Załącznik numer 2

do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

AUTOREFERAT

wersja polskojęzyczna

dr inż. Agata Jakóbik-Kolon

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

I. Dane kontaktowe:

Imię i nazwisko:	**Agata Jakóbik-Kolon**
Adres korespondencyjny:	Politechnika Śląska Wydział Chemiczny Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii ul. Bolesława Krzywoustego 6 44-100 Gliwice
Telefon służbowy:	+ 48 32 237 19 90
E-mail:	agata.jakobik@polsl.pl

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne:

doktor nauk chemicznych w zakresie chemii

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, **2009**

Tytuł rozprawy: **Badania nad metodami rozdziału cyrkonu i hafnu oraz opracowaniem metod oznaczania hafnu w związkach cyrkonu**

Promotor: dr hab. inż. Marek Smolik, prof. Pol. Śl.

Recenzenci: prof. dr hab. Zbigniew Hubicki (UMCS, Lublin)

dr hab. Jerzy Ciba, emerytowany prof. Pol. Śl. (Politechnika Śląska, Gliwice)

mgr inż. technologii chemicznej

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, **2004**

specjalność: Analityka w kontroli jakości i ochronie środowiska

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

2009 – 2013 **asystent**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw;

2013 – 2014 **adiunkt naukowo – dydaktyczny**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii;

2014 – 2018 **adiunkt naukowy**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii;

2018 – obecnie **adiunkt naukowo – dydaktyczny**, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii.

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

1. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Otrzymywanie i zastosowanie hybrydowych sorbentów pektynowych do sorpcji jonów wybranych metali ciężkich

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

L.p.	Publikacja	Impact Factor	Punkty MNiSW	Liczba cytowań (bez autocyt.)
H1	**Jakóbik-Kolon A.***, Milewski A.K., Mitko K., Lis A., 2014, Preparation of Pectin-Based Biosorbents for Cadmium and Lead Ions Removal, Separation Science and Technology, 49(11), 1679-1688	1,171	25	12 (6)
H2	**Jakóbik-Kolon A.***, Milewski A.K., Karoń K., Bok-Badura J., 2016, New, hybrid pectin-based biosorbents, Separation Science and Technology, 51(15-16), 2604-2611	1,106	25	8 (4)
H3	**Jakóbik-Kolon A.***, Bok-Badura J., Karoń K., Mitko K., Milewski A., 2017, Hybrid pectin-based biosorbents for zinc ions removal, Carbohydrate Polymers, 169, 213-219	5,158	40	6 (5)
H4	**Jakóbik-Kolon A.***, Milewski A., Zdybał D., Mitko K., Laskowska E., Mielańczyk A., Bok-Badura J., 2017, Zinc sorption on modified waste poly(methyl methacrylate), Materials, 10(7), 755, s. 1-14	2,467	35	2 (1)
H5	**Jakóbik-Kolon A.***, Szybaj A., Mitko K., Bok-Badura J., 2017, Zinc ion removal on hybrid pectin-based beads containing modified poly(methyl methacrylate) waste, Molecules, 22(12), 2274, s. 1-17	3,098	30	0
H6	**Jakóbik-Kolon A.***, Mitko K., Bok-Badura J., 2017, Zinc sorption studies on pectin-based biosorbents, Materials, 10(7), 844, s. 1-12	2,467	35	1 (0)
H7	**Jakóbik-Kolon A.***, Bok-Badura J., Milewski A.K., Mitko K., 2018, Sorption studies of cadmium and lead ions on hybrid polysaccharide biosorbents, Separation Science and Technology, 53(7), 1132-1141	1,200	25	1 (1)
H8	**Jakóbik-Kolon A.***, Bok-Badura J., Milewski A.K., Karoń K., 2019, Long term and large-scale continuous studies on zinc(II) sorption and desorption on hybrid pectin-guar gum biosorbent, Polymers, 11, 96, s. 1-17	2,935	40	0
	SUMA	**19,602**	**255**	**30 (17)****

* jako autor korespondencyjny, ** według bazy Scopus (dostęp 20.01.2019)

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

3.1. WPROWADZENIE

Prezentowane osiągnięcie dotyczy usuwania jonów metali ciężkich na opracowanych przeze mnie hybrydowych sorbentach pektynowych. Cykl prac obejmuje badania laboratoryjne oraz ich pozytywną weryfikację w instalacji pilotowej, na roztworach rzeczywistych, pozyskanych od lokalnych partnerów przemysłowych. Tematyka łączy potrzebę dbałości o środowisko i jego ochrony z wykorzystaniem naturalnych surowców odnawialnych.

Jony metali ciężkich zawarte są w ściekach z różnych gałęzi przemysłu (galwanizerskiego, garbarskiego, wydobywczego, farbiarskiego, nawozów mineralnych, włókienniczego) oraz w glebie i wodach gruntowych na skutek działalności rolniczej w wyniku stosowania środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Metale te ulegają akumulacji oraz bioakumulacji w środowisku, w organizmach roślin i zwierząt. Stanowi to dodatkowe zagrożenie dla ekosystemów, ponieważ nie usunięte zagęszczają się i krążą w łańcuchu pokarmowym, a ich szkodliwe działanie ujawnia się dopiero po pewnym czasie, po osiągnięciu poziomów toksycznych.

Jony metali ciężkich można podzielić na dwie grupy – pierwsza z nich to jony metali ciężkich powodujące w organizmie człowieka wyłącznie niepożądane skutki (m.in. nowotwory, uszkodzenia układu krwionośnego, nerwowego, pokarmowego i odpornościowego) – są to m.in. kadm i ołów. Metale te i ich związki są jednak nadal stosowane m.in. jako składniki stopowe, jako materiał konstrukcyjny (np. płyty ołowiane), do produkcji łożysk, do produkcji akumulatorów i baterii, balastów łodzi i obciążników sieci rybackich, do produkcji amunicji w myślistwie, osłon przeciwpromiennych, osłon kabli, pigmentów i farb, a także elementów układów fotowoltaicznych.

Drugą grupę stanowią jony metali, które w niewielkich ilościach są cennymi mikroelementami, jednakże po przekroczeniu pewnego poziomu stają się szkodliwe. Pierwiastkiem takim jest m.in. cynk, którego mikro ilości są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych – pierwiastek ten kontroluje aktywność układu odpornościowego, bierze udział w metabolizmie białek i kwasów nukleinowych oraz stymuluje aktywność wielu enzymów. Jego niedobory powodują zaburzenia funkcji mózgu, grasicy, skóry oraz układu rozrodczego. Istnieje jednak granica (dla dorosłego człowieka ok. 100 mg/dzień), po przekroczeniu której oddziaływanie cynku na ludzki organizm staje się niekorzystne - powoduje poważne uszkodzenia narządów wewnętrznych takich jak wątroba,

nerki i trzustka [1] oraz mózgu, prostaty, układu pokarmowego oraz oddechowego. Z uwagi na ogromne zużycie tego pierwiastka (światowa roczna produkcja to ponad 13 mln ton) zagrożenie to jest w pełni uzasadnione. Cynk stosuje się m.in. jako powłoki ochronne na stali (blachy, ocynkowane zbiorniki i przewody), dodatek do stopów (mosiądz), jako materiał elektrodowy w ogniwach galwanicznych, materiał konstrukcyjny; tlenek cynku dodaje się do produktów kosmetycznych (kremy z filtrem UV, kremy ochronne dla dzieci), do produktów farmaceutycznych (maści i pasty wysuszające), opon samochodowych oraz farb. Konsekwencją tych zastosowań jest przedostawanie się cynku do środowiska na skutek korozji stopów i powłok elementów galwanizowanych (np. rynien, zbiorników, przewodów, rur), ścieków oraz pyłów z hut cynku oraz hut innych metali nieżelaznych, ścieków z galwanizerni i trawialni, ścieków z instalacji spalania odpadów komunalnych; w postaci kremów i maści zmytych ze skóry, a także z wód dołowych zamkniętych kopalń rud. To sprawia, że zagadnienie oczyszczania ścieków z cynku(II) jest wciąż aktualne i podobnie jak wspomniane wcześniej inne metale ciężkie (m.in. ołów i kadm), pierwiastek ten musi być usuwany co najmniej do poziomu określonego we właściwych normach.

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 grudnia 2014 r. stężenie cynku(II) w ściekach odprowadzanych do wody i gleb nie powinno przekraczać 2 mg/l, a stężenie kadmu(II) i ołowiu(II) odpowiednio 0,4 i 0,5 mg/l [2]. Za przekroczenie tych wartości corocznie określane są opłaty (Obwieszczenie Ministra Środowiska). Opłaty te, zaostrzenie przepisów dotyczących ochrony środowiska oraz rosnąca świadomość proekologiczna skłaniają przedsiębiorców do utylizacji wytwarzanych ścieków.

Do najczęściej stosowanych metod oczyszczania ścieków należą metody chemicznego wytrącania a następnie filtracji. Metody te są jednak kosztowne ze względu na konieczność stosowania chemikaliów i mogą generować spore ilości odpadów wtórnych. Są efektywne raczej w przypadku wysokiego stężenia zanieczyszczenia i zazwyczaj nie pozwalają na oczyszczenie roztworu do bardzo niskiego poziomu usuwanej substancji. Coraz większy udział w oczyszczaniu ścieków mają metody membranowe, jednakże wciąż najczęściej w przypadku niskich stężeń zanieczyszczenia (poniżej 100 mg/l) stosuje się sorpcję, w tym m.in. wymianę jonową. Stosuje się tu syntetyczne żywice jonowymienne, których istotną zaletą jest fakt, że mogą być wielokrotnie obciążane w cyklu sorpcja-desorpcja i stosowane w układach przepływowych łatwych do automatyzacji. Do wad żywic jonowymiennych zalicza się stosunkowo wysoką cenę i wrażliwość na zanieczyszczenia, np. zawiesiny a także utleniacze, np. chlor. Czynniki utleniające mogą destrukcyjnie wpływać zarówno na szkielet jak i na grupy funkcyjne jonitu. Zaobserwowano to na przykładzie najczęściej stosowanej matrycy

styrenowej, sieciowanej diwinylobenzenem [3]. Dlatego też nieustannie poszukuje się alternatywnych materiałów sorpcyjnych.

W ostatnich latach szczególną popularność zyskują biosorbenty, składające się z żywej lub martwej biomasy. W stosunku do klasycznej wymiany jonowej, mechanizm biosorpcji jest stosunkowo bardziej skomplikowany. Oprócz wymiany jonowej z udziałem grupy karboksylowej czy fenolowej, może występować mechanizm kompleksowania jonów metali przykładowo przez grupy hydroksylowe. W procesie tym duże znaczenie ma także rozwinięta powierzchnia użytego materiału, zdolna do adsorpcji fizycznej [4,5]. Przypuszcza się, że poza adsorpcją może zachodzić także mikro strącanie, reakcje oksydacyjno-redukcyjne lub kombinacje ww. mechanizmów [3]. Zaletą biosorpcji jonów metali jest jej szybkość, wysoka efektywność oraz duża pojemność sorpcyjna użytych materiałów, które są zazwyczaj tanie lub wręcz stanowią materiał odpadowy z produkcji spożywczej lub rolniczej. Jako biosorbenty stosuje się m.in.: skórki bananów, łuski i łodygi ryżu, łupiny z orzecha, biomasę z wodorostów, skórki pomarańczy, zużyte liście herbaty, grzyby i bakterie [4,6–16].

Jedną z grup związków zawartą w biosorbentach i odpowiedzialną za wiązanie jonów metali ciężkich są polisacharydy. Zawierają one w swojej strukturze wiele grup funkcyjnych, przez co zdolne są do tworzenia wiązań z jonami metali bezpośrednio przez grupę karboksylową i fenolową lub wiązań koordynacyjnych z grupami aminowymi, amidowymi czy hydroksylowymi. To sprawia, że niektóre biosorbenty mają bardzo dużą pojemność sorpcyjną. Jednakże mimo znacznej zdolności sorpcyjnej, niemodyfikowane materiały pochodzenia naturalnego są często niewystarczająco trwałe do zastosowań przemysłowych [17]. Problem może też stanowić ich rozdrobnienie oraz niejednorodność strukturalna. Do odcieku mogą dostawać się wydzielające się lub powstałe w wyniku degradacji złoża substancje pochodzenia naturalnego, które mogą wtórnie zanieczyszczać uzdatnianą wodę. Materiał w postaci drobnych cząstek, szczególnie o dużym rozrzucie ich wielkości, tworzy w kolumnie zbite wypełnienie, które utrudnia lub wręcz uniemożliwia przepływ oczyszczanego roztworu. Problemy te nasilają się przy zwiększaniu wysokości złoża i prędkości przepływu czyli przy powiększaniu skali procesu [18]. Procesy przepływowe są bardziej pożądane w przemyśle niż procesy okresowe ze względu na mniejsze rozmiary aparatury i możliwość całkowitej automatyzacji procesu. Celem poprawy właściwości biosorbentów stosowana jest modyfikacja chemiczna lub fizyczna. Przykładem materiału uzyskanego na skutek takiej modyfikacji jest biosorbent przygotowany z pektyny sieciowanej jonami wapnia. Pektyna jest polisacharydem składającym się głównie z jednostek kwasu galakturonowego połączonego wiązaniami alfa- ,4- glikozydowymi. Jest produkowana ze skórek owoców (np. jabłek, cytrusów)

pozyskanych jako odpad z przetwórstwa tych owoców bądź też z pulpy z buraków cukrowych pozyskanej przy produkcji cukru. Sorbenty przygotowane z pektyny wykazują dużą zdolność sorpcyjną w stosunku do jonów metali ciężkich. Pojemność sorpcyjna uwarunkowana jest sposobem przygotowania biosorbentu, rodzajem pektyny, zastosowanymi dodatkami a także warunkami prowadzenia sorpcji (temperatura, pH roztworu) [17,19–24] i wg. danych literaturowych wynosi Cd: 4,56 – 56,9 mg/g [19,21]; Pb: 83,3 mg/g; Cu: 31,3 mg/g [19] . Dużą zaletą biosorbentów pektynowych jest możliwość ich formowania. W przeciwieństwie do rozdrobnionej biomasy, sorbent w postaci ziaren o małym rozrzucie ich wielkości wydaje się być odpowiednim do zastosowania w układach przepływowych a tym samym w przemyśle [25].

Jednym ze sposobów formowania jest proste i nie wymagające użycia toksycznych rozpuszczalników żelowanie przy pomocy jonów wapnia [19]. W tym celu wodny roztwór pektyny wkraplany jest do roztworu zawierającego jony wapnia, powstałe żelowe kuleczki suszy się i uzyskuje się gotowy biosorbent. Doniesienia literaturowe na temat otrzymywania i zastosowania takich biosorbentów pektynowych są jednak bardzo nieliczne. Materiał ten stanowi sam w sobie materiał sorpcyjny, a także, podobnie jak alginian [26,27] czy chitozan [28–30], może stanowić matrycę dla innych rozdrobnionych materiałów sorpcyjnych, które w pierwotnej formie są trudne do praktycznego zastosowania. W literaturze spotkałam tylko pojedyncze opisy takich zastosowań - w matrycy pektynowej immobilizowano bakterie [21,25] oraz algi brązowe [20]. Interesującym okazał się fakt, że w przypadku połączenia alg i pektyny w jeden biosorbent hybrydowy uzyskano materiał o wyższej pojemności sorpcyjnej niż pojemność wypadkowa jego składników (biosorbent pektynowy i biomasa z alg) [20]. Efekt synergii zauważono także przy połączeniu tamaryndowca z gumą guar [31].

3.2. GENEZA BADAŃ

Celem badań wstępnych było otrzymanie nowego hybrydowego biosorbentu pektynowego w formie ziaren, możliwego do zastosowania w układach kolumnowych (a przez to i w przemyśle), o właściwościach zmodyfikowanych w stosunku do biosorbentu z samej pektyny i o obniżonej cenie.

W pierwszej kolejności postanowiłam otrzymać sorbent hybrydowy na bazie pektyny sieciowanej jonami wapnia z dodatkiem innego dostępnego i taniego polisacharydu, jako substancji odpowiedzialnej w większości biosorbentów za wiązanie jonów metali ciężkich. Do tego celu wybrałam gumę guar. Jest ona otrzymywana ze zmielonych nasion fasoli guar. Guma guar jest prawie trzykrotnie tańsza niż używana, jako substancja podstawowa, pektyna

amidowana NECJ A2 o bardzo dobrych własnościach żelujących. Uzyskanie biosorbentu z samej gumy guar w postaci ziaren wymaga jej chemicznej modyfikacji, innej niż proste sieciowanie jonami wapnia, np. karboksymetylowania a następnie sieciowania jonami wapnia [32], utleniania i sieciowania N,N' – akrylamidem metylenowym [33] lub podstawienia akrylamidem a następnie sieciowania aldehydem glutarowym [34]. Dlatego też połączenie tych dwóch materiałów miało doprowadzić do uzyskania sorbentu o oczekiwanych właściwościach.

Otrzymałam sorbenty hybrydowe zawierające różne ilości gumy guar a także sorbent z samej pektyny jako porównawczy [H1]. Następnie sprawdziłam powinowactwo wytworzonych materiałów w stosunku do jonów kadmu i ołowiu uznanych zwyczajowo za modelowe jony metali ciężkich. Dodatkowym argumentem za wyborem do badań tych pierwiastków był fakt, że kadm i ołów oraz ich związki znajdują wciąż szerokie zastosowanie. Zaobserwowałam, że otrzymane przeze mnie biosorbenty już nawet z samej pektyny amidowanej wykazywały prawie dwukrotnie większą pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów kadmu i ołowiu niż inne opisane w literaturze sorbenty pektynowe. Dodatkowo, w przeciwieństwie do danych literaturowych, wspomniana pojemność sorpcyjna była wysoka w szerokim zakresie wartości pH, szczególnie dla jonów ołowiu, które sorbują się nawet z roztworów o pH=1. W takich warunkach pojemność wymienna osiąga wartość do 50% pojemności maksymalnej. W przypadku przygotowanego biosorbentu hybrydowego zaobserwowałam, że zastosowany przeze mnie dodatek innego polisacharydu (guma guar) zmienia właściwości otrzymanego biosorbentu hybrydowego (zwiększa pęcznienie), przez co polepsza kinetykę sorpcji kadmu(II) i ołowiu(II). Wyniki tych badań opisałam w pierwszej publikacji wchodzącej w skład osiągnięcia naukowego [H1]. Wyniki te skłoniły mnie także do napisania wniosku grantowego w ramach konkursu Iuventus Plus na dalsze badania nad wytworzeniem i charakterystyką innych biosorbentów hybrydowych opartych o pektynę i dodatki polisacharydowe wytworzone z produktów pochodzenia naturalnego jak guma ksantanowa, guma karob czy guma gellan. Polisacharydy te otrzymywane są w procesach biotechnologicznych lub chemicznych z substancji naturalnych. Gumy gellan, karobowa i ksantanowa są dodatkami do żywności i kosmetyków powszechnie stosowanymi i tanimi. Przypuszczałam, że np. zawartość grup karbonylowych, estrowych i acetalowych w gumie ksantanowej może efektywnie poprawiać zdolność sorpcyjną materiału.

Grant „Polisacharydowe hybrydowe materiały sorpcyjne" otrzymałam w 2014 roku (*grant Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Iuventus Plus" nr IP 2014 016173*) i realizowałam w latach 2015-2017.

W tym samym czasie w ramach współpracy z grupą badawczą prof. dr. hab. inż. Mariana Turka, prowadzącą w naszej katedrze badania procesów membranowych, zapoznałam się z problemem oczyszczania wody kopalnianej w Bytomiu. Z szybu „Bolko" wypompowuje się do 30 tys. m^3/d wody, pochodzącej z terenów przeróbki rudy cynkowo – ołowiowej. Woda ta zawiera m.in. siarczan i cynk(II) (ok. 10 mg/L) w stężeniach przekraczających limity określone w rozporządzeniu [2]. Cynk(II) usuwany jest w postaci wodorotlenku przy pomocy wapna pokarbidowego. Wytwarzany jest przy tym osad, którego ok. 90 % stanowi $CaCO_3$ + $Ca(OH)_2$ a 1,7-4 % $Zn(OH)_2$. Zawartość cynku(II) w powstałym osadzie jest zbyt wysoka, aby mógł być stosowany jako kreda nawozowa, ale zbyt niska, aby opłacalne było jego wykorzystanie jako koncentratu do produkcji cynku. W Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w porozumieniu z Centralną Pompownią „Bolko" prowadzone były badania nad możliwością zastosowania nanofiltracji (NF) do oczyszczania opisywanej wody „Bolko" głównie z jonów siarczanowych. W procesie tym cynk(II) zatężał się w retentacie, jednakże jego stężenie wciąż było stosunkowo niskie (do 50 mg/l). Dlatego też uznałam za celowe podjęcie próby usuwania cynku(II) z wody kopalnianej lub retentatu z NF metodami sorpcyjnymi. Zaletą zastosowania metod sorpcyjnych jest możliwość uzyskania czystego koncentratu cynku(II), który następnie mógłby być wydzielany elektrolitycznie w ilości do 300 kg/d, lub też odzyskany w postaci cennego tlenku cynku w przypadku spalenia biosorbentów. Wykonałam więc wstępne badania sorpcji cynku(II) na przygotowanych sorbentach pektynowych. Wysokie powinowactwo jonów cynku do moich biosorbentów skłoniło mnie do napisania wniosku grantowego w konkursie LIDER na badania nad wytworzeniem i charakterystyką większej liczby biosorbentów hybrydowych opartych o pektynę i dodatki polisacharydowe wytworzone z produktów pochodzenia naturalnego jak guma arabska, guma tragakantowa, guma karaya, agar-agar, inulina a także fosfolipid - lecytynę oraz alternatywnie nad wytworzeniem sorbentów z odpadowego polimetakrylanu metylu (PMMA), ponieważ (nieliczne) doniesienia wskazywały, że istnieje możliwość sorpcji jonów metali ciężkich na zhydrolizowanym PMMA. Formuła konkursu dawała mi możliwość przetestowania badanego rozwiązania od badań podstawowych aż po badania stosowane na roztworach rzeczywistych i w instalacji pilotowej. Było to niezwykle istotne, ponieważ większość dostępnych w literaturze badań dotyczących biosorbentów to badania laboratoryjne, prowadzone często w układach statycznych i na modelowych roztworach. Nie można na ich podstawie jednoznacznie stwierdzić czy dany materiał może znaleźć praktyczne zastosowanie. Prowadzenie badań na czystych roztworach wodnych nie zawsze pozwala na oszacowanie skuteczności usuwania jonów metalu z konkretnego typu

ścieków. Przykładowo za pomocą biomasy pleśni Aspergillus Niger autorzy usunęli do 60% cynku(II) z roztworu wodnego zawierającego wyłącznie jony cynku a tylko 20% z syntetycznych ścieków [35]. Bardzo istotnym etapem jest także powiększenie skali procesu, szczególnie w przypadku zastosowania w układzie kolumnowym rozdrobnionego materiału. W większej skali, a tym samym przy większej wysokości złoża sorbentu, mogą wystąpić opory przepływu uniemożliwiające przeprowadzenie procesu. Przykładem może być sorpcja na biomasie z brązowych alg F. vesiculosus - przy zwiększeniu skali z kolumny 2,5x40 cm do 7,5x100 cm i prędkości przepływu roztworu przez kolumnę z 5 do 50 ml/min nastąpiła kompresja złoża i dalsze prowadzenie procesu okazało się niemożliwym [18].

Grant „Synteza i charakterystyka nowych hybrydowych biosorbentów polisacharydowych oraz sorbentów z poli(metakrylanu metylu) i zastosowanie ich do usuwania cynku z wód kopalnianych" otrzymałam w 2014 roku (*grant NCBiR „LIDER" nr Lider/651/L-5/2013*) i realizowałam w latach 2015-2018.

Pozyskanie tych dwóch grantów pozwoliło mi wykonać badania nad syntezą i charakterystyką nowych sorbentów hybrydowych z matrycą pektynową i zastosowaniem ich do usuwania jonów różnych metali ciężkich (w szczególności cynku(II), kadmu(II) i ołowiu(II)) z roztworów modelowych i rzeczywistych, w układach statycznych i przepływowych a te ostatnie w instalacji pilotowej.

3.3. OPIS OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

W ramach prezentowanego osiągniecia zaplanowałam i przeprowadziłam badania nad otrzymywaniem, charakterystyką oraz zastosowaniem nowych hybrydowych biosorbentów pektynowych. Do najważniejszych osiągnięć opisanych w przedstawionym przeze mnie do oceny cyklu publikacji, stanowiących wkład w rozwój biosorbentów pektynowych, zaliczam:

- opracowanie prostego sposobu otrzymywania sorbentów pektynowych z dodatkami innych polisacharydów w postaci okrągłych ziaren o zbliżonej wielkości i wytrzymałości pozwalającej na użycie ich w procesach okresowych i przepływowych,
- wykazanie pozytywnego wpływu niektórych zastosowanych dodatków na właściwości uzyskanych materiałów (np. na kinetykę sorpcji i desorpcji jonów metali),
- wykazanie możliwości immobilizacji stałego materiału polimerowego w matrycy pektynowej,
- wykazanie możliwości modyfikacji składu biosorbentu pektynowego (zastępowania części pektyny innymi polisacharydami) bez straty efektywności sorpcyjnej materiału

np. w celu zmniejszenia kosztu jego wytwarzania lub zagospodarowania dostępnego surowca,

- wykazanie wysokiego powinowactwa uzyskanych biosorbentów do badanych jonów metali (kadmu, ołowiu i cynku),
- wykazanie możliwości wielokrotnego użycia biosorbentu w cyklach sorpcja-desorpcja (minimum 20 razy) bez straty jego efektywności i zmiany postaci fizycznej,
- wykazanie możliwości stosowania otrzymanego biosorbentu w przepływowych instalacjach przemysłowych na podstawie wyników badań sorpcji–desorpcji uzyskanych w skali pilotowej, powiększonej w stosunku do laboratoryjnej 3200 razy,
- wykazanie skuteczności hybrydowego biosorbentu pektynowego do usuwania jonów cynku(II) ze ścieków przemysłowych na podstawie wyników badań sorpcji–desorpcji uzyskanych w instalacji pilotowej na roztworach rzeczywistych (wody popłuczne z galwanizerni).

Poniżej zamieszczam opis przeprowadzonych przez mnie badań przedstawionych w publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, które powstały w latach 2014-2018.

3.3.1. Otrzymywanie i charakterystyka biosorbentów

Biosorbenty polisacharydowe

W ramach prezentowanych badań wytworzyłam hybrydowe biosorbenty pektynowe zawierające obok pektyny inny polisacharyd (gumę guar (G), agar-agar (AA), inulinę (I), gumę tragancką (T), gumę arabską (AG), gumę karaya (K), gumę gellan (GG), gumę ksantanową (X), gumę karob (K) oraz gumę guar (G)) lub dodatkowo lecytynę (L) - fosfolipid.

Dla porównania wytworzyłam także biosorbent zawierający samą pektynę. Zastosowałam metodę z wkraplaniem roztworu polisacharydów za pomocą pompy perystaltycznej do stale mieszanego roztworu zawierającego jony wapnia o stężeniu 1 mol/l. Niższe stężenie chlorku wapnia nie dawało zadowalających rezultatów żelowania. Ustaliłam także najkorzystniejszy stosunek ilości roztworu żelującego do ilości roztworu polisacharydów – na każde 200 ml roztworu polisacharydów niezbędne jest użycie 1 l roztworu zawierającego jony wapnia. Otrzymywane biosorbenty oceniałam wizualnie – w przeciwieństwie do płaskich kruchych płatków preferowany był okrągły, regularny kształt. Na podstawie wizualnej oceny otrzymywanych biosorbentów ustaliłam maksymalną ilość dodatkowego polisacharydu

(począwszy od stosunku pektyna:dodatek 1:1), która mogła być wprowadzona do biosorbentu pektynowego bez niekorzystnej zmiany jego właściwości mechanicznych. Przy doborze stężenia polisacharydów we wkraplanym roztworze uwzględniłam dodatkowo ograniczoną możliwość przetłaczania tych roztworów za pomocą pompki perystaltycznej z powodu ich dużej lepkości. Ustalone stężenia polisacharydów we wprowadzonych roztworach były następujące: 3%P, 3%P+3%I, 3%P+3%L, 3%P+3%AA, 3%P+3%AG, 3%P+3%K, 3%P+0,5%G, 3%P+1.5%T, 3%P+3%GG, 3,6%P+1,2%X, 3%P+3%C. Jedynie guma tragancka, guma ksantanowa i guma guar nie mogły być wprowadzane w maksymalnej badanej ilości, ze względu na zbyt słabą rozpuszczalność w wodzie (guma tragancka), tworzenie zbyt gęstych roztworów (guma ksantanowa) oraz zbyt słabe żelowanie jonami wapnia (guma guar) – uzyskane biosorbenty były płaskie i kruche. Dla tych dodatków maksymalny stosunek do pektyny wynosił 1:2; 1:3 i 1:6 odpowiednio dla gumy traganckiej, ksantanowej i gumy guar. Roztwory polisacharydów przygotowywałam wytrząsając odpowiednią ilość surowca i wody w zamkniętych butelkach plastikowych unikając w ten sposób sił ścinających, mogących powstać podczas mechanicznego mieszania i doprowadzić do destrukcji rozpuszczanego polisacharydu. Stwierdziłam ponadto, że ważnym parametrem przy przygotowywaniu biosorbentów pektynowych jest temperatura, w której przygotowuje się roztwory polisacharydów, gdyż ma ona wpływ na homogeniczność uzyskanych mieszanek polisacharydów, a przez to na jednorodność gotowego biosorbentu. Na podstawie mikrografii SEM stwierdziłam, że biosorbenty przygotowane z roztworów mieszanych w podwyższonej temperaturze (70°C) są bardziej jednorodne od tych przygotowanych w temperaturze pokojowej (22°C) [H2 Rys. 2 i H3 Rys. 2]. W efekcie otrzymałam biosorbenty w postaci kulistych ziaren o średnicy 1-2 mm (forma sucha, wilgotność ok. 10%) o barwie od jasno bursztynowej do ciemnobrązowej w zależności od zastosowanego dodatku. W celu sprawdzenia rzeczywistej struktury otrzymanych materiałów podczas ich zastosowania, czyli w formie spęczniałej, próbki sorbentów były w tej formie liofilizowane, a następnie wykonano ich mikrografie SEM. Na podstawie uzyskanych obrazów stwierdziłam dobrą homogeniczność otrzymanych materiałów, a także widoczne różnice w strukturze biosorbentów z różnymi dodatkami [H2 Rys. 2, H3 Rys. 2 i 3]. W celu potwierdzenia obecności modyfikatora (dodatkowego polisacharydu lub lecytyny) w sorbentach pektynowych wykonano widma FTIR (spektroskopia w podczerwieni) oraz dodatkowo widma Ramana (spektroskopia Ramana) hybrydowych biosorbentów, biosorbentu z samej pektyny oraz modyfikatora jako surowca [H2 Rys. 1, H3 Rys. 1]. Ze względu na obecność podobnych grup funkcyjnych pektyny i innych polisacharydów, różnice w ich widmach były niewielkie, jednakże wystarczające do

potwierdzenia obecności modyfikatora w otrzymanych materiałach hybrydowych. Największe różnice pomiędzy widmem sorbentu pektynowego a widmem hybrydowego sorbentu pektynowego zaobserwowałam w przypadku zastosowania lecytyny jako dodatku, co wynikało z odmiennego charakteru tej substancji.

W celu sprawdzenia powinowactwa wytworzonych materiałów do jonów badanych metali przeprowadziłam wstępne próby sorpcji jonów cynku oraz jonów kadmu i ołowiu z roztworów wodnych o różnym pH na wybranych materiałach. Stwierdziłam, że hybrydowe pektynowe biosorbenty mają wysokie powinowactwo do jonów cynku (do 25 mg/g) w szerokim zakresie pH (3-7), które począwszy od pH=3 maleje z rosnącą kwasowością roztworu [H3 Rys. 5]. Pojemności sorpcyjne badanych materiałów różnią się nieco w zależności od zastosowanego dodatku: od ok. 15 mg/g dla pektyny zmieszanej z agar-agar lub lecytyną do ponad 20 mg/g dla hybrydowego biosorbentu pektynowego z gumą tragancką, ksantanową, guar lub arabską. Biosorbent zawierający samą pektynę ma pojemność ok 20 mg/g, biorąc więc pod uwagę, że dodatki do biosorbentów o nieco niższej pojemności (agar-agar, lecytyna) występują w ilości 1:1 w stosunku do pektyny, nie można żadnego z nich uznać za dodatek inertny. W przypadku badań sorpcji jonów kadmu i ołowiu na hybrydowych sorbentach zawierających jako dodatki gumę ksantanową, karobową i gellan stwierdziłam, że pomimo dużych różnic w strukturze przygotowanych sorbentów, różnice w ich pojemnościach sorpcyjnych są niewielkie [H2, Rys. 5-7]. Jedynie w przypadku dodatku gumy karobowej zaobserwowałam 10-20% spadek pojemności sorpcyjnej. Podobnie jak w przypadku biosorbentów z agarem lub lecytyną dodatek gumy karobowej nie może być uznany za inertny przy jego 50% udziale w materiale. Generalnie, zgodnie z moimi wcześniejszymi obserwacjami jony ołowiu wykazywały wyższe powinowactwo do badanych materiałów niż jony kadmu. W zakresie pH 4-6 pojemność wynosiła ok. 0,85 i 0,70 mmol/g odpowiednio dla jonów ołowiu i kadmu. W przypadku jonów ołowiu pojemność ta nie malała gwałtownie z obniżaniem pH. Zaobserwowałam, że przy pH=1 sorbent wykazywał wciąż ok. 50% swojej maksymalnej pojemności względem jonów ołowiu.

Zbadałam także pęcznienie testowanych materiałów w obecności jonów metali w roztworach o różnym pH [H2 Rys. 3 i 4; H5 Rys. 4]. W przypadku sorpcji jonów cynku dla danego materiału pęcznienie pozostaje w przybliżeniu stałe w pH 4-7, po czym maleje ze wzrostem kwasowości roztworu [H3 Rys. 4]. Zaskakująco dużym pęcznieniem charakteryzuje się biosorbent z gumą karaya (współczynnik pęcznienia ok. 33), zdecydowanie niższym, ale wciąż stosunkowo wysokim biosorbent z gumą ksantanową (ok. 15), następnie biosorbent z gumą arabską (ok. 10). Pozostałe sorbenty mają zdecydowanie niższe i raczej zbliżone do

siebie pęcznienie (3-6). Podobny trend zauważyłam w przypadku sorpcji jonów kadmu i ołowiu [H2 Rys. 3 i 4]. Biosorbent zawierający gumę ksantanową pęcznieje wyraźnie bardziej (ok. 8) niż sorbenty zawierające gumę gellan, gumę karob i samą pektynę, których współczynniki pęcznienia wahały się od 2-4. W dodatkowych badaniach stwierdziłam, że współczynniki pęcznienia rosną w miarę podwyższania temperatury, a sorbenty, w zależności od zastosowanego dodatku wykazują stabilność (brak ubytku masy i zmiany kształtu) do 60 – 70 °C. Wyznaczyłam także gęstość właściwą i nasypową wybranych materiałów.

Na tym etapie badań mogłam stwierdzić, że dodatki innych polisacharydów do hybrydowych pektynowych biosorbentów mają wpływ na ich strukturę oraz wybrane właściwości (pęcznienie oraz - w małym stopniu - pojemność sorpcyjną). Przyczyną braku znaczących różnic w pojemnościach sorpcyjnych sorbentów hybrydowych mogła być zbliżona pojemność sorpcyjna zastosowanego dodatku i samej pektyny – np. opisany w literaturze sorbent z gumy gellan [36] wykazywał bardzo zbliżoną pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów kadmu i ołowiu jak otrzymany przez mnie sorbent pektynowy. W przypadku niektórych biosorbentów zaobserwowałam jednak efekt synergii. Dane literaturowe wskazywały, że pojemność sorpcyjna biosorbentu z gumy ksantanowej [37] stanowi ok. 30% pojemności sorpcyjnej przygotowanego przez mnie materiału z samej pektyny, a tymczasem zastosowany przez mnie dodatek gumy ksantanowej do pektyny nie obniżył pojemności sorpcyjnej otrzymanego materiału. Powodem było przypuszczalnie zwiększenie pęcznienia sorbentu, a przez to większa dostępność powierzchni i grup funkcyjnych.

Stosując różne dodatki miałam też na uwadze aspekt ekonomiczny - obniżenie ceny biosorbentu, w przypadku dodatków tańszych od pektyny. Uznałam także, że możliwość zastępowania jednych surowców innymi bez straty efektywności procesu sorpcji, może być korzystne przy zmianie sytuacji na rynku surowców, ponieważ zapewnia możliwość doboru składu biosorbentu w zależności od aktualnych cen i dostępności surowców. Dodatkową ważną obserwacją jest fakt, że wytworzone sorbenty mogą być przechowywane w stanie suchym (wilgotność ok. 10%) przez okres co najmniej 5 lat bez zmiany ich właściwości.

Sorbenty pektynowe z dodatkiem modyfikowanego odpadowego PMMA

W trakcie realizacji kierowanego przez mnie projektu LIDER została otrzymana seria sorbentów z hydrolizowanego i sieciowanego jonami wapnia lub magnezu polimetakrylanu metylu (komercyjnego i odpadowego). Przeprowadziłam na nich badania sorpcji cynku(II) i stwierdziłam, że materiały te mają wysokie powinowactwo do badanych jonów (pojemość

sorpcyjna do 90 mg/g) w szerokim zakresie pH (4-7) [H4 Rys. 3]. Ponadto wyniki w przypadku odpadowego PMMA nie różniły się znacząco od wyników uzyskanych dla czystych materiałów, dostępnych w sprzedaży. Wadą otrzymanych materiałów była ich forma – drobny proszek o wielkości ziarna 125-200 µm, co uniemożliwiało przeprowadzenie na nich badań kolumnowych.

Jak wspomniałam wcześniej pektyna sama w sobie stanowi materiał sorpcyjny, ale jednocześnie może stanowić matrycę dla innych rozdrobnionych materiałów sorpcyjnych, które w pierwotnej formie są trudne do praktycznego zastosowania. Postanowiłam więc podjąć próbę immobilizacji zmodyfikowanego odpadowego PMMA, sieciowanego jonami wapnia (MPMMA) w matrycy pektynowej, w celu otrzymania sorbentu z materiału odpadowego o wysokiej pojemności sorpcyjnej i formie odpowiedniej do zastosowań kolumnowych. Podobnie jak w przypadku sorbentów polisacharydowych mieszanina roztworu pektyny i MPMMA wkraplana była do stale mieszanego zimnego roztworu 1 M chlorku wapnia. Kluczowe było dobranie proporcji i temperatury mieszaniny oraz warunków mieszania, aby umożliwić wkraplanie jej za pomocą pompy (zawarte w MPMMA jony wapnia częściowo żelowały pektynę przed wkraplaniem) oraz uzyskać odporny mechanicznie, nie kruszący się sorbent w postaci zbliżonej do okrągłych ziaren o w miarę równomiernym rozmieszczeniu MPMMA w matrycy. Ostatecznie wkraplany roztwór zawierał 3% pektyny i 1% proszku MPMMA i tuż przed wkraplaniem wytrząsany był przez 2 h w temperaturze 50 °C. Uzyskałam w ten sposób sorbent w postaci beżowych ziaren o średnicy ok. 1 mm (forma sucha, wilgotność ok. 10%) o proporcji pektyny do MPMMA 3:1. Mikrografie SEM potwierdziły obecność ziaren MPMMA w matrycy pektynowej oraz uwidoczniły gładką i zwartą powierzchnię zewnętrzną sorbentu hybrydowego [H5 Rys. 1 a i c]. Pęcznienie uzyskanego sorbentu nie różniło się znacząco od pęcznienia przygotowanego równolegle sorbentu z samej pektyny (ok. 2,5) i wykazywało tę samą wartość w wodzie i roztworze cynku(II). Jest to korzystne; sorbent nie powinien zmieniać znacząco swojej objętości np. w kolumnie podczas cyklu sorpcja-przemywanie. Następnie przeprowadziłam wstępne próby sorpcji jonów cynku na wytworzonym materiale [H5 Rys. 3]. Nie zaobserwowałam wprawdzie znaczącego wzrostu pojemności sorpcyjnej hybrydowego materiału w stosunku do sorbentu z samej pektyny, ale przy pH=3 zaobserwowałam efekt synergii. W tych warunkach pojemność sorbentu MPMMA w postaci proszku jest już bardzo niska (poniżej 10 mg/g), a pojemności sorpcyjne hybrydowego materiału i sorbentu z samej pektyny nie różnią się istotnie. Ponieważ hybrydowy materiał zawiera 25% MPMMA, to w przypadku braku synergii spadek pojemności sorpcyjnej hybrydowego materiału przy pH=3 powinien być znaczący i widoczny.

3.3.2. Sorpcja i desorpcja jonów metali na wytworzonych materiałach

Badania sorpcji jonów metali na wybranych hybrydowych pektynowych sorbentach rozpoczęłam od wyznaczenia dawki sorbentu do dalszych badań sorpcji. W tym celu równe ilości roztworów jonów metali kontaktowałam z różnymi dawkami sorbentów. Na podstawie uzyskanych wyników wybrałam dawkę sorbentu zapewniającą wysoki stopień usunięcia jonu przy stosunkowo wysokiej pojemności wymiennej [H7 Rys. 1 i 2, H6 Rys. 1, H5, Rys. 2].

Następnie wyznaczyłam krzywe kinetyczne jonów kadmu i ołowiu lub cynku na badanych materiałach. W tym celu odpowiednią ilość roztworu kontaktowałam z odpowiednią ilością sorbentu z zastosowaniem wytrząsarki termostatowanej. W trakcie eksperymentu pobierałam próbki w określonych odstępach czasu. Zawartość jonów metali w pobieranych w czasie eksperymentu próbkach wyznaczałam metodą ICP-AES. Krzywe kinetyczne przedstawiałam jako zależność zmiany stężenia jonów metali na sorbencie w czasie. Następnie, przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów, sprawdzone zostało dopasowanie danych doświadczalnych do dwóch modeli kinetycznych – pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu oraz wyznaczone zostały ich parametry. Wyznaczone parametry posłużyły mi głównie do porównania sorbentów hybrydowych z różnymi dodatkami, badanych w identycznych warunkach. W ten sposób mogłam stwierdzić, jak zastosowane przeze mnie dodatki wpływają na szybkość sorpcji jonów metali na sorbentach pektynowych.

Trudno jest jednak na podstawie dopasowania wyników do modeli kinetycznych przesądzać o mechanizmie sorpcji. Dowiedziono, że warunki, w których przeprowadza się badania kinetyki mogą znacząco wpływać na dopasowanie wyników do danego modelu kinetycznego [38]. Przykładowo wysokie początkowe stężenie substancji sorbowanej (sorbatu) sprawia, że uzyskane wyniki można opisać lepiej za pomocą równania pseudopierwszego rzędu, natomiast zastosowanie niskiego stężenia będzie skutkowało uzyskaniem wyników, które mają lepsze dopasowanie do modelu pseudodrugiego rzędu [39].

Na podstawie otrzymanych krzywych kinetycznych sorpcji kadmu(II) i ołowiu(II) na wybranych biosorbentach (zawierających gumę karobową, gumę gellan, gumę ksantanową i samą pektynę) [H7 Rys. 4 i 5] stwierdziłam, że w przypadku jonów obu metali zdecydowanie najlepszą kinetyką sorpcji charakteryzuje się sorbent z dodatkiem gumy ksantanowej. W tym przypadku równowaga sorpcji osiągana jest po ok. 2 godzinach. Czas ten wydłuża się do 3-4 godzin dla sorbentu z gumą gellan oraz bez dodatku i do ponad 5 godzin dla sorbentu z dodatkiem gumy karobowej. Potwierdziłam te obserwacje, analizując stałe szybkości sorpcji dla poszczególnych biosorbentów – stałe szybkości dla sorbentu z gumą ksantanową były 2-3

razy wyższe od stałych szybkości wyznaczonych dla pozostałych materiałów [H7 Tabela 1.]. Przyczyną tych różnic mogło być dużo większe pęcznienie i luźniejsza struktura materiału zawierającego gumę ksantanową [H2 Rys. 2-4].

Z kolei podczas sorpcji cynku(II) na wybranych biosorbentach (zawierających agar – agar, gumę guar i samą pektynę) [H6 Rys. 2.] stwierdziłam, że w badanych warunkach równowaga sorpcji ustala się po 4-5 godzinach i jest zbliżona dla wszystkich sorbentów. Obserwacja ta została potwierdzona przez porównanie stałych szybkości sorpcji wyznaczonych dla dwóch modeli kinetycznych – pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu [H6 Tabela 1.] – dla wszystkich biosorbentów uzyskałam zbliżone wartości stałych k.

Podobne wyniki uzyskałam dla jonów cynku i sorbentu z dodatkiem modyfikowanego, odpadowego polimetakrylanu metylu (MPMMA) – dodatek ten nie zmienił znacząco kinetyki sorpcji sorbentu pektynowego w temperaturze pokojowej [H5 Rys. 4, Tabela 2], ale zmienił wrażliwość kinetyki sorpcji sorbentu na zmianę temperatury wobec temperatury pokojowej. W przypadku sorbentu z samej pektyny stała szybkości wyraźnie rośnie przy zwiększaniu temperatury do 32 °C, w przypadku sorbentu hybrydowego stała szybkości zauważalnie maleje przy obniżaniu temperatury do 12 °C.

Sorbenty przygotowane poprzez zasadową hydrolizę PMMA charakteryzują się lepszą od biosorbentów kinetyką sorpcji jonów cynku– równowagę na tych sorbentach osiągnęłam już po około godzinie [H4 Rys. 5]; uzyskałam także wyższe wartości stałych szybkości sorpcji [H4 Tabela 2.]. Najwyższe wartości k uzyskano dla sorbentów przygotowanych z komercyjnego PMMA o masie cząsteczkowej 350 000 Da oraz z odpadowego PMMA o masie 117 000 Da, sieciowanego jonami wapnia [H4 Tabela 2.]. Wyniki te potwierdzają możliwość uzyskiwania materiału o bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych z materiału odpadowego. Lepsza kinetyka sorpcji sorbentów z MPMMA wynika przypuszczalnie z ich postaci – drobnego proszku o rozmiarze ziaren 0,125-0,250 mm. Biorąc pod uwagę wyniki dla sorbentu pektyna-MPMMA stwierdziłam, że matryca pektynowa jest odpowiedzialna za limitowanie szybkości sorpcji jonów cynku na tym materiale hybrydowym.

W kolejnym etapie badań otrzymałam dane doświadczalne niezbędne do wyznaczenia izoterm sorpcji. W tym celu w szczelnie zamkniętych pojemnikach kontaktowałam odpowiednią ilość biosorbentów z równymi objętościami roztworów jonów metali o różnych stężeniach i danym pH przez 24 godziny używając wytrząsarki termostatowanej. Następnie próbki odsączałam, w razie potrzeby rozcieńczałam, i oznaczałam w nich zawartość badanych jonów metodą ICP-AES. Izotermy adsorpcji przedstawiłam jako zależności stężenia jonów metali na sorbencie (q) do ich stężenia w roztworze po ustaleniu się równowagi. Podobnie jak

w przypadku równań kinetycznych, przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów, zostało sprawdzone dopasowanie danych doświadczalnych do dwóch izoterm – Langmuira i Freundlicha oraz zostały wyznaczone ich parametry. W niektórych przypadkach posłużyłam się również modelem Langmuira bi-site.

Na podstawie obliczonych parametrów izoterm stwierdziłam, że wyniki uzyskane dla jonów kadmu i ołowiu lepiej opisuje model Langmuira, a maksymalne pojemności sorpcyjne wyznaczone za pomocą tego modelu są najwyższe dla sorbentu z pektyny (Pb: 0,84 mmol/g, Cd: 0,67 mmol/g), zbliżone, ale nieco niższe (o 7-14%) dla sorbentów pektyna-guma gellan i pektyna-guma ksantanowa oraz najniższe dla sorbentu z gumą karobową (o ok. 20%) [H7 Tabela 2]. Jak już wspomniałam wcześniej, żadnego z dodatków nie mogłam uznać za inertny, ponieważ np. w przypadku gumy karobowej (jej zawartość w sorbencie wynosi 50%) spadek pojemności sorpcyjnej musiałby wynosić 50%. Sorbent ten charakteryzuje się wyraźnie najsłabszą siłą wiązania jonów ołowiu z sorbentem; stała B z równania izotermy Langmuira jest trzy razy niższa od siły wiązania z sorbentem z gumą ksantanową i w przybliżeniu dwa razy niższa od siły wiązania z hybrydowym sorbentem z gumą gellan i sorbentem z samej pektyny. Porównując pojemności sorpcyjne pektynowych sorbentów z wynikami dla innych biosorbentów [H2] lub też z pojemnościami sorpcyjnymi dla komercyjnie dostępnych syntetycznych materiałów [H7] stwierdziłam, że pojemności sorpcyjne otrzymanych przeze mnie materiałów są w wielu przypadkach zdecydowanie wyższe.

Na podstawie izoterm adsorpcji wyznaczonych dla jonów cynku [H6 Rys. 3, Tabela 2] stwierdziłam, że otrzymane wyniki są lepiej opisane za pomocą izotermy Langmuira, a hybrydowy sorbent z dodatkiem gumy guar i pektynowy sorbent mają zbliżone maksymalne pojemności sorpcyjne (około 36 mg/g). Wyjątkiem jest sorbent z dodatkiem agaru, który charakteryzuje się najniższą pojemnością równowagową (około 22 mg/g). Siła wiązania jonów cynku z sorbentem wyrażona przy pomocy stałej B w równaniu Langmuira jest zbliżona dla wszystkich biosorbentów z wyjątkiem tego z dodatkiem gumy guar, dla którego niższa wartość stałej B może oznaczać słabsze związanie jonów cynku z sorbentem. Porównując uzyskane wyniki z wynikami dla innych biosorbentów opisanych w literaturze [H6 Tabela 3.] stwierdziłam, że pojemności sorpcyjne otrzymanych przeze mnie biosorbentów są w większości przypadków wyższe lub zbliżone do tych wyznaczonych dla innych materiałów.

W przypadku sorbentów wytworzonych poprzez modyfikację PMMA, stwierdziłam, że sorpcję cynku(II) na tych materiałach, podobnie jak w przypadku biosorbentów, nieco lepiej opisuje izoterma Langmuira [H4 Tabela 3]. Na podstawie obliczonych parametrów stwierdziłam, że siła wiązania jonów cynku (wyrażona za pomocą stałej B) a także maksymalne

pojemności sorpcyjne (q) materiałów z PMMA są wyższe niż dla biosorbentów. Podobnie jak w przypadku wyników kinetyki sorpcji, sorbent MPMMA otrzymany z odpadowego polimeru charakteryzuje się tak samo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi jak sorbenty uzyskane z czystych polimerów.

W przypadku sorbentu hybrydowego pektyna-MPMMA dane doświadczalne otrzymane dla jonów cynku pokrywały się z modelem izotermy Langmuira bi-site [H5 Rys. 6, Tabela 3]. Świadczy to o istnieniu dwóch różnych centrów aktywnych o różnej energii adsorpcji, co jest prawdopodobne z uwagi na składniki sorbentu (dwa zupełnie różne materiały – polisacharyd i modyfikowany PMMA). Maksymalna pojemność sorpcyjna wyznaczona za pomocą tego modelu wynosiła 62 mg/g i była wyraźnie wyższa od pojemności dla sorbentu z samej pektyny (42 mg/g). Także siła wiązania jonów cynku, wyrażona za pomocą stałej B, uległa zwiększeniu w przypadku dodatku MPMMA. Połączenie tych dwóch materiałów dało więc oczekiwany i pożądany efekt.

Jak wspomniałam wcześniej biosorpcja jest często procesem bardziej skomplikowanym niż klasyczna wymiana jonowa. Otrzymane w tej pracy materiały sieciowane były jonami wapnia lub magnezu (w przypadku niektórych sorbentów MPMMA). W celu ustalenia wiodącego mechanizmu sorpcji na wytworzonych materiałach podczas niektórych badań, oprócz ubytku jonów metali ciężkich, oznaczałam także ilość uwalnianych do roztworu jonów wapnia i magnezu. Następnie porównywałam ilość moli jonów metalu zasorbowanego na sorbencie i ilość moli jonów wapnia lub magnezu uwolnionych do roztworu w danym procesie. W ten sposób wyznaczałam wielkość (Ex_{Ca} w molach lub P_{Ca} w %), równą nadmiarowi jonów wapnia(magnezu), uwalnianych w stosunku do zasorbowanych jonów metalu ciężkiego.

W przypadku sorpcji jonów cynku na hybrydowych biosorbentach, zaobserwowałam, że w zależności od zastosowanego dodatku, wielkość ta była dodatnia, ujemna lub bliska zeru [H3 Rys. 6]. Różnice te są najbardziej widoczne przy najwyższym stosowanym pH roztworu (pH=7), od pH=4 wszystkie wartości P_{Ca} są już dodatnie ze względu na konkurencyjne zastępowanie jonów wapnia jonami wodorowymi. Dla hybrydowych materiałów z dodatkiem gumy arabskiej i agaru przy pH=7 ilość uwolnionych jonów wapnia była w przybliżeniu równa ilości zasorbowanych jonów cynku (P_{Ca} ok. 0), co może świadczyć o dominującym mechanizmie wymiany jonowej Ca(II)-Zn(II). W przypadku sorpcji jonów cynku na biosorbentach z dodatkami gumy karobowej, gumy ksantanowej i gumy guar wielkość P_{Ca} przyjmuje wartości ujemne (15-20%) co świadczy o występowaniu, obok głównego mechanizmu wymiany jonowej, dodatkowych mechanizmów sorpcji, np. sorpcji fizycznej. Dodatnią wartość P_{Ca} uzyskałam dla sorbentu z samej pektyny, sorbentu z gumą karaya

i lecytyną. Może to świadczyć o występowaniu mechanizmu wymiany jonowej Ca(II)-Zn(II); nadmiar uwolnionych jonów wapnia pochodził prawdopodobnie z samego materiału. Były to wolne jony wapnia przypuszczalnie zatrzymane fizycznie w matrycy pektynowej w procesie otrzymywania sorbentu, pomimo przestrzegania tych samych standardów płukania dla wszystkich materiałów oraz braku widocznych kryształów chlorku wapnia na mikrografiach SEM wytworzonych materiałów.

Podobną konkluzję wysnułam na podstawie wyników uzyskanych podczas sorpcji jonów kadmu i ołowiu. W tym przypadku sprawdziłam dodatkowo, jak zmienia się wartość nadmiaru uwolnionych jonów wapnia (Ex_{Ca}) w zależności od zastosowanej dawki sorbentu [H7 Rys.3]. Wartości te były różne w zależności od zastosowanego dodatku, ale wszystkie były dodatnie i rosły liniowo wraz ze zwiększaniem dawki sorbentu, co mogło świadczyć o dominującym mechanizmie wymiany jonowej Ca(II)-Pb(II)(Cd(II)) i uwalnianiu się zatrzymanych fizycznie w matrycy pektynowej jonów wapnia. Jedynie w przypadku biosorbentu z dodatkiem gumy karobowej wartość Ex_{Ca} była równa zeru, co wskazywało na mechanizm wymiany jonowej Ca(II)-Pb(II)(Cd(II)) i brak fizycznie zatrzymanych jonów wapnia w przygotowanym materiale.

Mechanizm wymiany jonowej zaproponowałam także w procesie sorpcji jonów cynku na sorbentach przygotowanych z modyfikowanego PMMA. W tym przypadku przy pH=7 ilość uwolnionych jonów wapnia(magnezu) była równa ilości zasorbowanych jonów cynku [H4 Rys.4].

W ramach prezentowanego osiągnięcia przeprowadziłam także bardzo ważne z użytkowego punktu widzenia badania desorpcji jonów metali z przygotowanych materiałów hybrydowych. Badania takie, choć często przesądzają o możliwości zastosowania danego biosorbentu, są w literaturze często pomijane, bądź też desorpcja doprowadza do destrukcji badanego materiału.

W pierwszej kolejności przeprowadziłam badania w układzie statycznym. Sprawdziłam możliwość desorpcji jonów z biosorbentów za pomocą roztworów kwasów mineralnych o różnych stężeniach. W tym celu odpowiednią ilość biosorbentu z zaadsorbowanymi wcześniej jonami metali kontaktowałam z określoną objętością roztworu kwasu o odpowiednim stężeniu używając wytrząsarki termostatowanej. Następnie zbadałam kinetykę desorpcji jonów metali z badanych biosorbentów. W tym celu określoną ilość sorbentu z zaadsorbowanymi wcześniej jonami metali kontaktowałam używając termostatowanej wytrząsarki z określoną objętością roztworu kwasu o danym stężeniu, pobierając próbki w odpowiednich odstępach czasu. Podobnie jak w poprzednich eksperymentach zawartość

jonów metali w próbkach wyznaczałam metodą ICP-AES. Krzywe kinetyczne zostały przedstawione jako zależności zmiany procentu zdesorbowanych lub zasorbowanych jonów metali w czasie.

Badania desorpcji jonów cynku w układzie statycznym przeprowadziłam dla 3 kwasów mineralnych (azotowego, chlorowodorowego i siarkowego) o stężeniu 0,01 i 0,1M w przeliczeniu na proton. Uzyskane wyniki wskazują, że niemal całkowitą desorpcję cynku(II) z badanych biosorbentów (powyżej 95%) można osiągnąć za pomocą bardziej stężonych (0,1M HNO_3 i HCl oraz 0,05M H_2SO_4) roztworów wszystkich stosowanych kwasów [H6 Rys. 4]. W przypadku rozcieńczonych roztworów zaobserwowałam jednak wyraźną różnicę w desorpcji w zależności od rodzaju biosorbentu (w mniejszym stopniu w zależności od rodzaju kwasu) - prawie całkowita desorpcja następowała tylko w przypadku sorbentu z dodatkiem agaru, dla samej pektyny na sorbencie pozostawało w tych warunkach około 25% zasorbowanego cynku(II). Wyniki badań kinetyki desorpcji jonów cynku z wytworzonych biosorbentów potwierdziły wyniki badania równowagi desorpcji – w przypadku roztworów kwasów bardziej stężonych desorpcja jonów cynku z sorbentu jest szybka i całkowita niezależnie od użytego kwasu i biosorbentu [H6 Rys. 5]. Dla tych roztworów równowaga desorpcji osiągana jest już po 20-30 min, podczas gdy dla roztworów rozcieńczonych osiągnięcie równowagi wymaga co najmniej 100 min i jest zależne od rodzaju użytego biosorbentu. Najgorsze wyniki w przypadku użycia rozcieńczonych roztworów kwasów uzyskałam na sorbencie z samej pektyny w porównaniu do niemal całkowitej desorpcji uzyskanej na sorbencie z dodatkiem agaru. Stwierdziłam więc, że zastosowane polisacharydowe dodatki polepszają desorpcję jonów cynku z badanych materiałów, co może znacząco obniżyć koszty prowadzenia procesu desorpcji.

Podobne wyniki uzyskałam dla desorpcji jonów cynku z hybrydowego sorbentu pektyna-MPMMA. W przypadku desorpcji roztworami bardziej rozcieńczonych kwasów wyższy procent desorpcji zaobserwowałam dla sorbentu hybrydowego niż dla sorbentu z samej pektyny [H5 Rys.7].

Wyniki, które uzyskałam podczas desorpcji jonów kadmu i ołowiu z pektynowych biosorbentów wskazują, że praktycznie 100% desorpcja jonów kadmu jest możliwa przy użyciu 0,25M roztworu kwasu azotowego [H1 Rys.5]. Proces desorpcji jest bardzo szybki - ok 80% zaadsorbowanych jonów kadmu jest usuwanych z biosorbentów już w pierwszych 10 min desorpcji, a całkowita desorpcja jest osiągana po 30 min [H1 Rys.11]. W przypadku jonów ołowiu użyłam kwasu azotowego o stężeniu 1M. Podobnie jak w przypadku jonów kadmu proces desorpcji jest szybki – równowaga osiągana jest po ok. 30 min [H1 Rys. 10], jednakże

całkowite wymycie jonów ołowiu (96%) wymaga zastosowania trzech cykli [H1 Rys.7]. Dalsze badania wykazały, że całkowita desorpcja jonów kadmu z hybrydowych biosorbentów jest możliwa przy użyciu różnych kwasów i ich stężeń (kwasy azotowy, chlorowodorowy i siarkowy o stężeniu 0,25 i 0,5M w przeliczeniu na proton). Do desorpcji jonów ołowiu użyłam w tym przypadku kwasu azotowego o stężeniu 0,5M i 1M. Zaobserwowałam podobną tendencję jak w przypadku jonów cynku; jedynie w przypadku sorbentu z samej pektyny użycie bardziej rozcieńczonego kwasu azotowego (0,5M) nie pozwalało na całkowite wymycie jonów ołowiu z badanego sorbentu w jednym cyklu. Zastosowanie dodatków do sorbentu pektynowego polepszyło więc desorpcję ołowiu z badanych materiałów.

Możliwość desorpcji jonów metali zatrzymanych na sorbentach i brak znaczących różnic w desorpcji przeprowadzanej za pomocą roztworów różnych kwasów jest dużym atutem wytworzonych w tej pracy materiałów sorpcyjnych. Daje to możliwość doboru odpowiedniego medium w zależności od dalszego postepowania z roztworami po desorpcji (np. zastosowanie kwasu siarkowego w przypadku odzyskiwania metalu metodą elektrolizy).

W dalszych etapach mojej pracy przeprowadziłam bardzo ważne z praktycznego punktu widzenia badania sorpcji i desorpcji jonów cynku w układzie kolumnowym. Jak wspomniałam wcześniej procesy kolumnowe są chętniej wykorzystywane w przemyśle, jednakże niewiele jest badań nad sorpcją w przepływie z wykorzystaniem biosorbentów w porównaniu z badaniami w układach okresowych. Eksperymenty przeprowadziłam w kolumnach chromatograficznych o średnicy 1,5 cm, zamkniętych szczelnie korkiem z wężykiem doprowadzającym roztwór podawany na kolumnę przy pomocy pompy perystaltycznej. Pozwoliło to na utrzymanie założonej prędkości przepływu roztworu przez kolumnę. Zawartość cynku(II) w zbieranych frakcjach eluatu oznaczałam metodą ICP-AES. Krzywe przebicia oraz wymywania zostały przedstawione jako zależności stężenia jonów cynku w eluacie od objętości wycieku z kolumny.

Jak wykazałam we wcześniejszych badaniach, wytworzone sorbenty różnią się istotnie stopniem pęcznienia. Te same odważki suchego sorbentu zajmują więc różne objętości w stanie gotowym do pracy, czyli w formie spęczniałej. Przy porównywaniu biosorbentów jako najbardziej istotne uznałam sprawdzenie, jakie objętości tego samego roztworu mogą być oczyszczone w określonym czasie przy wykorzystaniu tych samych ilości wyjściowego materiału użytego do sporządzenia biosorbentu. Takie porównanie osiągnęłam przez użycie do eksperymentów tych samych mas suchych sorbentów. W ten sposób, znając koszt surowców (pektyny i dodatków, np. gumy guar), można łatwo oszacować, który z biosorbentów jest najkorzystniejszy ekonomicznie. Objętości złoża w kolumnach były więc różne, a w celu

przeprowadzenia wspomnianego porównania dla danego jonu, dla wszystkich sorbentów stosowałam tę samą objętościową prędkość przepływu. Uzyskane krzywe przebicia miały specyficzny przebieg. Zaobserwowałam brak ostrego skoku stężenia jonów przy przebiciu kolumny, czyli brak klasycznego punktu przebicia [H5 Rys.8; H8 Rys.1]. Stężenie jonu w eluacie rosło powoli do osiągnięcia stężenia wyjściowego. Biorąc pod uwagę kształt krzywych przebicia oraz fakt, że dopuszczalne stężenie cynku(II) w ściekach odprowadzanych do wody i gleb wynosi 2 mg/l [2], to dalsze badania w układach kolumnowych prowadziłam do osiągnięcia w eluacie stężenia jonów, odpowiadającego stężeniu dopuszczonemu przez Rozporządzenie (punkt przebicia sorbentu).

W przypadku sorpcji jonów cynku na hybrydowym sorbencie pektynowym z MPMMA w układzie kolumnowym ustalony punkt przebicia osiągnęłam po przepuszczeniu większej objętości roztworu (C_0 = 35,5 mg/l) niż dla sorbentu z samej pektyny (odpowiednio 830 i 600 ml) [H5 Rys. 9]. Dwukrotne zwiększenie prędkości przepływu roztworu przez kolumnę wywołało bardziej widoczny negatywny efekt w przypadku sorbentu z samej pektyny niż w przypadku sorbentu hybrydowego. W przypadku sorbentu pektyna-MPMMA ilość oczyszczonego roztworu do wymaganego prawem poziomu spadła tylko o ok. 25% a dla sorbentu pektynowego o ok. 50% [H5 Rys. 9]. Zwiększając dwukrotnie ilość sorbentu (z 1 do 2 g) a tym samym zwiększając wysokość złoża uzyskałam bardzo dobry efekt - ilość oczyszczonego roztworu wzrosła ok. trzykrotnie do 2300 i 2000 ml odpowiednio dla pektynowego sorbentu z dodatkiem MPMMA i bez dodatku. Badania te dowiodły, że dodatek MPMMA polepszaja efektywność usuwania jonów cynku w układzie kolumnowym do wymaganego poziomu.

Badania sorpcji jonów cynku w układzie kolumnowym przeprowadziłam także m.in. na sorbencie pektyna-guma guar. Dodatek gumy guar nie zmienia wprawdzie efektywności sorpcji w stosunku do sorbentu z samej pektyny, ale jak wspomniałam wcześniej jest tańszy od pektyny i obniża koszt uzyskanego materiału. W przypadku tego sorbentu zwiększenie ilości zastosowanego sorbentu z 1 do 2 g (wysokość złoża odpowiednio 2,9 i 5,7 cm) skutkowało aż 6,5 krotnym zwiększeniem objętości, przy której osiągałam ustalony na podstawie rozporządzenia punkt przebicia. Ponowne dwukrotne zwiększenie wysokości złoża (4 g; 11,2 cm) spowodowało dalszy „ponad proporcjonalny" wzrost ilości oczyszczonego roztworu (ok. 2,5 razy) [H8 Rys. 2]. Do opisu wyników tych badań posłużyłam się modelem BDST (*Bed Depth Service Time*). Na jego podstawie wyznaczyłam minimalną wysokość złoża potrzebną do usunięcia jonów cynku z roztworu o danym stężeniu początkowym do założonego stężenia w wycieku z kolumny (*tzw. minimum bed depth*) przy zastosowaniu założonej prędkości

przepływu. Wartość ta wynosiła 2,19 cm. Spektakularny wzrost ilości oczyszczonego roztworu w przypadku zmiany wysokości złoża z 2,9 do 5,7 cm wynikał prawdopodobnie z faktu, że niższa zastosowana wysokość złoża była bardzo zbliżona do obliczonej niezbędnej minimalnej wysokości złoża. Na podstawie wspomnianego modelu oszacowałam ilość oczyszczonego roztworu w punkcie przebicia, którą powinnam otrzymać zwiększając dwukrotnie prędkość przepływu przez kolumnę. Zwiększając prędkość przepływu z 1 do 2 ml/min uzyskałam w przybliżeniu dwa razy mniej oczyszczonego roztworu (spadek z 2069 na 1104 ml) [H8 Rys. 3]. Dane eksperymentalne, które uzyskałam (V=1104 ml) były zdecydowanie korzystniejsze od wartości oszacowanej na podstawie modelu (V=738 ml). Zastosowany model zakładał, że etapem limitującym szybkość sorpcji jonów na badanym materiale jest szybkość reakcji jonu na powierzchni sorbentu. Nie uwzględniał on dyfuzji wewnątrz ziaren sorbentu, która jest przypuszczalnie jednym ze składników limitujących proces sorpcji na badanych przeze mnie sorbentach.

Krzywe wymywania cynku [H5 Rys. 11 i 12; H8 Rys. 4 i 5] wskazują na możliwość szybkiego i całkowitego wymycia tych jonów z badanych sorbentów (pektynowego, z dodatkiem MPMMA albo gumy guar) za pomocą niewielkiej objętości 0,1M roztworu kwasu azotowego. Stwierdziłam, że zmiana prędkości przepływu roztworu desorbującego przez kolumnę w zakresie 0,1-0,2 ml/min nie powoduje znaczących zmian w prowadzonym procesie desorpcji [H5 Rys. 11; H8 Rys. 4]. Dalsze badania wykazały, że wraz z dwukrotnym zwiększeniem wysokości złoża (a tym samym ilości zasorbowanego cynku(II)), ilość roztworu kwasu niezbędna do wymycia jonów cynku zwiększała się, ale nie dwukrotnie [H5 Rys. 12; H8 Rys. 5], co świadczyło o efektywniejszej desorpcji w takich warunkach. Stopień wymycia jonów cynku w procesie desorpcji sprawdziłam sporządzając bilans masowy w cyklu sorpcja-desorpcja. Uzyskane wyniki potwierdzają całkowite wymycie jonów cynku z badanych materiałów po procesie sorpcji (odzyski bliskie 100%) [H5 Tabela 4; H8 Tabela 2].

Uwzględniając powyższe wyniki, przeprowadziłam badania nad bardzo ważnym z aplikacyjnego punktu widzenia parametrem - nad żywotnością badanych sorbentów. W tym celu sorbent pektynowy z dodatkiem gumy guar (przygotowany do badań w większej skali) poddawałam naprzemiennym procesom sorpcji i desorpcji w układzie kolumnowym. Wstępne badania w układzie statycznym wykazały, że wytworzone biosorbenty mogą być wielokrotnie stosowane w cyklu sorpcja–desorpcja bez większych strat efektywności procesu, bez stosowania roztworów regenerujących. Dlatego też postanowiłam przeprowadzić badania w układzie sorpcja - desorpcja bez regeneracji, co w efekcie obniża koszty procesu i eliminuje dodatkowe źródło ścieków. Dane literaturowe wskazywały na znaczny spadek pojemności

biosorbentów już po kilku cyklach sorpcji-desorpcji. W trakcie prezentowanych badań wykonałam 20 cykli sorpcji-desorpcji, na podstawie których określiłam minimalną, ale nie ostateczną żywotność stosowanego sorbentu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że hybrydowy sorbent może być użyty w przynajmniej 20 cyklach sorpcji–desorpcji bez obniżenia efektywności tego procesu licząc od drugiego cyklu [H8 Rys. 8]. Około 25% spadek efektywności po pierwszym cyklu wynikał przypuszczalnie z faktu, że pierwotnie sorbent był w formie $Ca^{2+,}$ a po desorpcji sorbent był w formie H^{+}, dlatego też od drugiego cyklu sorpcji oczyszczany roztwór ulegał zakwaszeniu (z pH=6 nawet do pH = 3,3). W takich warunkach pojemność robocza sorbentu mogła być nieco niższa, szczególnie, że lokalnie w kolumnie pH mogło być jeszcze niższe. Oględziny biosorbentu po 20 cyklach wskazywały na dobrą kondycję mechaniczną stosowanego materiału – ziarna sorbentu zachowywały swój kształt i twardość, nie ulegały także roztwarzaniu. Jedyną obserwowalną zmianą było luźniejsze upakowanie sorbentu w kolumnie, a tym samym zwiększenie wysokości złoża po pierwszym cyklu. Mogło mieć to także wpływ na pojemność roboczą złoża oraz na rozrzut wyników pomiędzy kolejnymi cyklami i dwiema równolegle pracującymi kolumnami [H8 Rys. 8]. Na podstawie analizy SEM EDS sorbentu po 20 cyklach sorpcji-desorpcji zaobserwowałam, że biosorbent po desorpcji nie zawierał jonów cynku (potwierdzenie całkowitej desorpcji), ale też nie zawierał jonów wapnia, które były czynnikiem sieciującym sorbent przy jego powstawaniu [H8 Rys. 7]. Jak wspomniałam ziarna sorbentu zachowywały swój kształt i twardość a także nie ulegały roztwarzaniu. Prawdopodobnie splątanie łańcuchów pektynowych na etapie wytwarzania sorbentu sprawiło, że pomimo braku wiążących łańcuchy jonów wapnia struktura otrzymanego materiału pozostała niezmieniona. Mogłam więc przyjąć, że 20 cykli sorpcja-desorpcja to minimalna, ale nie ostateczna żywotność hybrydowego pektynowego biosorbentu z dodatkiem gumy guar.

Sorbent ten wytypowałam do badań w powiększonej skali. Jak wspomniałam wcześniej, dodatek gumy guar nie zmienia znacząco właściwości sorpcyjnych sorbentu pektynowego, ale obniża jego cenę. Otrzymanie 17 kg biosorbentu pektynowego w warunkach laboratoryjnych wymagało pewnych modyfikacji, a w efekcie otrzymałam biosorbent o średnicy większej niż do badań laboratoryjnych (forma sucha: 1,6-2,6 mm zamiast 1-2 mm). Przeprowadziłam więc testy w skali laboratoryjnej, w celu sprawdzenia, jak rozmiar ziarna sorbentu wpływa na efektywność usuwania jonów cynku na tym sorbencie. Testy wykazały, że objętość roztworu oczyszczonego do pożądanego poziomu na sorbencie o większych ziarnach spada 3,7 razy [H8 Rys. 6]. W ramach prezentowanej pracy nie wykonałam szczegółowych badań nad wyjaśnieniem tego zjawiska, jednakże przeprowadzona analiza SEM EDX przekroju

spęczniałego i zliofilizowanego ziarna sorbentu po sorpcji wykazała, że sorpcja zachodzi w całej objętości materiału (równomierne rozmieszczenie cynku(II) na przekroju ziarna). Dlatego też można przypuszczać, że większy promień ziarna sorbentu może być przyczyną zwiększenia roli dyfuzji jonów cynku wewnątrz ziarna i dyfuzji jonów cynku z głębi roztworu do ziarna sorbentu (przestrzenie pomiędzy ziarnami o większych rozmiarach upakowanymi w kolumnie są większe niż dla drobniejszych ziaren) przy sorpcji jonów cynku. Mogły być to więc zjawiska limitujące badany proces sorpcji. Wyniki spadku efektywności przy zmianie wielkości ziarna uwzględniono w obliczeniach do skali demonstracyjnej. W opisanych powyżej badaniach potwierdziłam, że sorbent ten nie zmienia swoich właściwości sorpcyjnych przez co najmniej 20 cykli sorpcja-desorpcja. Pozwoliło to na wielokrotne użycie przygotowanej porcji sorbentu w powiększonej skali. Aparaturę do powiększonej skali zaprojektowałam zwiększając proporcjonalnie wymiary kolumny ze skali laboratoryjnej co pozwoliło na proporcjonalne przeliczenie parametrów procesu. W efekcie skala była powiększona 3200 razy w stosunku do skali laboratoryjnej, możliwe było więc przetestowanie zachowania się biosorbentu w warunkach wysokości złoża i prędkości przepływu roztworu zbliżonych do stosowanego w przemyśle (120 cm, 200 l/h). Skonstruowana według mojej koncepcji instalacja pilotowa składała się z transparentnej kolumny PVC o średnicy 240 mm i wysokości 130 cm (objętość ok 60 l), perystaltycznych pomp zasilających, odpowiednich zaworów i połączeń pozwalających na pracę „od góry” i „od dołu”, 5 zbiorników po 1000 l każdy na roztwory, systemu sterującego oraz autosamplera pozwalającego na automatyczny pobór próbek podczas wielogodzinnej pracy kolumny. Generalnie podczas wszystkich testów w powiększonej skali nie zaobserwowałam jakichkolwiek negatywnych zmian w kształcie czy formie sorbentu, pomimo dużej wysokości złoża (120 cm) nie zaobserwowałam też jego kompresji, ani dużego spadku ciśnienia – możliwa była praca w układzie podawania roztworu zasilającego „od góry” i „od dołu”. Te istotne obserwacje potwierdziły, że forma biosorbentu jest odpowiednia do zastosowań przemysłowych w kolumnach. Podczas pracy kolumny stwierdziłam wydzielanie się pęcherzyków gazu z roztworu i zatrzymywaniu się ich w kolumnie pomiędzy ziarnami sorbentu [H8 Rys. 10b]. Zjawisko to występowało pomimo zastosowanego w aparaturze separatora mikropęcherzyków gazu z roztworu przed kolumną. Przypuszczalnie gaz rozpuszczony w podawanym roztworze uwalniany był na skutek zmiany temperatury, pH i składu roztworu, przepływu przez kolanka instalacji oraz spadku ciśnienia. Zmniejszało to pojemność wymienną kolumny, jednakże po usunięciu pęcherzyków gazu (na podstawie analizy GC ustalono, że było to powietrze) pojemność wróciła do pierwotnej wartości [H8 Rys. 10a]. Jest to bardzo ważna obserwacja z praktycznego punktu widzenia – kolumna do

zastosowań przemysłowych powinna być wyposażona w systemy odpowietrzające lub też roztwory podawane na kolumnę powinny być odgazowywane. Badania przeprowadzone w większej skali potwierdziły skuteczność otrzymanego materiału do usuwania jonów cynku. Uzyskane wyniki były lepsze od tych oszacowanych na podstawie badań laboratoryjnych, co wynikało przypuszczalnie z lepszego upakowania sorbentu w dużej kolumnie. Proces prowadziłam do osiągnięcia w wycieku stężenia cynku(II) odpowiadającego stężeniu dopuszczonemu przez Rozporządzenie Ministra Środowiska (2 mg/l). Stosując prędkość przepływu roztworu przez kolumnę 200 l/h oczyściłam 3600 l roztworu modelowego cynku(II) [H8 Rys. 9], zamiast 3040 l oszacowanych na podstawie skali laboratoryjnej. Zmniejszenie prędkości przepływu do 45 l/h pozwoliło na oczyszczenie 5900 l roztworu [H8 Rys. 9]. Desorpcję prowadziłam 0.05 M roztworem kwasu siarkowego (jako najkorzystniejszego w przypadku odzyskiwania cynku metodą elektrolizy) oraz kontrolnie 0.1 M roztworem kwasu azotowego [H8 Rys. 11]. Podobnie jak w przypadku badań w skali laboratoryjnej nie zaobserwowałam znaczących różnic pomiędzy wynikami desorpcji cynku(II) za pomocą tych dwóch kwasów. Do desorpcji całego cynku(II) zatrzymanego na sorbencie w procesie sorpcji z roztworu modelowego zużyłam 120 l roztworu kwasu, co w najlepszym wariancie (sorpcja z prędkością 45 l/h) dało 49 krotne zatężenie tego jonu. Badaną metodą usuwania cynku(II) ze ścieków zainteresowałam firmę Nycz Intertrade Sp. z o.o. z Niepołomic, produkującą wówczas elementy ocynkowane. Zbadałam więc możliwość usuwania cynku(II) z wód popłucznych z galwanizerni, zawierających obok jonów cynku inne substancje mogące wpływać na jego sorpcję, m.in. wybłyszczacz i surfaktant. Opracowana metoda okazała się być skuteczną do usuwania jonów cynku z wód popłucznych z galwanizerni – stosując prędkość przepływu roztworu przez kolumnę 200 l/h uzyskano prawie 3000 l oczyszczonego roztworu, co jest wynikiem tylko o 17% niższym od wyniku uzyskanego dla roztworu modelowego w tych samych warunkach [H8 Rys. 12]. W tym przypadku rozmiar instalacji pilotowej odpowiadał wielkości instalacji docelowej niezbędnej do oczyszczania ścieków w galwanizerni, potwierdzono więc skuteczność otrzymanego sorbentu do usuwania jonów cynku w warunkach przemysłowych. Badaną metodę stosowałam także do oczyszczania wody kopalnianej „Bolko" (w skali laboratoryjnej i powiększonej) jednakże wyniki tych badań nie zostały dotychczas opublikowane.

Wyniki, które zaprezentowałam stanowią podstawę do opracowania nowych przyjaznych środowisku i ekonomicznych metod usuwania badanych metali ze ścieków. W tym celu planuję przeprowadzić dalsze, długoterminowe badania cykli sorpcja-desorpcja w celu

ustalenia rzeczywistej żywotności wytworzonych biosorbentów, co jest niezbędne do oszacowania kosztochłonności proponowanego rozwiązania.

3.4. LITERATURA

1 Hao, X., Abdalla Mohamad, O., Xie, P., Rensing, C., Wei, G. (2014) Removal of Zinc from Aqueous Solution by Metal Resistant Symbiotic Bacterium Mesorhizobium amorphae. *Sep. Sci. Technol.* 493: 376.

2 Dziennik Ustaw - rok 2014, poz. 1800 z dnia 2014-12-16 (2014) Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

3 Nawrocki, J. praca zbiorowa (2000) Uzdatnianie wody chemiczne i biologiczne. PWN Warszawa.

4 Annadural, G., Juang, R.S., Lee, D.J. (2003) Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci. Technol.* 47 (1): 185.

5 Mishra, P.C., Patel, R.K. (2009) Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 168 (1): 319.

6 Brown, P., Atly Jefcoat, I., Parrish, D., Gill, S., Graham, E. (2000) Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Adv. Environ. Res.* 4 (1): 19.

7 Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Cardoso, N.F., Martins, B., Calvete, T. (2009) Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. *Sep. Sci. Technol.* 44 (3): 615.

8 Shrestha, B., Homagai, P.L., Pokhrel, M.R., Ghimire, K.N. (2012) Exhausted Tea Leaves – a low cost bioadsorbent for the removal of Lead (II) and Zinc (II) ions from their aqueous solution. *J. Nepal Chem. Soc.* 30: 123.

9 Deng, Z., Luo, X., Lin, X. (2011) Fixed bed column filled with rice husk for the removal of Pb2+ from aqueous solution. in: Proc. - Int. Conf. Comput. Distrib. Control Intell. Environ. Monit. CDCIEM 2011, IEEE, pp. 836–839.

10 Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J. (2003) Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*. 50 (1): 23.

11 Pehlivan, E., Altun, T., Cetin, S., Iqbal Bhanger, M. (2009) Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *J. Hazard. Mater.* 167 (1–3): 1203.

12 Abdel-Aty, A.M., Ammar, N.S., Abdel Ghafar, H.H., Ali, R.K. (2013) Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga Anabaena sphaerica biomass. *J. Adv. Res.* 4 (4): 367.

13 Yan, G., Viraraghavan, T. (2003) Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii. 37 (18): 4486.

14 Lau, T.C., Ang, P.O., Wong, P.K. (2003) Development of seaweed biomass as biosorbent for metal ions. in: pp. 49–54.

15 Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007) Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 98 (12): 2243.

16 Hao, X., Mohamad, O.A., Xie, P., Rensing, C., Wei, G. (2014) Removal of Zinc from Aqueous Solution by Metal Resistant Symbiotic Bacterium Mesorhizobium amorphae. *Sep. Sci. Technol.* 49 (3): 376.

17 Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A. (2010) Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.* 178 (1–3): 243.

18 Castro, L., Blázquez, M.L., González, F., Muñoz, J.A., Ballester, A. (2017) Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and F. vesiculosus: From laboratory tests to a pilot approach. *Sci. Total Environ.* 598: 856.

19 Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A. (2009) Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.* 150 (2): 289.

20 Mata, Y.N., Torres, E., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A. (2007) Lead and Gold Removal Using Sugar-Beet Pectin Gels with and without Immobilized Fucus Vesiculosus. *Adv. Mater. Res.* 20–21: 599.

21 Harel, P., Mignot, L., Sauvage, J.P., Junter, G.A. (1998) Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin. *Ind. Crops Prod.* 7 (2): 239.

22 Fares, M.M., Tahboub, Y.R., Khatatbeh, S.T., Abul-Haija, Y.M. (2011) Eco-Friendly, Vascular Shape and Interpenetrating Poly (Acrylic Acid) Grafted Pectin Hydrogels; Biosorption and Desorption Investigations. *J. Polym. Environ.* 19 (2): 431.

23 Khotimchenko, M., Makarova, K., Khozhaenko, E., Kovalev, V. (2017) Lead-binding capacity of calcium pectates with different molecular weight. *Int. J. Biol. Macromol.* 97: 526.

24 Guilherme, M.R., Reis, A. V., Paulino, A.T., Moia, T.A., Mattoso, L.H.C., Tambourgi, E.B. (2010) Pectin-based polymer hydrogel as a carrier for release of agricultural nutrients and removal of heavy metals from wastewater. *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (6): 3146.

25 P Harel, L. Mignot, G.A.J. (2001) Sugar beet Ca-pectate gel as a cost-effective immobilized-cell matrix for metal biosorption. *Meded. Rijksuniv. Gent. Fak. Landbouwkd. Toegep. Biol. Wet.* 66: 291.

26 Albarelli, J.Q., Santos, D.T., Murphy, S., Oelgemo, M. (2009) Use of Ca – alginate as a novel support for TiO 2 immobilization in methylene blue decolorisation. *Water Sci. Technol.* 60 (4): 1081.

27 Algothmi, W.M., Bandaru, N.M., Yu, Y., Shapter, J.G., Ellis, A. V. (2013) Alginate–graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material. *J. Colloid Interface Sci.* 397: 32.

28 Pereira, F.A.R., Sousa, K.S., Cavalcanti, G.R.S., França, D.B., Queiroga, L.N.F., Santos, I.M.G., et al. (2017) Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (4): 3309.

29 Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, D.S. (2017) Methyl orange removal from aqueous solution using goethite, chitosan beads and goethite impregnated with chitosan beads. *J. Mol. Liq.* 240: 329.

30 Kluczka, J., Gnus, M., Dudek, G., Turczyn, R. (2017) Removal of Boron from Aqueous Solution by Composite Chitosan Beads. *Sep. Sci. Technol.* 52 (9): 1559.

31 Gupta, V.; Sumit, Lal, M.; Bhati, M. (2012) The role of hybrid of tamarind and guar gum in the removal of unwanted metals from waste water. 89: 1253.

32 Huang, Y., Yu, H., Xiao, C. (2006) Effects of Ca2+crosslinking on structure and properties of waterborne polyurethane-carboxymethylated guar gum films. *Carbohydr. Polym.* 66 (4): 500.

33 Chauhan, K., Chauhan, G.S., Ahn, J.H. (2009) Synthesis and characterization of novel

guar gum hydrogels and their use as Cu2+sorbents. *Bioresour. Technol.* 100 (14): 3599.

34 Abdel-Halim, E.S., Al-Deyab, S.S. (2011) Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion. *Carbohydr. Polym.* 86 (3): 1306.

35 E. Karwowska, M. Łebkowska, E. al. (2009) Usuwanie cynku z roztworów wodnych i scieków z zastosowaniem immobilizowanej i nie immobilizowanej biomasy Aspergillus Niger. *Srod. Pomor. Tow. Nauk. Ochr. Sr.* 11: 923.

36 Lázaro, N., Sevilla, A.L., Morales, S., Marqués, A.M. (2003) Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads. *Water Res.* 37 (9): 2118.

37 Chung, T.W.; Chen, M.T.; Lin, I.Y. (2005) Evaluate the bacterial polysaccharide of xanthan gum for the biosorption of heavy metals from the aqueous solution. in: AIChE Annu. Meet. Conf. Proc., p. 5619.

38 Ho, Y.S.; McKay, G. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70: 115.

39 Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 276 (1): 47.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

W początkowym okresie mojej działalności naukowej (2004-2009, praca doktorska) zajmowałam się oznaczaniem hafnu(IV) w obecności dużych zawartości cyrkonu(IV) oraz rozdzielaniem tej bliźniaczej pary pierwiastków, która należy do najtrudniejszych zagadnień tego typu w chemii nieorganicznej, o dużym znaczeniu praktycznym w związku z prognozami dalszego dynamicznego rozwoju energetyki jądrowej na świecie w najbliższych latach.

Po obronie pracy doktorskiej (2009) w swoich dalszych badaniach podejmowałam tematykę związaną ze skomplikowaną chemią roztworów wodnych hafnu(IV) i cyrkonu(IV), dalszą optymalizacją opracowanej przeze mnie metody ich rozdzielania i desorpcji z żywicy Diphonix® zawierającej grupy kwasu dwufosfonowego, sulfonowego i karboksylowego.

W latach 2010-2013 realizowałam (jako główny wykonawca) związany z tą tematyką projekt Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N209 231838 Badania nad rozdzielaniem cyrkonu od hafnu na chelatującej żywicy jonowymiennej Diphonix® - projekt uznany za zrealizowany i rozliczony). Wyniki tych badań zostały zawarte w 3 publikacjach z listy JCR:

- *Jakóbik-Kolon A.*, Smolik M., Jaroszek H., 2013, Hydrometallurgy, 140, 77-81;*
- *Smolik M., Hubicki Z., Jakóbik-Kolon A., Korolewicz T., Siepietowski Ł., 2012, Separation Science and Technology, 47(9), 1341-1344;*

- *Smolik M., Polkowska-Motrenko H., Hubicki Z., Jakóbik-Kolon A., Danko B., 2014, Analytica Chimica Acta, 806, 97-100;*

oraz w 5 przyznanych patentach:

- *M. Smolik, A. Jakóbik - Kolon, A. Matwiejew, M. Porański, 2012, Patent nr 211353;*
- *M. Smolik, A. Jakóbik – Kolon, 2013, Patent nr 215268;*
- *M. Smolik, Z. Hubicki, A. Jakóbik – Kolon, T. Korolewicz, Ł. Siepietowski, 2017, Patent nr 2276552;*
- *M. Smolik, Z. Hubicki, A. Jakóbik – Kolon, T. Korolewicz, Ł. Siepietowski, 2017, Patent nr 227655;*
- *M. Smolik, A. Jakóbik – Kolon, 2017, Patent nr 227656;*

i 2 zgłoszeniach patentowych.

Do najważniejszych moich osiągnięć mogę tu zaliczyć udowodnienie wpływu sposobu przygotowania roztworu hafnu(IV) i cyrkonu(IV) na efektywność ich rozdzielania na chelatującej żywicy oraz opracowanie sposobu przygotowania tego roztworu zapewniającego dużą efektywność rozdzielenia. Kolejnym sukcesem było otrzymanie roztworu bardzo czystego cyrkonu(IV) o zawartości 1 ppm hafnu(IV) (w stosunku do cyrkonu(IV)) i potwierdzenie poprawności opracowanej przeze mnie metody analitycznej ICP MS do oznaczania tak niskich zawartości hafnu(IV) w cyrkonie(IV) metodą referencyjną (NAA). Opracowałam również metodę desorpcji hafnu(IV) i cyrkonu(IV) ze stosowanej żywicy, a następnie sposób przerabiania roztworów po desorpcji (szczawiany cyrkonu i hafnu) w roztwory (siarczany cyrkonu i hafnu), które mogły być zawracane do procesu dalszego oczyszczania cyrkonu(IV) od hafnu(IV).

Podczas realizowania badań dobrze opanowałam umiejętność posługiwania się nowoczesnymi technikami analitycznymi ICP - AES oraz ICP MS oraz wykonywania przy ich pomocy skomplikowanych analiz. Umiejętności te wykorzystałam i zweryfikowałam w badaniach biegłości laboratoriów organizowanych przez Institute for Reference Materials and Measurements (European Commission, Joint Research Centre, Gees, Belgia) IMEP-29: Total arsenic, cadmium, lead, mercury and tin, and extractable cadmium and lead in feed of plant origin (2009/2010), w których poprawnie oznaczyłam zawartość ekstrahowalnego i całkowitego kadmu(II) oraz ołowiu(II) w paszy dla zwierząt pochodzenia roślinnego.

W tym samym czasie uczestniczyłam (koncepcyjnie, laboratoryjnie i terenowo) w badaniach z zakresu ochrony środowiska nad immobilizacją toksycznych jonów glinu

w glebach i wpływem tych zabiegów na rośliny. Badania były prowadzone dla dwóch różnych upraw: krótkoterminowej (fasola mung, publikacja *Skwira M., Jakóbik-Kolon A., Ciba J., 2012, Central European Journal of Chemistry, 10(2), 300-304*) oraz trzyletniej (świerk pospolity, publikacja w przygotowaniu). Do sukcesów tych badań można zaliczyć udowodnienie wyraźnego pozytywnego wpływu zastosowanego dodatku minerału żelazonośnego na wzrost fasoli mung na glebie o dużej zawartości glinu wymiennego oraz mniejsze pobranie glinu(III) przez świerki, szczególnie w początkowej fazie ich wzrostu.

Jestem także współtwórcą nowego sposobu rozdzielania niobu(V) od tantalu(V) metodą chromatografii ekstrakcyjnej (*A. Jakóbik – Kolon, A. K. Milewski, M. Turkowska, M. Smolik, Patent nr 231002).* Badania nad tą metodą są kontynuowane, planowana jest publikacja z badań oraz próba komercjalizacji tego rozwiązania, z uwagi na możliwość uzyskania tą metodą bardzo czystego niobu (praktycznie pozbawionego tantalu).

Byłam także kierownikiem pracy prowadzonej we współpracy z Centrum Innowacji i Transferu Technologii Politechniki Śląskiej w ramach „Inkubatora Innowacyjności" (2015) dotyczącej dostosowania opracowanego produktu (poligliceryny) do wymagań potencjalnych odbiorców. W projekcie tym odpowiadałam za koordynację badań, za analizę otrzymywanych produktów, brałam także udział w rozmowach organizowanych przez Centrum z potencjalnymi odbiorcami technologii. Z tematyką tą związany jest 1 przyznany patent (*A. Milewski, S. Waśkiewicz, A. Jakóbik-Kolon, 2015, Patent nr 222429*), 1 zgłoszenie patentowe, 2 know how oraz 2 publikacje z listy JCR:

- *Jakóbik-Kolon A.*, Milewski A., Dydo P., Witczak M., Bok-Badura J., 2018, Molecules 23(2), 487;*
- *Milewski A., Dydo P., Jakóbik-Kolon A., Czechowicz D., Babilas D., Burek M., Waśkiewicz S., Byczek-Wyrostek A., Krawczyk, T., Kasprzycka, A., 2018, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 6(10), 13208-13216.*

W latach 2014-2015 wykonywałam w zespole prof. dr hab. inż. Mariana Turka badania o charakterze aplikacyjnym, w pracach NB zamawianych przez Akademię Górniczo – Hutniczą (Kraków) w ramach projektu Innowacyjna Gospodarka, dotyczące wytrącania wodorotlenku magnezu z solanek kopalnianych i ługów pokrystalizacyjnych prażonym dolomitem. Do moich zadań należało opracowanie metodyki analizy produktów i substratów oraz sposobu usuwania boru(III) na selektywnych sorbentach z ługów pokrystalizacyjnych i solanek kopalnianych oraz przygotowanie założeń do instalacji pilotowej. W Zakładach Chemicznych „Alwernia"

(Alwernia) pracowała instalacja pilotowa zaprojektowana na podstawie moich badań, która skutecznie usuwała bor(III) z ługów pokrystalizacyjnych do wymaganego poziomu.

Tematykę usuwania boru(III) z roztworów silnie zasolonych kontynuowałam w roku 2017 wykonując w zespole profesora Mariana Turka badania związane z pracą NB, pt. *Przeprowadzenie badań laboratoryjnych usuwania boru na selektywnych sorbentach z roztworów z IMOS wraz z zagospodarowaniem roztworów boru po desorpcji oraz nadzór nad uruchomieniem oraz eksploatacją instalacji pilotażowej u Klienta finalnego - ... Elektrownia,* zamawianej przez Zakłady Pomiarowo - Badawcze ENERGOPOMIAR Sp. z o.o. Umowa ta obejmowała także sprzedaż licencji know how (*A. Jakóbik-Kolon, M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, P. Skóra, ZDI/2017/102, 2017*). W ramach tego zagadnienia przeprowadziłam szereg badań podstawowych i aplikacyjnych (także na terenie elektrowni w instalacji pilotowej) związanych z wpływem różnych parametrów na efektywność sorpcji i desorpcji boru(III) ze ścieków z instalacji mokrego oczyszczania spalin na selektywnym sorbencie a także z możliwością zagospodarowania roztworu boru(III) po desorpcji. Uzyskałam bardzo dobre wyniki (wyniki są własnością Zamawiającego), które udało się z sukcesem zweryfikować w instalacji pilotowej na terenie elektrowni zaprojektowanej na podstawie wyników moich badań. Brałam też czynny udział w naradach z pracownikami elektrowni dotyczących proponowanych rozwiązań i jestem współautorką raportu pt. *Badania pilotowe nad procesem usuwania boru ze ścieków z IOS metodą selektywnej sorpcji w ... Elektrownia ...*. Dodatkową trudność w prowadzeniu tego procesu w warunkach przemysłowych sprawiają zmiany zawartości boru(III) w oczyszczanych ściekach i problem z oznaczaniem boru(III) w trybie ciągłym. Dlatego też prowadzę badania w kierunku opracowania odpowiedniej metody analitycznej. Tematyka ta jest bardzo aktualna ponieważ nowo budowane bloki energetyczne muszą być już wyposażone w układ oczyszczania ścieków z boru(III) (dotychczas elektrownie miały pozwolenie na zrzucanie do środowiska większych ilości boru(III) niż inne gałęzie przemysłu). Dlatego też obecnie prowadzę negocjacje dotyczące kolejnych prac NB w tej tematyce.

Współpracuję także z innymi zespołami badawczymi w zakresie wykonywania różnych analiz, szczególnie metodami ICP-AES i ICP MS, czego efektem jest mój udział w różnych grantach badawczych (zawartych w wykazie dorobku naukowego) oraz wspólne publikacje np:

- Oznaczanie pierwiastków w mineralizatach tkanek pochodzących z kolan (prof. dr hab. Jerzy Kwapuliński, Śląski Uniwersytet Medyczny) – *1. Roczniak W., Brodziak-Dopierała B., Cipora E., Jakóbik-Kolon A., Konieczny M., Babuśka-Roczniak M., 2018, International*

Journal of Environmental Research and Public Health, 15(5), 1013; 2. Roczniak W., Brodziak-Dopierała B., Cipora E., Mitko K., Jakóbik-Kolon A., Konieczny M., Babuśka-Roczniak M., 2017, International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(12), 1441; 3. Brodziak-Dopierała B., Roczniak W., Jakóbik-Kolon A., Kluczka J., Koczy B., Kwapuliński J., Babuska-Roczniak M., 2017, Advances in Clinical and Experimental Medicine, 26(7), 1077; 4. Roczniak W., Brodziak-Dopierała B., Cipora E., Jakóbik-Kolon A., Kluczka J., Babuśka-Roczniak M., 2017, Biological Trace Element Research, 178(2), 201-209;

- Oznaczanie żelaza i innych pierwiastków w nanorurkach metodą zawiesinową ICP-AES (dr hab. inż. Sławomir Boncel, Politechnika Ślaska) - *Boncel S., Herman A.P., Budniok S., Jędrysiak R.G., Jakóbik-Kolon A., Skepper J.N., Müller K.H., 2016, ACS Biomaterials Science and Engineering, 2(8), 1273-1285;*
- Oznaczanie składu pierwiastkowego cieczy szczelinujących i płynów zwrotnych metodą ICP-AES (dr hab. inż. Krzysztof Labus, Politechnika Śląska) - A. *Jakóbik-Kolon*, M. Turek, P. Dydo, K. Labus, D. Czechowicz, A. Koszorek, 2015, Nauka i przemysł. Metody spektroskopowe w praktyce. Praca zbiorowa. Pod red. Z. Hubickiego. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Wydział Chemii, 631-635;*
- Oznaczanie ługowalności składników implantów w roztworach soli fizjologicznych metodami ICP-AES i ICP-MS (dr hab. inż. Wojciech Simka, Politechnika Śląska) - *Kazek-Kęsik A., Krok-Borkowicz M., Jakóbik-Kolon A., Pamuła E., Simka W., 2015, Surface and Coatings Technology, 276, 23-30*;
- Oznaczanie pozostałości katalizatora (złota) w układach poreakcyjnych (dr hab. inż. Tomasz Krawczyk, Politechnika Śląska) - *Jasiak K., Krawczyk T., Pawlyta M., Jakóbik-Kolon A., Baj S., 2016, Catalysis Letters, 146(5), 893-901;*
- Oznaczanie węgla organicznego, boru(III) i niklu(II) w zużytych kąpielach galwanicznych podczas odzysku niklu metodą elektrodializy (dr hab. inż. Piotr Dydo, Politechnika Śląska) – *1. Dydo P., Babilas D., Jakóbik-Kolon A., Franczak A., Nycz R., 2017, Separation Science and Technology, 1(8), 2. Babilas D., Dydo P., Jakóbik-Kolon A., Milewski A., Bentkowska D., Franczak A., Nycz R., 2017, Desalination and Water Treatment, 64, 233-236.*

Doświadczenie jakie zdobywam podczas realizacji moich badań, a także podczas wykonywania analiz dla innych zespołów badawczych lub w ramach prac zleconych NB wykorzystuję do opracowywania nowych metod analitycznych wykorzystujących techniki

ICP –AES, ICP MS oraz UV-VIS. W celu zapewnienia rzetelności uzyskiwanych wyników, oznaczenia te wymagają często indywidualnego sprawdzenia szeregu efektów matrycowych oraz różnych interferencji, które mogą znacząco wpływać na dokładność i precyzję metody. Poniżej zamieszczam przykłady opracowanych przeze mnie metod analitycznych, które zostały opisane i opublikowane w czasopismach z listy JCR:

- spektrofotometryczna metoda oznaczania fluorków w obecności dużych ilości żelaza z zastosowaniem żywicy jonowymiennej Diphonix® do separacji jonów (*Jakóbik-Kolon A.*, Skwira M., 2012, Geostandards and Geoanalytical Research, 36(1), 21-25*);
- oznaczanie wybranych pierwiastków w dolomicie i magnezji metodą zawiesinową ICP-AES (*Bok-Badura J., Jakóbik-Kolon A.*, Turek M., Szczerba J., Lemanowicz M., Karoń K., 2015, Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 113, 79-83*);
- oznaczanie mikroilości hafnu(IV) w cyrkonie(IV) metodami ICP-AES i ICP MS (*Smolik M., Jakóbik-Kolon A., 2009, Analytical Chemistry 81(7), 2685-2687; Smolik M., Polkowska-Motrenko H., Hubicki Z., Jakóbik-Kolon A., Danko B., 2014, Analytica Chimica Acta, 806, 97-100*);
- oznaczanie żelaza w nanorurkach węglowych metodą zawiesinową ICP-AES (*Bok-Badura J., Jakóbik-Kolon A.*, Turek M., Boncel Sł., Karoń K., 2015, RSC Advances, 5(123), 101634-101640*);
- oznaczanie mikroilości chloru w poliglicerynie metodą ICP MS (*Jakóbik-Kolon A.*, Milewski A., Dydo P., Witczak M., Bok-Badura J., 2018, Molecules 23(2), 487*);
- oznaczanie ceru, cyrkonu i niklu w katalizatorach na bazie w nanorurek węglowych metodą zawiesinową ICP-AES (*Bok-Badura J., Jakóbik-Kolon A.*, Łamacz A., Karoń K., A, 2017, Journal of Chemistry, 4954080*).

Obecnie jestem wykonawcą w realizowanych projektach badawczych dotyczących różnych aspektów oczyszczania wody i ścieków (PBS 247439 – grant NCBiR, OPUS 2014/13/B/ST8/04263 – grant NCN, 730390 — ZERO BRINE — H2020-IND-CE-2016-17- grant w konkursie: Horizon 2020, TANGO TANGO2/340568/NCBR/2017 - grant NCBiR i NCN). Udział w tych projektach pozwala na poszerzenie moich zainteresowań badawczych o techniki membranowe.

VI. Dane bibliometryczne dotyczące całego dorobku naukowego.

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

przed uzyskaniem stopnia doktora:	12,939
po uzyskaniu stopnia doktora:	**83,165**
sumaryczny IF	**96,104**
suma punktów MNiSW:	**995**

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

sumaryczna:	**158**
bez autocytowań:	**127**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS):

7

VII. Omówienie dalszych planów naukowo - badawczych.

Kontynuując tematykę wykazaną w osiągnieciu naukowym, wraz z doktorantką mgr inż. Joanną Bok-Badurą, której jestem promotorem pomocniczym, prowadzę badania nad immobilizacją różnych materiałów sorpcyjnych w matrycy pektynowej. W zależności od zastosowanego dodatku uzyskujemy w ten sposób sorbenty do różnych zastosowań: do usuwania jonów metali ciężkich (dodatki tlenku tytanu lub cyrkonu), do usuwania jonów cezu (dodatki heksacyjanożelazianów metali) oraz do odzyskiwania jonów litu (dodatek specjalnego tlenku manganu). Zastosowanie nanotlenku tytanu jako składnika hybrydowego pektynowego sorbentu skutkowało polepszeniem kinetyki sorpcji badanych jonów metali (Cu, Zn, Pb, Cd) na przygotowanym materiale, jednakże nie zmieniało równowagowej pojemności sorpcyjnej. Kluczowym etapem było wprowadzenie nanoproszku do roztworu pektyny i homogenizacja mieszaniny. Zastosowano tu sonikację nanotlenku tytanu w roztworze Tritonu X-100 i następnie wytrząsanie z roztworem pektyny w ok. 50 °C. Ostatecznie dodatek wprowadzony był w ilości 6%. Wyniki tych prac zostały zawarte w publikacji *Bok-Badura J., Jakóbik-Kolon A.*, Karoń K., Mitko K., 2018, Separation Science and Technology, 53(7) 1034-1044*. Wstępne wyniki dla sorbentów z dodatkiem heksacjanożelazianów do usuwania jonów cezu są bardzo obiecujące, dlatego też zamierzamy kontynuować te badania, szczególnie, że tematyka

usuwania radioaktywnego cezu(I) ze ścieków pochodzących m.in. z elektrowni jądrowych jest wciąż aktualna. Badania będą kontynuowane w ramach otrzymanego grantu PRELUDIUM przyznanego przez NCN (*Hybrydowe sorbenty nieorganiczno-biopolimerowe do usuwania cezu nr. 2017/27/N/ST8/02854*). Rozpoczęłam także wstępne badania nad sorbentami pektynowymi zawierającymi specjalny tlenek manganu do odzyskiwania jonów litu np. z wody morskiej lub ługów pokrystalizacyjnych. Tematyka ta jest aktualna z gospodarczego punktu widzenia - ogromnego zapotrzebowania na ten pierwiastek do produkcji akumulatorów w związku z rozwojem pojazdów z napędem elektrycznym. We wstępnych badaniach stwierdziłam, że jednym z kluczowych etapów jest odpowiednie przygotowanie tlenku manganu. Podjęłam w tym zakresie współpracę z mgr inż. Anną Siekierką z zespołu prof. dr hab. inż. Marka Bryjaka (Politechnika Wrocławska). Zamierzam także występować o granty badawcze związane z tą tematyką.

Jak wspomniałam powyżej prowadzę także badania we współpracy z elektrowniami i powiązanymi z nimi firmami, dotyczące usuwania boru(III) na selektywnych sorbentach. Zapotrzebowanie na takie badania wynika z konieczności wyposażania nowo budowanych bloków energetycznych w oczyszczalnie usuwające bor(III) ze ścieków z mokrego odsiarczania spalin. Dotyczy to także istniejących obiektów, ze względu na konkluzje BAT (tzw. najlepsze dostępne techniki), które wprowadzają bardziej restrykcyjne wymogi m.in. dla boru. Jednym z głównych problemów związanych z tym zagadnieniem są ścieki powstające na skutek desorpcji boru(III) z selektywnego sorbentu. Inną trudnością przy prowadzeniu tego procesu w warunkach przemysłowych są fluktuacje stężenia boru(III) w oczyszczanych ściekach (związane ze zmianą zawartości boru(III) w spalanym węglu) i problem z oznaczaniem boru(III) w trybie ciągłym a tym samym z efektywnym wykorzystaniem złoża sorbentu. Dlatego też prowadzę badania dotyczące możliwości zagospodarowania roztworów po desorpcji boru(III) a także badania nad opracowaniem metody analitycznej możliwej do przemysłowego zastosowania w trybie ciągłym. Obecnie prowadzę końcowe negocjacje dotyczące trzech prac NB w tej tematyce.

Agata Markowska-Urban