenty otrzymane na bazie węgla CWZ-30 zawierające 1,2 mmol/g_(CWZ-30) kwasu winowego, 1,4 mmol/g_(CWZ-30) mannitolu i 4,1 mmol/g_(CWZ-30) chlorku wapnia oraz sorbenty otrzymane na matrycy węgla Filtrasorb 400 zastosowano do badania sorpcji boru metodą wsadową, natomiast sorbenty otrzymane z węgla WG-12 o zawartości 3,3 mmol/g_(WG-12) kwasu winowego, 1,0 mmol/g_(WG-12) mannitolu i 3,3 mmol/g_(WG-12) chlorku wapnia, wykorzystano w badaniach kolumnowych.

Do oczyszczania ścieków po węźle sorpcji w oczyszczalni ścieków zlokalizowanej przy byłych Zakładach Chemicznych „Tarnowskie Góry” w Likwidacji (**H1**, rys. 1) zawierających, obok jonów metali ciężkich, związki boru w stężeniu od 25 do 70 mg/dm³ (w zależności od pobranej partii eluatu) i o odczynie pH ok. 8 (**H1**, tabela 1), zastosowano impregnowane węgle CWZ-30 i WG-12.

Stwierdzono, że użycie kwasu winowego lub mannitolu do impregnacji węgla aktywnego CWZ-30 polepszyło wydajność sorpcji boru z roztworów rzeczywistych w stosunku do węgla nieimpregnowanego ponad dwukrotnie (z 42 do 99%). W układzie wsadowym pojemności sorpcyjne dla węgla impregnowanego kwasem winowym wyniosły - 1,07 mg/g a dla węgla impregnowanego mannitolem - 0,98 mg/g (**H1**, rys. 2). W dwustopniowym układzie dozowania sorbentu stosując dwie dawki po 40 g/dm³ obniżono stężenie boru w ściekach z 35,0 do 0,2 mg/dm³. Do oczyszczenia ścieków (docelowo poniżej 1 mg/dm³) zawierających 60 mg boru w 1 dm³ konieczna była dawka sorbentu 100 g/dm³, dozowana w dwóch równych porcjach (**H1**, tabele 3 i 4). Badania kinetyki sorpcji, wykazały krótki optymalny czas kontaktu sorbentu z roztworem rzeczywistym (od 5 do 10 min.), w zależności od początkowego stężenia boru w roztworze. Na tej podstawie zaproponowano, aby węzeł strącania alkalicznego uzupełnić o dozownik, w celu doraźnego, porcjowanego dodawania węgla pylistego CWZ-30 impregnowanego kwasem winowym.

W układzie przepływowym wyznaczono krzywe przebiecia złoża węglowego (**H1**, rys. 4). Kształt krzywych przebiecia wskazywał, że zastosowanie impregnowanego węgla WG-12 znacznie polepsza charakterystykę sorpcji boru w porównaniu do węgla nieimpregnowanego, przy czym najlepszy efekt uzyskano dla węgla impregnowanego mannitolem, gdzie całkowita pojemność sorpcyjna wyniosła 4,95 mg/g (dla węgla nieimpregnowanego tylko 0,32 mg/g). Wynik ten oznaczał potencjalną możliwość zastosowania tego złoża w oczyszczalni chemicznej ścieków na terenie byłych Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach. Zaproponowano, aby moduł wytrącania alkalicznego metali ciężkich pozostał niezmienny (**H1**, rys. 1 węzły 1-3), a węzeł sorpcji z węglem aktywowanym siarką (**H1**, rys. 1 węzeł 4) został zmodyfikowany - po dwóch kolumnach wypełnionych węglem aktywowanym siarką, należało zastosować kolejne kolumny wypełnione węglem impregnowanym mannitolem. Strategia ta pozwalała na eliminację węzła wymiany jonowej (**H1**, rys. 1 węzeł 5) i obniżenie kosztów eksploatacyjnych, przy jednoczesnym obniżeniu zawartości boru w eluacie poniżej granicznego 1 mg/dm³, dzięki czemu można było go odprowadzać do rur kanalizacyjnych.

Do usuwania boru z roztworów modelowych i ze ścieków po eksploatacji złoża łupków gazonośnych, tzw. płynu zwrotnego zastosowano węgiel aktywny Filtrasorb 400. Węgłe modyfikowane metodą zanurzeniową zawierały odpowiednio 2,63 mmol mannitolu, 2,77 mmol ksylitolu i 2,30 mmol glukonianu sodu na 1 g węgla (**H8**).

Stwierdzono, że pH jest ważnym parametrem warunkującym mechanizm sorpcji boru z roztworów wodnych. Wynika to z faktu, że w roztworach wodnych bor występuje głównie w dwóch postaciach: niezdisocjowanej cząsteczki kwasu borowego, H_3BO_3 (zapisywanej czasem wzorem $B(OH)_3$), i zdisocjowanego anionu oksoboranowego, $H_2BO_3^-$ ($B(OH)_4^-$). Równowaga między kwasem borowym, który jest dominującą formą w niskim i obojętnym pH, a oksoboranem obecnym w środowiskach zasadowych, określa stała równowagi $pK_a=9,24$ (**H10**, rys. 6). Sorpcja boru na niemodyfikowanym węglu Filtrasorb 400 zachodziła z największą wydajnością przy pH ok. 6 (**H8**, rys. 3). W roztworze o takim pH występuje ponad 99% niezdisocjowanych cząsteczek kwasu borowego, który jako typowy kwas Lewisa mógł reagować z warstwami grafenu (zasadami Lewisa) i tworzyć addukty typu akceptor-donor. Oznaczało to, że struktura chemiczna powierzchni węgla odgrywała decydującą rolę w sorpcji boru. Podobny mechanizm zaobserwowano podczas sorpcji niektórych związków obojętnych i związków organicznych, np. fenoli na węglach aktywowanych [10,35]. Natomiast na węglach modyfikowanych maksymalna sorpcja boru miała miejsce przy pH ok. 8,5, kiedy to w roztworze występuje więcej anionów ($B(OH)_4^-$), a powierzchnia węgla ma dodatni ładunek (wyznaczone pH_{pzc} wynosiło 8,64). Taki układ ładunków umożliwia przyciąganie elektrostatyczne między dodatnio naładowaną powierzchnią węgla i ujemnie naładowanymi jonami boranu w roztworze. Ponadto, obecność dodatkowych grup cis-hydroksylowych (pochodzących od wprowadzonych modyfikatorów, np. mannitolu) umożliwia utworzenie struktury pięciocłonowego pierścienia z tetraedrycznym anionem oksoboranu, co finalnie dało stabilny termodynamicznie kompleks (**H8**, schemat 1).

Na podstawie przebiegu kinetyki sorpcji boru uznano, że równowaga sorpcji na węglu niemodyfikowanym i modyfikowanym glukonianem sodu ustalała się po 2 h, natomiast na węglu modyfikowanym pozostałymi modyfikatorami po 4 h (**H8**, rys. 5). Modelowanie danych eksperymentalnych wykazało, że model pseudo-drugiego rzędu dobrze opisywał sorpcję boru na powierzchni węgla aktywowanych - współczynnik R^2 miał dużą wartość (0,9997–1,0000), a obliczony parametr q_e zgadzał się z doświadczalnymi pojemnościami sorpcji q_{expt} . Otrzymana mniejsza wartość stałej szybkości sorpcji na węglach modyfikowanych mannitolem lub ksylitolem, w porównaniu do węgla niemodyfikowanego, oznaczała proces wolniejszy, kontrolowany reakcją chemiczną (**H8**, rys. 5 i **H8**, tabela 5).

Krzywe izoterm sorpcji przedstawione na rys. 4 (**H8**), uwiarydociły silne powinowactwo węgla modyfikowanego do boru. Wskazywał na to kształt krzywych izoterm sorpcji, które były regularne, dodatnie i wypukłe oraz duże ich nachylenie względem osi stężenia i to, że plateau nasycenia zostało osiągnięte przy stosunkowo dużym stężeniu boru. Równowagowe pojemności sorpcyjne wyniosły 0,85 mg/g (węgiel Filtrasorb 400), 1,50 mg/g (Filtrasorb 400 modyfikowany mannitolem), 1,45 mg/g (Filtrasorb 400 modyfikowany ksylitolem) i 1,04 mg/g (Filtrasorb 400 modyfikowany glukonianem sodu) w 25°C, co potwierdziło korzystny wpływ modyfikacji węgla na sorpcję boru i było dobrym rezultatem konkurencyjnym względem wyników innych badaczy (**H8**, tabela 4).

Na podstawie modelowania danych eksperymentalnych za pomocą czterech dwuparametrycznych równań izoterm: Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Raduszkiewicza i Temkina stwierdzono, że model Freundlicha dobrze opisywał sorpcję boru na niemodyfikowanym węglu aktywnym i węglach modyfikowanych (z wyjątkiem węgla modyfikowanego glukonianem sodu, dla którego najlepszą zgodność danych eksperymentalnych otrzymano dla modelu Langmuira), a zatem, że proces sorpcji przebiegał na powierzchni heterogenicznej. Wskazywały na to duże wartości współczynnika korelacji ($R^2 > 0,92$) i parametru n (1,2-3,5) potwierdzając słuszność dopasowania do modelu Freundlicha. Mniejszą zgodność z danymi eksperymentalnymi otrzymano dla pozostałych modeli, jednak obliczona z równania Langmuira maksymalna zdolność sorpcyjna q_m , która dla węgla modyfikowanego mannitolem wyniosła 1,35 mg/g była w dobrej zgodności z eksperymentalną wartością pojemności sorpcji q_{expt} , (1,48 mg/g). Ponadto, energia sorpcji określona na podstawie modelu Dubinina-Raduszkiewicza o wartości mniejszej od 20 kJ/mol wskazywała na proces sorpcji fizycznej na wszystkich badanych węglach.

Badanie wpływu temperatury na usuwanie boru pokazało, że pojemność sorpcyjna boru spadała wraz ze wzrostem temperatury (**H8**, rys. 6). W oparciu o obliczone wartości funkcji termodynamicznych (**H8**, tabela 6) potwierdzono proces egzotermicznej fizysorpcji (ΔH^\ominus ok. -10 kJ/mol), mechanizm asocjacyjny z tworzeniem kompleksu pomiędzy sorbatem i sorbentem, brak zmian w wewnętrznych strukturach sorbentu podczas procesu sorpcji (ujemna wartość ΔS^\ominus) oraz to, że sorpcja boru na węglach aktywnych nie jest efektywna w wysokiej temperaturze, a proces ten jest kontrolowany przez efekt entalpii [36].

Pomimo uzyskania dobrych rezultatów sorpcji boru na nowych sorbentach, wysoki koszt węgla aktywnych jest obecnie istotną przeszkodą, aby zaproponować je w postaci zmodyfikowanej do powszechnego stosowania w układach technologicznych odnowy wody, w której występuje nadmiar boru. Ponadto, efektywność desorpcji węgla modyfikowanych nie była zadowalająca. Modyfikowane węgle aktywne można wykorzystać jedynie do specjalnych zastosowań, gdzie ważna jest selektywność sorpcji boru, np. w usuwaniu boru z płynu zwrotnego po eksploatacji złóż łupków gazonośnych. Konkluzja ta skłoniła mnie do szukania bardziej ekonomicznych sorbentów do szerszego stosowania.

3.3.2. Tlenki i wodorotlenki metali

W grupie tlenków metali skupiłam się na badaniu ditlenku cyrkonu bowiem wyniki sorpcji boru na aktywnym Al_2O_3 wykazały niedużą jego pojemność sorpcyjną równą 0,52 mg/g (**H1**, rys. 2). W przypadku ditlenku cyrkonu kluczową dla efektywności sorpcji boru okazała się jego postać. Pojemność sorpcyjna krystalicznego ZrO_2 była stosunkowo mała i wynosiła 0,42 mg/g [34], przypuszczalnie z powodu zbyt słabo rozwiniętej powierzchni i nielicznie dostępnych centrów aktywnych. ZrO_2 otrzymany według procedury opisanej w pracy Ćesła i in. [37] miał strukturę amorficzną i stosunkowo dużą powierzchnię właściwą BET wynoszącą 184 m^2/g , co stwierdzono na podstawie obserwacji pod mikroskopem skaningowym i analizie porowatości metodą adsorpcji i desorpcji azotu (**H4**, rys. 1 i tabela 1). Sorpcja boru zachodziła z największą wydajnością w zakresie pH 8-9, choć charakter kwasowy amorficznego ditlenku cyrkonu powodował obniżanie pH roztworu w trakcie przebiegu sorpcji (**H4**, rys. 3).

Badania kinetyki prowadzone w środowisku buforu amonowego wykazały, że ustalenie równowagi sorpcji na amorficznym ditlenku cyrkonu następowało po 24 h. Modelowanie danych kinetycznych dało bardzo dobrą korelację z modelem pseudo-drugorzędowym ($R_2^2=1,000$ a obliczony parametr $q_2=0,49$ mg/g miał wartość równą pojemności sorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie) oraz wykazało brak korelacji z modelem pseudo-pierwszorzędowym ($R_1^2=0,6268$) i modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej ($R_p^2=0,7427$) (**H4**, tabela 2). Stwierdzono, że proces sorpcji boru na powierzchni ZrO_2 był kontrolowany reakcją chemiczną. Badania przeprowadzone w temperaturze 25, 35 i 45°C wykazały, że efektywność sorpcji boru malała wraz ze wzrostem temperatury, natomiast wyznaczone wartości funkcji termodynamicznych sugerowały samorzutność reakcji w temperaturze 35°C i niższej oraz zmniejszenie stopnia swobody sorbowanych cząsteczek kwasu borowego w wyniku sorpcji. Krzywe izotermy sorpcji boru na ditlenku cyrkonu (**H4**, rys. 5) były regularne a ich kształt wskazywał na typ L wg klasyfikacji Giles'a. Bardzo dobra zgodność z modelem Langmuira w temperaturze pokojowej potwierdziła chemisorpcję monowarstwową związków boru na powierzchni ZrO_2 . Jej efektem było powstawanie trudnorozpuszczalnego tetraboranu cyrkonylu, $ZrOB_4O_7$ a w środowisku silnie kwaśnym możliwy był odzysk boru [38].

Z grupy wodorotlenków metali do badań wytypowałam te, które dotychczas nie były stosowane w usuwaniu boru i nie tworzą dobrze rozpuszczalnych hydroksokompleksów w nadmiarze zasad. Na podstawie badania współstrącania/sorpcji związków boru na wodorotlenkach metali stosunkowo małe powinowactwo do oksoboranu wykazały wodorotlenki wanadu(IV) i tytanu(IV), większe wodorotlenki kobaltu(II) i manganu(II), natomiast duże wodorotlenki: cyrkonu(IV), ceru(IV) i lantanu(III). Na świeżo strąconym $Zr(OH)_4$ odnotowano 88% zmniejszenie stężenia boru w roztworze (**H7**, rys. 4), na $CeO_2 \cdot nH_2O$ 82% (**H9**, rys. 4) a na $La(OH)_3$ 58% (**H10**, rys. 7) względem stężenia początkowego 20 mg/dm³. W praktyce występowały jednak trudności w oddzielaniu fazy stałej od cieklej po przeprowadzonej sorpcji, stąd dalsze prace nad wodorotlenkami metali ukierunkowałam na otrzymanie sorbentów hybrydowych, które łączyłyby dużą pojemność sorpcyjną (związaną z kationami metali) z odpowiednią postacią i wielkością ziaren. Jako matrycę do tych sorbentów wytypowałam chitozan – nietoksyczny biopolimer, używany m. in. jako biopestycyd i biofungicyd [39].

3.3.3. Zeolity i popioły lotne

W tej grupie sorbentów przebadawałam hybrydowe klinoptylolity i zeolit otrzymany z popiołu lotnego (w skrócie FAZ, z ang. *Fly Ash Zeolite*). Badania wstępne wykazały małą pojemność sorpcyjną boru na niemodyfikowanym klinoptylolicie i klinoptylolitach modyfikowanych kationem alkiloamonio- wym, siarczanem żelaza(III) i manganianem(VII) glinu oraz znaczące zwiększenie efektywności sorpcji boru na klinoptylolitach modyfikowanych amorficznym ZrO_2 (**H2**, rys. 1). Największą wydajność sorpcji boru na zeolicie modyfikowanym ZrO_2 uzyskano w przedziale wartości pH od 6 do 9, przy czym wpływ pH na wydajność sorpcji był bardziej znaczący dla sorbentów o większej zawartości cyrkonu (**H2**, rys. 3). Ponadto, wydajność sorpcji rosła wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 w sorbencie, co przypuszczalnie było związane z większą liczbą centrów sorpcyjnych i tworzeniem związków kompleksowych ditlenku cyrkonu z kwasem oksoborowym, np. $Na[ZrO(OH)_x(B_4O_7)_n]$, opisanych przez Gałkina i in. [40].

Na podstawie badania kinetyki sorpcji na klinoptylolitach modyfikowanych amorficznym ZrO_2 i niemodyfikowanym ustalono, że maksimum sorpcji boru miało miejsce w 30 minucie prowadzenia procesu, po czym wydajność sorpcji trochę się zmniejszała, a stan równowagi pomiędzy sorbentem i sorbatem ustalał się po 2 godzinach prowadzenia sorpcji (**H2**, rys. 4). Izotermy sorpcji miały regularne kształty oraz były dodatnie i wypukłe względem osi stężenia (**H2**, rys. 5). Początkowe nachylenie krzywych, świadczące o powinowactwie sorbentu do kwasu borowego, zwiększało się wraz ze wzrostem udziału ZrO_2 w sorbencie. Modelowanie danych równowagowych, potwierdziło, że im większy dodatek ditlenku cyrkonu, tym efektywniejsza sorpcja – pojemność sorpcyjna monowarstwy (q_m) wyznaczona z równania Langmuira dla niemodyfikowanego klinoptylolitu wyniosła 0,16 mg/g, dla klinoptylolitu z 10% ZrO_2 0,67 mg/g, a dla klinoptylolitu z 30% ZrO_2 0,81 mg/g (**H2**, tabela 3). Parametr B , odpowiadający energii sorpcji w równaniu Langmuira również wzrastał wraz ze zwiększeniem udziału ZrO_2 w sorbencie. Dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu Langmuira, nieco gorsze do modelu Dubinina-Raduszkiewicza (współczynniki korelacji R^2 w przedziale 0,9334-0,9956) wskazywało na charakter chemiczny sorpcji na powierzchni homogenicznej. Natomiast energia sorpcji o wartości mniejszej od 20 kJ/mol (obliczona na podstawie modelu Dubinina-Raduszkiewicza), świadczyła raczej o mechanizmie fizycznym albo o sorpcji jonowymiennej oksoboranów na modyfikowanych klinoptylolitach. Na podstawie badania wpływu temperatury na usuwanie boru przy użyciu klinoptylolitów (**H2**, tabela 2) ustalono spadek wydajności sorpcji boru w miarę zwiększania temperatury oraz samorzutność procesu w temperaturze 25°C.

W oparciu o wyniki badań sorpcji boru na sześciu popiołach lotnych, z różnych elektrowni węglowych stwierdzono, że popiół będący produktem spalania węgla brunatnego w jednej z polskich elektrowni (oznaczony PB6) charakteryzujący się dużą zawartością wolnego CaO (13,8%), a także stosunkowo dobrą porowatością (powierzchnia właściwa BET 8 m²/g, objętość porów 0,16 cm³/g, a średni rozmiar porów 2,2 nm) (**H3**, tabela 1), wykazywał największą zdolność sorpcyjną względem boru. Przekształcenie popiołu w materiał o zeolitowej strukturze krystalicznej opierające się na podobieństwie fizykochemicznym popiołów lotnych do glinokrzemianów zostało zrealizowane metodą hydrotermalną [41]. Skład fazowy nowego zeolitu wyznaczony metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazał, że głównymi jego składnikami były minerały: sodalit, kwarc i kalcyt. Analizą izoterm adsorpcji i desorpcji azotu potwierdzono ponad dwudziestokrotne zwiększenie powierzchni właściwej BET (do 166 m²/g) nowego zeolitu (FAZ) względem prekursora.

Na podstawie badań sorpcji boru na FAZ wykazano 93% usunięcie boru i pojemność sorpcyjną 2,3 mg/g w optymalnym odczynie pH roztworu wynoszącym ok. 7 (**H3**, rys. 3). Ponadto stwierdzono, że zeolit alkalizuje roztwór i po 1 godzinie kontaktu z roztworem odczyn pH wynosił ok. 11 (**H3**, rys. 2). Przebieg kinetyki sorpcji wskazał, że sorpcja boru na zeolicie FAZ przebiegała szybciej niż na klinoptylolicie; po 10 minutach osiągnięto maksymalną wydajność sorpcji, a równowaga pomiędzy sorbentem i sorbatem ustaliła się po 2 godzinach (**H3**, rys. 4). Modelowanie danych kinetycznych sorpcji boru na zeolicie FAZ wykazało dobre dopasowanie do modelu pseudo-drugiego rzędu (**H3**, tabela 2).

Porównanie izoterm sorpcji boru na zeolicie otrzymanym z popiołu i surowym popiele (**H3**, rys. 5) wskazało na dość duże powinowactwo zeolitu FAZ do boru, większe niż dla popiołu przed zeolityzacją. Ponadto, podwyższanie dawki sorbentu również zwiększało efektywność sorpcji.

Modelowanie danych równowagowych wykazało dobrą ich zgodność z modelami Langmuira i Frundlicha, a trochę mniejszą z modelem Dubinina-Raduszkiewicza (**H3**, tabela 4). Obliczona z modelu Langmuira pojemność sorpcyjna monowarstwy (q_m) wyniosła 1,5 mg/g, a całkowita pojemność eksperymentalna 4,5 mg/g, co sugerowało raczej wielowarstwowy mechanizm sorpcji. Dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do równania Freundlicha wskazywało na sorpcję na powierzchni heterogenicznej. Energia sorpcji obliczona na podstawie modelu Dubinina-Raduszkiewicza, wyniosła -9,13 kJ/mol, co potwierdzało mechanizm fizyosorpcji lub sorpcję opartą o mechanizm wymiany jonowej.

Na podstawie badania wpływu temperatury na sorpcję boru na zeolicie FAZ odnotowano, że obniżenie temperatury układu sprzyjało usuwaniu boru. Obliczone funkcje termodynamiczne (**H3**, tabela 3) potwierdziły egzotermiczność procesu, wskazały jego samorzutność w badanym zakresie temperatury 25-75°C oraz to, że proces sorpcji boru na FAZ, podobnie jak na klinoptylolitach był prawdopodobnie kontrolowany przez efekt entalpii niż zmianę entropii [36].

W podsumowaniu stwierdziłam, że zastosowanie nowego zeolitu otrzymanego z popiołu lotnego zwiększyło efektywność sorpcji boru względem wyników otrzymanych na surowym popiele lotnym. Biorąc pod uwagę fakt, że otrzymywanie zeolitów z popiołów lotnych stanowi pewną alternatywę dla zagospodarowania odpadów stałych ze spalania węgla, i że popiół lotny jest tanim materiałem, uważam zaproponowany sorbent za wart dalszych działań pod kątem takiego zastosowania. W elektrowniach węglowych, w których jest pod dostatkiem popiołów lotnych a nadmiar boru w ściekach z odsiarczania mokrego spalin powinien być likwidowany, zastosowanie tychże popiołów lotnych w procesie obniżenia zawartości boru mogłoby być celowanym rozwiązaniem.

3.3.4. Chitozan

W tej części pracy skoncentrowałam się na zbadaniu wpływu rodzaju dodatku modyfikującego na właściwości sorpcyjne hydrożeli otrzymanych na matrycy chitozanu (w skrócie CTS) o masie cząsteczkowej 600 000–800 000 g/mol i stopniu deacetylacji 97% (wyznaczonego metodą $^1\text{H NMR}$). Jako modyfikatory zostały zastosowane nanocząstki tlenków metali oraz jony metali. W większości doświadczeń używano postać sferyczną hydrożelu o średnicy 3-4 mm, otrzymaną metodą inwersji faz, a w kilku eksperymentach poszerzono zakres badań o hydrożele poddane dodatkowo liofilizacji lub suszeniu termicznemu. W celach porównawczych przebadano również sorpcję boru na granulках hydrożelu CTS niemodyfikowanego.

Na podstawie badania równowagi i kinetyki sorpcji oraz desorpcji boru na granulках hydrożelu otrzymanego w laboratorium Katedry Chemii Fizycznej i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej według procedury opisanej w [42] stwierdzono, że pojemność sorpcyjna w pH lekko kwaśnym (4-6) była równa 1,14 mg/g (w przeliczeniu na suchy CTS). Ponadto odnotowano szybki przebieg sorpcji w ciągu 1 minuty (**H5**, rys. 4), a dane eksperymentalne spełniały model pseudo-drugiego rzędu (**H5**, tabela 2). Modelowanie izoterm Langmuira, Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza (**H5**, tabela 4) wykazało, że najlepsze dopasowanie występowało do modelu Freundlicha i w związku z tym uznano mechanizm sorpcji wielowarstwowej na powierzchni heterogenicznej jako najbardziej prawdopodobny. Energia sorpcji wyznaczona z modelu Dubinina-Raduszkiewicza odpowiadała sorpcji fizycznej, a ujemna wartość zmiany standardowej entalpii przemiany, $\Delta H^{\circ} = -5,47$ kJ/mol (**H5**, rys. 5

i tabela 3) pozwoliła określić energetyczny efekt sorpcji boru w granulach chitozanu jako „słabo” egzotermiczny. Badanie desorpcji boru z hydrożelu za pomocą 0,01 M roztworu NaOH umożliwiło odzysk boru w 99%.

Wyniki modelowania potwierdziły mechanizm sugerowany przez innych autorów [43], mianowicie, że sorpcja kwasu borowego w hydrożelu chitozanowym ma charakter fizyczny. Przy pH mniejszym od wartości pK_a chitozanu (6,3-6,8) grupy aminowe są sprotonowane i kompleksują cząsteczki kwasu borowego, natomiast przy pH wyższym od pK_a , sorpcja przebiega w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami aminowymi i hydroksylowymi chitozanu a cząsteczką kwasu borowego.

Otrzymano nowe kompozyty w postaci granulek hydrożelu chitozanowego wypełnionego nanocząstkami tlenków metali: TiO_2 , Cr_2O_3 lub Fe_3O_4 . Morfologia powierzchni zaobserwowana pod mikroskopem skaningowym ujawniła, że zarówno granulki chitozanu bez wypełniacza, jak i kompozytowe granulki zawierające nanocząstki tlenku metalu miały jednorodną, zwartą strukturę, zarówno na powierzchni i w przekroju (**H5**, rys. 2). Nanocząstki tlenków metali były drobno rozproszone w matrycy polimerowej, a wielkość ich agregatów odpowiadała wielkości submikronowej (100-500 nm).

Na podstawie badania sorpcji na kompozytach hydrożelowych ustalono optymalne pH ok. 4 (**H5**, rys. 3) oraz, że równowaga sorpcji na TiO_2 -CTS, Cr_2O_3 -CTS i Fe_3O_4 -CTS ustala się bardzo szybko, bo już po kilku minutach (**H5**, rys. 4). Najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych do równań kinetycznych otrzymano dla modelu pseudo-drugiego rzędu, a największa stała szybkości została wyznaczona w procesie sorpcji boru na chitozanie z dodatkiem nanocząstek TiO_2 . Przy wyższej temperaturze zaobserwowano spadek efektywności sorpcji boru, a wartości zmiany entalpii reakcji wynoszące od -7,31 do -1,44 kJ/mol wskazywały na proces egzotermiczny. Ponadto sorpcji towarzyszyło zmniejszenie standardowej entropii układu (**H5**, tabela 3). Modelowanie izoterm sorpcji wykazało najlepszą korelację z równaniem Freundlicha, choć równania Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza również dobrze opisywały omawianą sorpcję (**H5**, tabela 4). Model Freundlicha zwykle odpowiadający procesowi sorpcji na heterogenicznych powierzchniach oraz parametr n większy od jedności sugerowały fizyczną naturę sorpcji.

W konkluzji skonstatowano, że wprowadzenie nanotlenków metali do struktury hydrożelu zwiększało pojemność sorpcyjną kompozytów hydrożelowych (z 2,7 dla chitozanu bez wypełniacza do 4,4 mg/g dla chitozanu z Fe_3O_4), jednak stopień usunięcia boru z roztworu nie był zadowalający i wynosił ok. 20% (**H5**, rys. 6). Zwiększenie natomiast dawki sorbentów hydrożelowych spowodowało, że stopień usunięcia boru wzrastał do 50%, jednak zaobserwowano niepokojące zjawisko wypłukiwania tlenków żelaza(II/III) ze struktury Fe_3O_4 -CTS do roztworu. Pozostałe tlenki pozostawały wbudowane w strukturę chitozanu i nie ulegały wymyciu do roztworu, również podczas desorpcji boru z hydrożelu, którą przeprowadzono z powodzeniem za pomocą 0,01 M roztworu NaOH (**H5**, rys. 7).

W podsumowaniu rezultatów badań uznałam, że stosowanie proszków tlenków metali o wymiarach „nano” nie podnosiło na tyle efektów sorpcji, aby mogły te nowe kompozyty zostać zaproponowane do zastosowań w większej skali, szczególnie mając na względzie możliwość ich niepożądanego migrowania z hydrożelu do wody.

Hybrydowe hydrożele chitozan-wodorotlenek metalu spreparowano metodą jednostopniowej koagulacji chitozanu i soli jednego z metali: Co(II), Fe(III), Zr(IV), Ce(IV) i La(III), i oznaczono odpowiednio: Co-CTS, Fe(OH)₃-CTS, Zr-CTS, Ce-CTS i La-CTS. Analizą spektroskopową w podczerwieni (FTIR) określono rodzaje możliwych połączeń chemicznych w otrzymanych hybrydach. Widma hybryd pokazały typowe dla chitozanu drgania rozciągające wiązań O-H, N-H, C=O, C-N i C-O oraz zmniejszenie intensywności pewnych pasm przypuszczalnie spowodowanych przez koordynację metali z grupami funkcyjnymi CTS. Ponadto widma hybryd uwidoczniły piki absorpcji przypisywane drganiom rozciągającym tlen-metal świadczące o wbudowaniu się metali w strukturę CTS (**H5**, rys. 1; **H7**, rys. 1A; **H9**, rys. 1; **H10**, rys. 1). Na podstawie widm FTIR hybryd ustalono, że jon cyrkonu połączył się z grupami aminowymi i hydroksylowymi chitozanu w hybrydzie Zr-CTS, a jon lantanu tylko z grupą -NH₂ w hybrydzie La-CTS. W oparciu o analizę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), na widmie La 3d_{5/2} zidentyfikowano obecność połączeń lantan-azot i lantan-tlen w postaci grup: La-NH₂ i La-OH/La-OH(H₂O) (**H10**, rys. 4 linie 1 i 2).

Analiza SEM wykazała znaczące różnice strukturalne pomiędzy chitozaniem z osadzonymi nanocząstkami Fe(OH)₃ (**H5**, rys. 2) a matrycą niemodyfikowaną i kompozytami CTS z nanocząstkami tlenków metali. Powierzchnia hybrydy Fe(OH)₃-CTS z powodu obecności wodorotlenku żelaza była chropowata z porami o wymiarze ok. 350 μm, a w przekroju granulek wyraźnie widoczne były regularne, sferyczne kanały o średnicy 10-20 μm. Morfologia przekroju poprzecznego granulek Zr-CTS obserwowana przez SEM wykazała, że cząstki Zr(OH)₄ (nie zaobserwowano wtrąceń mogących pochodzić od innych tlenowych związków cyrkonu, np. ZrO₂) również miały wpływ na strukturę matrycy polimerowej (**H7**, rys. 1C-E), zwłaszcza w porównaniu z CTS charakteryzującym się jednorodną zwartą strukturą powierzchni i przekroju (**H7**, rys. 1B). Powierzchnia przekroju granulek zawierających mniejsze zawartości cyrkonu wykazała stosunkowo długie kanały podobne do obserwowanych w Fe(OH)₃-CTS, natomiast przy dalszym wzroście zawartości cyrkonu struktura kompozytu przyjęła kształt otwartej porowatej siatki, w której było więcej kanałów, ale o relatywnie krótszym wymiarze (**H7**, rys. 1E). Powierzchnia granulek hybryd chitozanu z cerem (Ce-CTS) (**H9**, rys. 2a) i z lantanem (La-CTS) (**H10**, rys. 2a) również wykazywały zmiany względem chitozanu niemodyfikowanego. Ponadto, widma EDS potwierdziły jednolicie osadzone cząstki wodorotlenków metali w matrycy chitozanu (**H9**, rys. 2c i **H10**, rys. 2c), co w konkluzji sugerowało duże zdolności sorpcyjne otrzymanych hybrydowych hydrożeli.

Badanie dyfrakcji promieniami rentgenowskimi (XRD) hybrydy Co-CTS wykazało piki charakterystyczne dla chitozanu oraz sygnały pochodzące od wodorotlenku kobaltu (**H6**, rys. 1a). Intensywność sygnałów była bardzo niska, co mogło być spowodowane obecnością cząsteczek wody i bezpostaciową formą chitozanu. Podobnie, analiza XRD hybrydy Zr-CTS pokazała głównie jej postać amorficzną, ale też większe uporządkowanie w stosunku do niemodyfikowanego CTS, wynikające z wbudowanych kryształów związków cyrkonu. Rentgenogramy hybrydy chitozanu z cerem wykazały pik pochodzący od tlenku ceramicznego CeO₂ (**H9**, rys. 3), a hybrydy z lantanem obecność kryształów La(OH)₃ (**H10**, rys. 3).

Opierając się na danych literaturowych [44,45] i wykonanych analizach (FTIR, SEM, XRD i XPS) wyciągnięto następujące wnioski o sposobie wbudowywania się jonów metali w strukturę hydrożelu chitozanowego. I tak, jon Zr⁴⁺ wiązał się zarówno z grupami aminowymi jak i hydroksylowymi dwóch łańcuchów chitozanu (**H7**, schemat 1). Podobny mechanizm wbudowania występował dla jonu Ce⁴⁺,

przy czym bardziej prawdopodobnym był tu mechanizm tworzenia monochelatu (**H9**, schemat 1) zamiast dichelatu. Natomiast jon La^{3+} tworzył kompleks wyłącznie z grupami aminowymi pochodzącymi od dwóch łańcuchów chitozanu i koordynował trzy grupy hydroksylowe oraz trzy lub więcej cząsteczek wody (**H10**, schemat 1).

Na podstawie badania wpływu pH na sorpcję boru w hybrydach hydrożelowych na bazie chitozanu i wodorotlenków metali stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną otrzymano w pH kwaśnym w przypadku sorpcji kwasu borowego w hydrożelu modyfikowanym $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (**H5**, rys. 3) oraz w hydrożelu wypełnionym $\text{La}(\text{OH})_3$ (**H10**, rys. 7). Dla hybrydy Co-CTS największa wydajność sorpcji miała miejsce w zakresie pH 8,0-8,5 (**H6**, rys. 2), a dla Zr-CTS i Ce-CTS przy pH obojętnym (**H7**, rys. 3 i **H9**, rys. 4).

Badania kinetyczne pokazały, że równowaga sorpcji na hybrydowych hydrożelach z wodorotlenkami metali ustalała się dłużej niż na hydrożelach z wypełnieniem nanotlenków metali (TiO_2 -CTS, Cr_2O_3 -CTS, Fe_3O_4 -CTS). Widoczny był również wpływ procentowej zawartości metalu w sorbencie oraz stężenia początkowego boru na szybkość przebiegu sorpcji. Porównując hybrydy o takiej samej zawartości metalu, wymagany czas do ustalenia się równowagi procesu wynosił 30 minut jeśli sorbentem był Co-CTS (**H6**, rys. 6), 20 godzin dla Zr-CTS (**H7**, rys. 5A) oraz 24 godziny w przypadku Ce-CTS (**H9**, rys. 6) i La-CTS (**H10**, rys. 8). Jedynie w sorpcji prowadzonej na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -CTS równowaga ustaliła się już po 5 minutach (**H5**, rys. 4), przypuszczalnie dlatego, że na tym sorbencie zachodziła fizysorpcja boru. Modelowanie danych doświadczalnych wykazało, że do opisu kinetyki sorpcji na otrzymanych hybrydach chitozanu z wodorotlenkami metali dobrze pasuje model pseudo-drugiego rzędu (**H10**, tabela 2; **H9**, tabela 3; **H7** tabela 1; **H6**, tabela 2; **H5** tabela 2). Największą początkową szybkość sorpcji odnotowano w procesie sorpcji boru na chitozanie z dodatkiem $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ($r=45,6 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$), a opisany proces zakwalifikowano jako heterogeniczny, kontrolowany raczej przez zjawisko transportu a nie przez zjawisko dyfuzji. Wyniki modelowania danych doświadczalnych sorpcji na hybrydzie Ce-CTS wykazały, że stałe szybkości reakcji chemicznej dla reakcji pseudo-drugiego rzędu były funkcją początkowego stężenia boru w roztworze i zmniejszały się wraz ze wzrostem tego stężenia. Stąd, na podstawie modelu pseudo-drugiego rzędu, trudno było wyciągnąć jednoznaczny wniosek na temat mechanizmu, który regulował szybkość sorpcji. Dopiero model łączący reakcję chemiczną z dyfuzją w głąb fazy stałej [46] dobrze opisywał proces sorpcji boru w hydrożelu Ce-CTS.

W oparciu o badania wpływu temperatury na sorpcję boru stwierdzono, że wydajność sorpcji w hydrożelach $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -CTS i Co-CTS drastycznie spadała wraz ze wzrostem temperatury układu, natomiast w przypadku hybrydy Zr-CTS wpływ ten był znikomy (**H5**, rys. 5; **H6**, rys. 7; **H7**, rys. 3). Ponadto, sorpcji towarzyszyło zmniejszanie standardowej entalpii reakcji (-5,44 kJ/mol dla $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -CTS i -45,36 kJ/mol dla Co-CTS) i standardowej entropii układu (**H5**, tabela 3 i **H6**, tabela 3), co zgodne było z teorią, iż w wyniku adsorpcji cząstka traci translacyjne stopnie swobody [47].

Modelowanie danych równowagowych sorpcji na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -CTS i Zr-CTS wykazało dobrą korelację z równaniem Freundlicha, choć równania Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza również dobrze opisywały proces (**H5**, tabela 4 i **H7**, tabela 3). Podobnie, do opisu sorpcji na Co-CTS i La-CTS zaproponowano model Freundlicha (**H6**, tabela 1 i **H10**, tabela 2), natomiast w przypadku-sorpcji na Ce-CTS uzyskano dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu Langmuira (**H9**, tabela 4), charakterystycznego dla sorpcji monowarstwowej o zazwyczaj chemicznej naturze. Uzyskane parametry przeprowadzonego modelowania wskazywały na heterogeniczny mechanizm sorpcji boru

we wszystkich hybrydach hydrożelowych (z wyjątkiem sorpcji w hydrożelu Ce-CTS). Ponadto na podstawie wyznaczonych izoterm stwierdzono większe powinowactwo boru do hybrydy Co-CTS w postaci hydrożelu niż w formie proszku (**H6**, rys. 5), co prawdopodobnie było spowodowane obecnością wody w strukturze hydrożelowej chitozanu i wynikającą z tego większą szybkością transportu rozpuszczonego sorptywu do wnętrza ziaren sorbentu.

Na podstawie badań sorpcji boru na otrzymanych hybrydowych hydrożelach na matrycy chitozanowej z dodatkiem jonów metali stwierdzono ich duże zdolności sorpcyjne do związków boru. Przy stężeniu początkowym boru 20 mg/dm^3 , uzyskano następujące wartości pojemności sorpcyjnych: $7,8 \pm 0,3 \text{ mg/g}_{\text{Fe(OH)}_3}$ (pH=5), $2,5 \pm 0,1 \text{ mg/g}_{\text{Co(OH)}_2}$ (pH=8), $5,7 \pm 0,2 \text{ mg/g}_{\text{Zr(OH)}_4}$ (pH=7), $5,7 \pm 0,4 \text{ mg/g}_{\text{Ce(OH)}_4}$ (pH=7), $4,5 \pm 0,3 \text{ mg/g}_{\text{La(OH)}_3}$ (pH=5). Pojemności te nie były maksymalnymi, bowiem otrzymano znacznie większe ich wartości, gdy sorpcja boru przebiegała z roztworów o większym stężeniu początkowym boru (**H7**, tabela 2 i **H9**, tabela 1).

Badania procesu desorpcji boru z hybrydowych hydrożeli wykazały, że związki boru można efektywnie desorbować w roztworze NaOH. Otrzymano blisko 100% desorpcję z Zr-CTS za pomocą $0,3 \text{ mol/dm}^3$ (**H7**, podpunkt 3.7), z Ce-CTS używając 1 mol/dm^3 (**H9**, rys. 8), i z La-CTS stosując $1,5 \text{ mol/dm}^3$ roztworu NaOH (**H10**, rys. 11). Ponadto, nie zaobserwowano zmniejszenia się pojemności sorpcyjnej w drugim i trzecim cyklu sorpcji boru w hybrydzie Zr-CTS (pojemność sorpcyjna w dalszym ciągu była stosunkowo duża i wynosiła od 22,2 do 24,5 mg/g, w zależności od zawartości cyrkonu(IV) w hydrożelu). Nie odnotowano również, wymywania się jonów metalu z matrycy CTS podczas desorpcji (**H7**, podpunkt 3.7). Stwierdzono dużą stabilność otrzymanych hybryd Ce-CTS i La-CTS zarówno podczas 24 godzinnej sorpcji (**H9**, rys. 7; **H10** rys. 10) jak również w trakcie desorpcji (**H9**, rys. 8; **H10**, rys. 11). Stężenie boru i metali w próbkach analizowano metodą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

Rozpoznanie mechanizmu procesu sorpcji boru na hybrydowych hydrożelach oparto nie tylko na wynikach modelowania danych równowagi i kinetyki sorpcji boru, ale głównie na badaniach spektroskopowych i dyfrakcyjnych. Na podstawie widma FTIR i XRD ustalono, że podczas procesu preparowania hydrożelu Ce-CTS, utworzył się uwodniony ditlenek ceru, który koordynował z grupami funkcyjnymi NH_2 i OH chitozanu, tworząc monochelatowy związek pomiędzy cerem(IV) i chitozaniem (**H9**, schemat 1). Po sorpcji boru, na widmie IR (oznaczonym Ce-CTS-B) zaobserwowano bardziej intensywne pasma przy 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} i 1069 cm^{-1} niż dla widma Ce-CTS, co świadczyło o oddziaływaniu pomiędzy grupami Ce-OH a borem (**H9**, rys. 1). W przypadku hydrożelu La-CTS, jon La^{3+} utworzył kompleks z dwoma grupami aminowymi, pochodzącymi każda z innego łańcucha chitozanu (**H10**, schemat 1). Widmo hybrydy po sorpcji boru oznaczone La-CTS-B wykazało pojawienie się nowych pików przy 868 cm^{-1} i 834 cm^{-1} , wynikających z drgań B-O (**H10**, rys. 1). Natomiast na widmie XRD hybrydy La-CTS-B oprócz kryształów La(OH)_3 stwierdzono obecność HBO_2 (**H10**, rys. 3B). Metodą XPS ustalono ponadto sposób połączenia boru z chitozaniem w hybrydzie La-CTS. Na widmie La 3d_{5/2} pojawił się trzeci odróżnialny składnik (obok La-NH_2 i La-OH zidentyfikowanych w próbce La-CTS przed procesem sorpcji) i można go było przypisać konfiguracji La-O-B (**H10**, rys. 4b, linia 3). Widmo B 1s zarejestrowane dla próbki La-CTS po sorpcji boru, potwierdziło wprowadzenie boru do struktury chitozanu w postaci połączeń La-O-B i B-OH (**H10**, rys. 4c, linie 4 i 5). Wobec takich wskazówek stwierdzono, że na hybrydzie chitozanu z La(OH)_3 podobnie jak na hybrydzie chitozanu z $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dominującym mechanizmem sorpcji była interakcja między cząsteczką kwasu borowego (lub

oksoboranem) i grupami hydroksylowymi związanymi z jonem metalu w kompleksie z chitozanem (**H9**, schemat 2 i **H10**, schemat 2).

Zaletą omówionych hybryd chitozanowych jest nie tylko ich duże powinowactwo do boru, ale możliwość odzysku tego pierwiastka w procesie desorpcji za pomocą roztworu NaOH i ponownego użycia - w przypadku hydrożelu Zr-CTS, jego pojemność sorpcyjna nie zmalała w trzecim cyklu sorpcji. Ponadto, forma granulek gwarantuje łatwość oddzielania od oczyszczonej wody i możliwość stosowania w systemie przepływowym. Nie bez znaczenia są właściwości samego cyrkonu, jego kompatybilność, która czyni zaproponowany hybrydowy sorbent atrakcyjnym w stosowaniu w kontakcie z wodą pitną lub powierzchniową. Otrzymane hybrydowe sorbenty, a przede wszystkim Zr-CTS, są konkurencyjne ze względu na stosunkowo dużą pojemność sorpcyjną (**H7**, tabela 2 i **H9**, tabela 1) w szerokim zakresie pH i charakteryzują się raczej mniejszymi kosztami regeneracji w stosunku do selektywnych na bor żywic syntetycznych (BSR).

3.4. LITERATURA

-
- [1] Kabay, N.; Bryjak, M. Boron Separation Processes; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2015.
 - [2] Kabata-Pendias A.; Pendias, H. Biogeochemia pierwiastków śladowych; PWN: Warszawa, 1999.
 - [3] Bodzek, M.; Konieczny, K. Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2011.
 - [4] Turek, M.; Trojanowska, J.; Litwinowicz, A. Usuwanie boru ze ścieków z mokrego odsiarczania spalin, *Energetyka*, **2018**, 1, 46-49.
 - [5] Wytyczne dotyczące jakości wody do picia. Wydanie czwarte. Bydgoszcz 2014 (Guidelines for Drinking-water Quality, 4th Edition, World Health Organization. 2011).
 - [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).
 - [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014, poz. 1800).
 - [8] Guan, Z.; Lv, J.; Bai, P.; Guo, X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption - A review. *Desalination* **2016**, 383, 29-37.
 - [9] Anielak, A.M. Wysokoefektywne metody oczyszczania wody, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2015.
 - [10] Bansal, R.C.; Goyal, M.; Adsorpcja na węglu aktywnym; WNT, Warszawa, 2009.
 - [11] Mansour, F.; Al-Hindi, M.; Yahfoufi, R.; Ayoub, G.; Ahmad, M. The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology* **2018**, 17, 109-145.
 - [12] Menya, E.; Olupot, P.; Storz, H.; Lubwama, M.; Kiros, Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, 129, 271-296.
 - [13] Deliyanni, E.A.; Kyzas, G.Z.; Triantafyllidis, K.S.; Matis, K.A. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chemistry* **2015** 13(1), 699-708.
 - [14] Jankowska, H.; Świątkowski, A.; Starostin, L.; Ławrinienko-Omięcynska, J. Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1991.
 - [15] Choi, W.; Chen, K. Evaluation of boron removal by adsorption on solids. *Environmental Science & Technology* **1979**, 13, 189-196.
 - [16] Rajakovic, Lj.V. and Ristic, M.Dj. Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. *Carbon* **1996** 34(6), 769-774.

- [17] Turek, M.; Dydo, D.; Trojanowska, J.; Campen, A. Adsorption/co-precipitation reverse osmosis system for boron removal. *Desalination* **2007**, 205, 192-199.
- [18] Wang, S.; Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 156, 11-24.
- [19] Karahan, S.; Yurdakoc, M.; Seki, Y.; Yurdakoc, K. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 293, 36-42.
- [20] Kavak, D. Boron adsorption by clinoptilolite using factorial design, *Environmental Progress and Sustainable Energy* **2011**, 30, 527-534.
- [21] Demircivi, P.; Nasun-Saygili, G. Removal of boron from waste waters using HDTMA-modified zeolites, *Desalination and Water Treatment* **2010**, 23, 1-8.
- [22] Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. Synthesis of zeolite from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* **2002**, 50, 413-423.
- [23] Koshya, N.; Singh, D.N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4, 1460-1472.
- [24] Polowczyk, I.; Ulatowska, J.; Koźlecki, T.; Bastrzyk, A.; Sawiński, W. Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates, *Desalination* **2013**, 310, 93-101.
- [25] Muzzarelli, R.A.A.; Rocchetti, R. Use of chitosan columns for the removal of mercury from waters. *Journal of Chromatography* **1974**, 96(1), 115-21.
- [26] Zarzycki, R.; Modrzejewska, Z.; Sujka, W. Sorpcja jonów metali w hydrożelu chitozanowym, PAN Łódź, 2008.
- [27] Elwakeel, K. Environmental Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2010**, 31, 273-288.
- [28] Matsumoto, M.; Matsui, T.; Kondo, K. Adsorption mechanism of boric acid on chitosan resin modified by saccharides. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1999**, 32(2), 190-196.
- [29] Bursali, E.A.; Seki, Y.; Seyhan, S.; Delener, M.; Yurdakoc, M. Synthesis of Chitosan Beads as Boron Sorbents. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 657-665.
- [30] Wei, Y.T.; Zheng, Y.M.; Chen, J.P. Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal. *Water Research* **2011**, 45, 2297-2305.
- [31] Desbrieres, J.; Guibal, E. Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International* **2018**, 67, 7-14.
- [32] Praca zbiorowa pod red. L. Jarzębskiego: Raport o stanie środowiska w województwie katowickim w latach 1995-1996.
- [33] Ryabinin, A.I.; Afanasev, Y.A.; Lazareva, E. I.; Eremin, V.P. Sorption of boron from salt solutions under dynamic conditions by zirconium hydroxide-anion exchanger sorbents. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1975**, 48(1), 35-39.
- [34] Kluczka, J.; Ciba, J.; Trojanowska, J.; Zołotajkin, M.; Turek, M.; Dydo, P. Removal of boron dissolved in water, *Environmental Progress* **2007**, 26(1), 71-77.
- [35] Mu'azu, N.D.; Jarrah, N.; Zubair, M.; Alagha, O. Removal of Phenolic Compounds from Water Using Sewage Sludge-Based Activated Carbon Adsorption: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2017**, 4, 1094.
- [36] Saha, P.; Chowdhury, S.; Mizutani, T. Insight Into Adsorption Thermodynamics. In Thermodynamics. Tadashi, M., Eds., InTech: Rijeka, 2011, pp. 349-364.
- [37] Ćeśla – Drożdż, E.; Jajko, B.; Małecki, A. Mechanism thermal decomposition of zirconyl oxalate $ZrOC_2O_4$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2008**, 92, 939.
- [38] Ryabinin, A. I.; Barannik, V. P. ; Sheremeteva, A. I.; Popkova, V. M. Sorption of boron and silicon from waters of the Black Sea under static conditions using granulated zirconium hydroxide. *Morskie Gidrofizicheskie Issledovaniya* **1972**, V(3), 132.
- [39] Qi, L.; Xu, Z.; Jiang, X., Hu, C; Zou, Z. (2004) Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Research* **2004**, 339, 2693-2700.
- [40] Galkin, V.M.; Sharygin, L.M.; Perekhosheva, T.N.; Garidulich, L.N. Sorption of boron by zirconium dioxide hydrate prepared by the sol-gel metho. *Neorganicheskie materialy* **1986**, 22, 791-794.
- [41] Winczaszek, B.; Adamski, W. Removing metal cations by ion exchange on synthetic zeolites. *Ochrona Środowiska* **2006**, 28, 33-37.
- [42] Krześcińska M, Tórz A, Zachariasz J, Muszyński J, Socha J, Marcinkowski, A. Green Chemistry **2007**, 9, 842.
- [43] Demey, H.; Vincent, T.; Ruiz, M.; Nogueras, M.; Sastre, A.M.; Guibal, E. Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 244, 576.

- [44] Zhang, L.; Liu, X.; Xia, W.; Zhang, W. Preparation and characterization of chitosan-zirconium(IV) composite for adsorption of vanadium(V), *International Journal of Biological Macromolecules* **2014**, 64, 155-161.
- [45] Elanchezhian, S.; Prabhu, S.M.; Meenakshi, S. Effective adsorption of oil droplets from oil-in-water emulsion using metal ions encapsulated biopolymers: Role of metal ions and their mechanism in oil removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, 112, 294-305.
- [46] Modrzejewska, Z.; Rogacki, G.; Sujka, W.; Zarzycki, R. Sorption of copper by chitosan hydrogel: Kinetics and equilibrium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2016**, 109, 104-113.
- [47] Atkins, P.; de Paula, J. *Chemia fizyczna*, Wydawn. Naukowe PWN, Warszawa, 2015.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W początkowym okresie mojej pracy naukowej badałam otrzymywanie substancji chemicznych spektralnie czystych, czego efektem było opracowywanie preparatyki siarczku cynku i chlorku amonu. Z tej działalności pochodzą dwie publikacje:

- K. Ogiółda[✉], **J. Kluczka**. (1993) Badania nad oczyszczaniem roztworów soli cynku metodą wymiany jonowej, *Zesz. Nauk. Pol. Śl.*, 1145 Chem. z.127, 207-216;
- M. Smolik[✉], M. Zołotajkin, **J. Kluczka**. (1995) Distribution of trace amounts of impurities during manganese(II) sulfate crystallization at 20°C and 2°C. *Pol. J. Chem.*, 69, 1322-1327.

W 1993 roku, po urlopie macierzyńskim i wychowawczym, podjęłam tematykę dotyczącą rtęci, jej analityki i specjacji w różnych mediach. Problem emisji rtęci do środowiska był wtedy dużym wyzwaniem, brakowało bowiem procedur postępowania ze skażonymi rtęcią glebami lub obiektami, np. pomieszczeniami mieszkalnymi lub laboratoriami. Niełatwa była też analityka tego metalu, ale dzięki ukończonemu kursowi Perkin Elmer Technical School nt. *Podstawy i metodyka techniki zimnych par do oznaczania rtęci i techniki generowania wodorków* mogłam przystąpić do oznaczania rtęci w różnego typu próbkach. Skupiłam się na badaniach dezaktywacji rtęci w tkaninach i materiałach budowlanych oraz sposobach unieszkodliwiania odpadów technologicznych i komunalnych zawierających rtęć. Zrealizowałam z tej tematyki projekt Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (*Dezaktywacja metalicznej rtęci w materiałach użytkowych i odpadach przemysłowych*, Projekt badawczy nr 3 T09B 142 12 (1998) - rozliczony i oceniony na ocenę bardzo dobrą). Efektem tego projektu był przyznany patent:

- J. Ciba, **J. Kluczka**. (1994) Sposób usuwania śladowych ilości rtęci z tkanin użytkowych, Projekt wynalazczy P 303942

oraz 6 publikacji, które ukazały się w latach 1997-2002:

- J. Ciba[✉], **J. Kluczka**. (1997) *Dezaktywacja rtęci metalicznej w tkaninach użytkowych*, *Zesz. Nauk. Pol. Śl.*, Chemia, 135, 7;
- J. Ciba[✉], **J. Kluczka**, M. Zołotajkin. (1999) The composting process effect on the chemical changes of mercury(II) sulphide in the municipal solid waste, *Archives Protect. Environ.*, 25, 125-132;
- J. Ciba[✉], **J. Kluczka**. (2000) Usuwanie rtęci z odpadów przemysłowych, *Przem. Chem.*, 79, 305-307;

- J. Ciba[✉], J. Kluczka. (2001) *Investigation of mercury co-precipitation with metal sulfides*, Annales Pol. Chem. Soc., 103;
- J. Ciba[✉], J. Kluczka. (2002) *Immobilizacja rtęci w odpadowym graficie i węgłu aktywnym*, Przem. Chem., 81, 181-183;
- J. Ciba[✉], J. Kluczka, M. Zołotajkin. (2002) *Comparison of some wet decomposition methods for mercury determination in industrial waste*, Archives Protect. Environ., 28, 4, 117-125.

Po obronie pracy doktorskiej zajęłam się usuwaniem rtęci z mediów technologicznych metodą wymiany jonowej i sorpcji. Przebrałam szereg wymienniczy jonowych i żywic selektywnych względem rtęci. Okazało się bowiem, że stężone roztwory soli, kwasów i alkaliów (np. solanka tzw. pełna do produkcji chloru i wodorotlenku sodu metodą rtęciową) wymagają innego podejścia analitycznego i utylizacyjnego niż roztwory rozcieńczone. W wyniku tych badań ukazały się następujące publikacje:

- J. Kluczka[✉], J. Ciba, A. Jakóbiak – Kolon. (2006) *The Use of Sorbents to Mercury Separation from the Concentrated Sodium Chloride Solutions*, Ecol. Chem. Eng. 13, 1081-87;
- J. Kluczka. (2009) *Reactive Polymers in Mercury Removal from Electrolytic Brine*, Sep. Sci. Technol., 44, 3698-3716 IF=1,028;
- J. Kluczka. (2009) *Wydzielanie rtęci na żelazie metalicznym*, Przem. Chem., 88, 1117-1120 IF=0,332.

Ten etap mojej działalności naukowej był tematycznie powiązany ze stażem naukowo-przemysłowym w Firmie Chemicznej „Dwory” S.A. w Oświęcimiu, w ramach którego podjęłam się dwóch głównych zadań badawczych i uczestniczyłam w rozwiązywaniu bieżących problemów na terenie Wydziału Chloru. Rozliczeniem stażu były sprawozdania z samodzielnie wykonanych zadań:

- J. Kluczka, *Bilans strat rtęci i możliwości ich ograniczenia w procesie produkcji chloru, wodoru i roztworu wodorotlenku sodu*, Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, Firma Chemiczna „Dwory” S.A., Oświęcim (2002);
- J. Kluczka, *Metody przeciwdziałania wzrostowi zawartości wodoru w chlorze w warunkach elektrolizy E-202*, Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, Firma Chemiczna „Dwory” S.A., Oświęcim (2002).

Po powrocie ze stażu i dwóch przerwach na urodzenie synów, kontynuowałam tematykę związaną z rtęcią. Do moich osiągnięć w tym zakresie należy opracowanie procedur dezaktywacji rtęci w przypadku jej rozprzestrzenienia się w pomieszczeniach zamkniętych, a konkretnie immobilizacji lub usunięcia ze ścian i podłóg, wykładzin, płytek ceramicznych, powierzchni metalowych. Były to działania związane z przygotowaniem procedur postępowania dla potrzeb wydziałowego zespołu d/s reagowania kryzysowego dla Miasta i Powiatu Gliwice w zakresie wykrywania skażeń chemicznych i radiologicznych. Współpracowałam też dalej z inż. A. Cebulskim i dr P. Godlewskim z Działu Rozwoju Firmy Chemicznej Dwory S.A. (później Synthos, a obecnie Chemoservis-Dwory S.A.) w zakresie emisji rtęci i oczyszczania produktów, ścieków i odpadów z technologii otrzymywania chloru metodą rtęciową aż do likwidacji Wydziału Chloru w 2006 roku. Działania te były powiązane z opracowywanymi wtedy procedurami BAT (Najlepsze Dostępne Techniki). Ponadto, brałam też udział (konceptyjnie i praktycznie) w dezaktywacji rtęci w pomieszczeniach PZL Mielec w ramach pracy naukowo-badawczej. Uczestniczyłam również

w projekcie badawczym nr 3 T09B 140 29 *Sorbenty węglowe otrzymywane ze zużytych opon samochodowych przeznaczone do usuwania par rtęci z przemysłowych gazów odlotowych*, w którym konsultowałam zagadnienie analityki rtęci, jako że wcześniej testowałam Analizator Rtęci firmy Nikon we współpracy z dr. T. Glencem z firmy Testchem z Pszowa i miałam na tym polu duże doświadczenie.

W tym samym czasie zaangażowałam się w tematykę z zakresu ochrony środowiska, którą realizował zespół dr. hab. Jerzego Ciby, a mianowicie immobilizację jonów metali ciężkich i toksycznych jonów glinu w glebach, głównie leśnych. Prace obejmowały identyfikację zagrożenia tzn. czym są gleby skażone i w jakiej ilości, a następnie działania mające na celu jego eliminację. Badaniom były poddane gleby pobrane z różnych lokalizacji: z rejonu Baraniej Góry – z obszarów lasów świerkowych, z Rud Raciborskich - z obszaru pożarzyska 1992 i 2013, z Miasteczka Śl. – z terenów sąsiadujących z byłą Hutą Cynku, z Rudzińca – z lasów po zlikwidowanym Poligonie Wojskowym. Prace były możliwe dzięki współpracy z jednostkami podległymi firmie Lasy Państwowe: Nadleśnictwem Rudy Raciborskie, Nadleśnictwem Wiśla, Nadleśnictwem Świerklaniec i Nadleśnictwem Rudziniec. Poznałam zasady poboru próbek środowiskowych, ich przechowywania, transportu, a docelowo analizy. W tym zakresie współpracowałam też z dr A. Nadgórską-Sochą z Katedry Ekologii UŚ, prof. A. Smolińskim z Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach i dr J. Cebulą z Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki PS. Do najważniejszego osiągnięcia, które mogę tu zaliczyć, jest znalezienie jednej z przyczyn niszczenia lasów świerkowych. Otóż, do zamierania lasów np. w Beskidzie Śląskim przyczynia się obecność w glebach toksycznego tzw. labilnego glinu. Labilna forma glinu powstaje na skutek wymywania z naturalnych minerałów w wyniku zmian w odczynie pH gleby (np. po opadzie kwaśnego deszczu), i migruje z gleby do systemu korzeniowego drzew, uszkadzając go i osłabiając kondycję drzew. Z tego powodu drzewa chorują i są bardziej podatne na działanie szkodników np. kornika drukarza lub grzybów z rodzaju opieńka. Drugim sukcesem badań było udowodnienie pozytywnego działania minerału żelazonośnego dozowanego do skażonych gleb w unieszkodliwianiu labilnego glinu i jonów metali ciężkich. Ponadto obserwacja trzyletniej uprawy świerka pospolitego wskazywała na wyraźnie pozytywny wpływ zastosowanego dodatku minerału żelazonośnego na rośliny, szczególnie w początkowej fazie ich wzrostu (publikacja w przygotowaniu). Osiągnięcia te zostały opisane w pracach:

- J. Ciba, M. Zołotajkin[✉], **J. Kluczka**, K. Loska, J. Cebula. (2003) Comparison of methods for leaching heavy metals from composts, *Waste Manage.*, 23, 897-905 IF=2,433;
- J. Ciba, M. Zołotajkin[✉], **J. Kluczka**. (2005) Przegląd metod specyficznego oznaczania glinu w glebach kwaśnych, *Chemik*, 6, 320-322;
- A. Smoliński, M. Zołotajkin[✉], J. Ciba, P. Dydo, **J. Kluczka**. (2009) PLS-EP algorithm to predict aluminum content in soils of Beskid Mountains region, *Chemosphere*, **76**, 565-571 IF=3,253;
- M. Zołotajkin[✉], J. Ciba, **J. Kluczka**, M. Skwira, A. Smoliński. (2011) Exchangeable and bioavailable aluminium in the mountain forest soil of Barania Góra range (Silesian Beskids, Poland), *Water Air Soil Pollut.*, 216 (1-4), 571-580 IF=1,625;
- M. Zołotajkin, A. Smoliński, J. Ciba, **J. Kluczka**[✉], M. Skwira. (2014) Comparison of the chemical properties of forest soil from the Silesian Beskids, Poland. *J. Chem.*, article ID 748236 IF=0,772;

oraz były przedmiotem przyznanego patentu:

- **J. Kluczka**[✉], M. Zołotajkin, J. Ciba. (2018) Kompozycja mieszaniny do odkwaszania gleb rolnych lub leśnych, patent nr 228 765.

W trakcie badań nad glebami zajęłam się problemem obecności nadmiarowych stężeń jonów glinu w stawach i rzekach. W tym zakresie współpracowałam z zespołem Zakładu Ichtiobiologii i Gospodarki Rybackiej PAN w Gołyszcu, gdzie badałam wpływ pH na stężenie glinu w wodzie i osadzie stawu rybno-hodowlanego oraz kooperowałam z pracownikami Stacji Uzdatniania Wody w Wiśle Czarne, w której podjęłam prace badawcze nad skutkami deponowania osadów ściekowych zawierających glin na jego stężenie w wodzie. Część z tych wyników zostało opublikowanych w pracy:

- **J. Kluczka**[✉], M. Zołotajkin, J. Ciba. (2012) Speciation of aluminium in the water and bottom sediment of fish-breeding ponds, Arch. Environ. Prot., 38 (1) 83-96 IF=0,506.

Pragnę tu podkreślić, że w opisanych powyżej badaniach środowiskowych brałam czynny udział, zarówno koncepcyjny, laboratoryjny i terenowy. Na polu badań środowiskowych pracowałam w interdyscyplinarnym zespole (prof. B. Gworek i dr. W. Szendera z Instytutu Ochrony Środowiska w Warszawie, dr G. Stankiewicz z Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach, zespół prof. K. Proberza z Instytutu Geologii Stosowanej PS).

Kolejną działalnością naukową, w której brałam udział były badania wody, gleby i roślin na potrzeby przygotowania wniosku projektu rozwojowego nt. wpływu elementów środowiska na wzrost zachorowań na nowotwory złośliwe. Współpraca wywiązała się z zespołami naukowymi prof. F. Zemły z Centrum Onkologii w Gliwicach, prof. J. Marciniaka z Centrum Inżynierii Biomedycznej PS, prof. J. Kwapulińskiego z Wydziału Farmacji Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Sosnowcu i dr G. Stankiewicz z Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Mój zakres badań w tych przedsięwzięciach był związany z wykonaniem analizy całkowitej i specyjnej metali metodami CV-AAS, ICP-AES i ICP-MS, mineralizacji próbek oraz badania wymywalności jonów. W ostatnich latach analizowałam również zawartości metali w ludzkich włosach i tkankach. Efektem tej współpracy jest moje współautorstwo w publikacjach:

- J. Kwapuliński[✉], J. Ciba, A. Trzcionka, **J. Kluczka**, P. Z. Brewczyński, M. Swoboda, T. Fulczyk, B. Szady, E. Stykowska, J. Trzcionka. (2014) Metals interaction tested in children's hair originating from industrial and rural areas. Med. Śr. 17(3), 4551;
- B. Brodziak-Dopierała[✉], W. Roczniak, A. Jakóbiak-Kolon, **J. Kluczka**, Koczy B., J. Kwapuliński, M. Babuska-Roczniak. (2017) Advances in Clinical and Experimental Medicine, 26(7), 1077 IF=1,262;
- W. Roczniak, B. Brodziak-Dopierała[✉], E. Cipora, A. Jakóbiak-Kolon, **J. Kluczka**, M. Babuśka-Roczniak. (2017) Biological Trace Element Research, 178(2), 201-209 IF=2,361.

W ostatnim czasie współpracowałam też z prof. K. Nowackim z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii PS w Katowicach. Na potrzeby przygotowywania wniosku projektowego opracowałam sposób oznaczenia manganu(II) i manganu(IV) w próbkach hałdy (praca NB). Podjęłam też kooperację z dr hab. inż. E. Zajusz-Zubek z Katedry Ochrony Powietrza Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki PS w badaniach pomiaru emisji zanieczyszczeń powietrza w Gliwicach w zakresie mineralizacji mikrofalowej próbek pyłu całkowitego i zawieszonoego.

VI. Dane bibliometryczne dotyczące całego dorobku naukowego

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania (z wyjątkiem prac wydanych w 2018 i 2019 roku, dla których przyjęto IF za rok 2017):

sumaryczny IF **37,722**

suma punktów MNiSW: **576**

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS):

sumaryczna: **257**

bez autocytowań: **225**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **9**

VII. Omówienie dalszych planów naukowo - badawczych

Zdobyte dotychczasowe doświadczenie i otrzymane rezultaty chciałabym wykorzystać kontynuując badania nad sorpcją pierwiastków, głównie w zakresie inżynierii środowiska, ale także w nowym dla mnie kierunku, mianowicie w dziedzinie inżynierii biomedycznej. Mogę wyróżnić **trzy zasadnicze kierunki dalszych prac**, które bardzo skrótowo opisuję poniżej.

Pozytywne wyniki badań sorpcji boru na hydrożelu chitozanowym modyfikowanym związkami cyrkonu lub ceru skłaniają mnie do kontynuowania prac nad wprowadzeniem pewnych zmian na etapie preparowania granulek hydrożelowych, aby zwiększyć ich trwałość i zmniejszyć podatność na utratę wody. Na kinetykę sorpcji może wpływać wiele czynników, na pewno wymaga jednak sprawdzenia, jakie znaczenie na wydajność sorpcji ma dla przykładu stopień deacetylacji chitozanu czy choćby jego pochodzenie. Chciałabym też udokumentować selektywność proponowanych hybrydowych hydrożeli a także przebadać sorpcję boru z roztworów rzeczywistych. **Moim nadrzędnym celem prac jest zastąpienie stosowanych obecnie w praktyce żywic BSR hydrożelowym złożem hybrydowym, który polepszy efektywność procesu oczyszczania wód i ścieków z nadmiaru boru.** Zmiana ta byłaby korzystana dla środowiska i wpisывałaby się w ideę zrównoważonego rozwoju.

Ponieważ przez wiele lat zajmowałam się tematyką remediacji gleb, głównie leśnych, chciałabym też przebadać chitozanowe złoża hydrożelowe pod kątem sorpcji z gleb jonów metali ciężkich oraz glinu. Znane są badania nad wprowadzaniem zeolitów do gleby w celu unieruchamiania w niej metali ciężkich, z pozytywnymi wynikami. **Wykorzystanie chitozanu jako matrycy substancji wiążącej metale ciężkie w glebie, uniemożliwiającej im dalszą migrację w obiegu środowiskowym, a jednocześnie magazynującej wodę, jako tzw. agrożel** ma w mojej opinii duży potencjał. Kontrola nad gromadzeniem wody i unieruchomieniem zanieczyszczeń w układzie hydrożel–gleba mogłaby przynieść pozytywne efekty w rekultywacji zdegradowanych terenów przemysłowych. Zdaję sobie sprawę, że poza pracą koncepcyjną, konieczne będzie pozyskanie środków na badania i kooperacja z ekspertami z innych dyscyplin naukowych.

Oprócz możliwych zastosowań chitozanu i jego kompozytów z innymi biopolimerami w obszarze inżynierii środowiska, interesują mnie także **badania zmierzające do zastosowania biopolimerów w leczeniu zakażeń bakteryjnych i chorób nowotworowych.** Znane są właściwości

niektórych metali do niszczenia komórek nowotworowych. Planuję przebadąć sorpcję takich bioaktywnych metali na nośnikach biopolimerowych. Te badania planuję przeprowadzić we współpracy z dr inż. A. Kazek-Kęsik z Katedry Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii PS oraz Centrum Onkologii w Gliwicach lub Wydziałem Farmacji Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Sosnowcu. Będę starała się o uzyskanie dofinansowania z NCN na badania podstawowe w tym temacie.

Kolejny wątek z zaplanowanych w najbliższym czasie badań będzie związany z zakończonym projektem dydaktycznym pt. „Wpływ warunków wytwarzania na własności oraz strukturę nanostrukturalnych polimerowo-haloizytowych hybrydowych membran matrycowych”, w którym pełniłam rolę opiekuna naukowego grupy studentów. Był to projekt I edycji konkursu na Indywidualne Programy Studiów (IPS) realizowane w formie Project Based Learning (PBL), a sam konkurs był realizowany w ramach projektu wdrożeniowego PO WER 3.5 pt. "Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje" finansowanego z Europejskiego Funduszu Społecznego. Pracowałam w interdyscyplinarnym zespole składającym się z pracowników i studentów Wydziału Chemicznego, Wydziału Mechanicznego Technologicznego i Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki PS. W konkluzji z realizacji tego projektu stwierdzono, że haloizyt, oprócz unikalnej budowy wielowarstwowej i właściwości sorpcyjnych, posiada możliwości separacyjne w membranach kompozytowych typu *mixed matrix membranes* (MMMs). Wobec obiecujących rezultatów, planujemy aplikowanie do III edycji konkursu PBL i rozszerzenie zakresu badań nad funkcjonalizacją MMMs za pomocą różnych odmian haloizytu.

