

# Modyfikowany napełniacz polimerów jako efektywny adsorbent jonów Cu(II) z roztworu wodnego

Ewa Wierzbicka<sup>1,\*)</sup> (ORCID ID: 0000-0002-9332-8317), Izabella Legocka<sup>1)</sup> (0000-0002-1364-1881), Krzysztof Kuśmierk<sup>2)</sup> (0000-0002-7948-8437), Andrzej Świątkowski<sup>2)</sup> (0000-0002-6427-5439)

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2021.4.5](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2021.4.5)

**Streszczenie:** Haloizyt modyfikowany organicznymi związkami zawierającymi azot, wykorzystywany jako napełniacz polimerów, zastosowano do adsorpcji jonów Cu(II) z roztworu wodnego. Stwierdzono korelację ilości zaadsorbowanych jonów miedzi i ilości azotu związanego z powierzchnią haloizytu. Zwiększenie zawartości azotu na powierzchni haloizytu powodowało istotne zwiększenie zdolności adsorpcyjnej materiału w odniesieniu do jonów Cu(II).

**Słowa kluczowe:** haloizyt, jony miedzi, adsorpcja.

## Modified polymers filler as an effective adsorbent of Cu(II) ions from an aqueous solution

**Abstract:** The halloysite modified with nitrogen-containing organic compounds (used as a polymers filler) was used to adsorb Cu(II) ions from an aqueous solution. A correlation was found between the amount of adsorbed copper ions and the amount of nitrogen bound to the halloysite surface. Increasing of the nitrogen content significantly increased the adsorption capacity of the material in relation to Cu(II).

**Keywords:** halloysite, copper ions, adsorption.

W ciągu ostatniej dekady nastąpił istotny rozwój badań nad otrzymywaniem materiałów na bazie minerałów z podgrupy kaolinitu, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako sorbenty, katalizatory, siła molekularne lub napełniacze do wytwarzania nanokompozytów polimerowych [1–3]. Najczęściej stosowane są kaolinit i haloizyt. Kaolinit o wysokiej białości (którego zasoby są duże) znalazł zastosowanie w przemyśle papierniczym i ceramicznym. Natomiast haloizyt, ze względu na swoją strukturę warstwowo-rurkową, z powodzeniem może być stosowany jako napełniacz poprawiający właściwości mechaniczne polimerów. Mało jest jednak doniesień literaturowych na temat użycia haloizytu jako sorbentu.

Haloizyt należy do grupy naturalnie występujących materiałów ilastych. Jest zbudowany z warstw glinokrzemianów. Minerale ten charakteryzuje się typem budowy 1:1, gdzie jedna warstwa tetraedryczna jest połączona z jedną warstwą oktaedryczną. W odróżnieniu od pakietu typu 2:1, charakterystycznego m.in. dla minerałów smektytowych, pakiet kaolinitowy typu 1:1 jest asymetryczny. Dzięki temu grupy hydroksylowe znajdujące się na powierzchni pakietu mogą bezpośrednio

brać udział w reakcjach szczepienia z wybranymi związkami organicznymi. Na skutek tworzenia się kowalencyjnych wiązań Al–O–C pomiędzy wprowadzonym związkiem organicznym i haloizytem, otrzymuje się materiały hybrydowe [4, 5]. Haloizyt pochodzący z polskiego złoża charakteryzuje się budową płytkowo-rurkową z dominacją frakcji płytkowej. Zarówno ujemnie naładowaną powierzchnię zewnętrzną, jak i dodatnio naładowaną powierzchnię wewnętrzną takiego materiału nieorganicznego można poddać funkcjonalizacji związkami organicznymi [6–8].

Modyfikacja hydrofilowej powierzchni haloizytu jest bardzo istotna ze względu na stosowanie go w charakterze napełniacza w procesie otrzymywania kompozytów polimerowych. Z doniesień literaturowych prezentujących możliwości aplikacyjne haloizytu wiadomo, że modyfikacja powierzchni tego minerału różnego typu związkami organicznymi prowadzi do uzyskania całej gamy hybrydowych dodatków, które można wykorzystać w praktyce. Dobór związków organicznych jest uzależniony zazwyczaj od przeznaczenia końcowego materiału. Użycie dodatków modyfikujących o budowie nieorganiczno-organicznym znacznie zwiększa dyspersję w osnowie polimerowej oraz wpływa na stabilizację struktury materiału kompozytowego, a równocześnie (jak to wynika z przeprowadzonych doświadczeń) w istotnym stopniu poprawia jego właściwości termiczne, mechaniczne i barierowe [9–11, 12]. Z kolei haloizyt modyfikowany

<sup>1)</sup> Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

<sup>2)</sup> Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji: [ewa.wierzbicka@ichp.pl](mailto:ewa.wierzbicka@ichp.pl)

wany mocznikiem może być znakomitym adsorbentem wolnych monomerów. Żywice mocznikowo-formaldehydowe napełnione haloizytem modyfikowanym mocznikiem wykazują znacznie mniejszą emisję wolnego formaldehydu zarówno podczas wytwarzania, jak i użytkowania wyrobów otrzymywanych z ich udziałem [13]. Wiadomo również, że dzięki swojej porowatej strukturze haloizyt może być stosowany jako adsorbent zanieczyszczeń występujących w ściekach [14, 15]. W wielu pracach badano adsorpcję jonów metali ciężkich, w tym miedzi [16–19], w części z nich skupiono się na adsorpcji tylko Cu(II) [20, 21], na haloizycie poddawanych różnym modyfikacjom.

Celem pracy było zaprojektowanie i otrzymanie materiałów utworzonych na bazie haloizytu pochodzącego z polskich złóż, a następnie zbadanie właściwości sorpcyjnych tych materiałów. W wyniku modyfikacji haloizytu, polegającej na wprowadzeniu do przestrzeni międzywarstwowej związków zawierających azot, uzyskano unikatowe właściwości jonowymiennie. Haloizyt modyfikowany wytypowanymi związkami organicznymi może pełnić funkcję fizycznego i chemicznego absorbenta jonów Cu(II) znajdujących się w badanych roztworach wodnych. Właściwości sorpcyjne wynikają z rozwiniętej powierzchni właściwej haloizytu i obecności na jego powierzchni azotu, który łatwo tworzy związki kompleksowe z miedzią.

W pracy wykonano badania fizykochemiczne, które umożliwiły dokładne scharakteryzowanie nowo powstałych modyfikowanych materiałów, a także zbadanie ich właściwości sorpcyjnych względem jonów Cu(II) w roztworze wodnym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Haloizyt – minerał pochodzenia wulkanicznego o wzorze  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , proszek o barwie mlecznej wydobywany w Polsce ze złoża „DUNINO”.

Mocznik – ciało stałe, krystaliczne, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie,  $M = 60$  g/mol,  $d = 1,3230$  g/cm<sup>3</sup> (20°C), dostawca Grupa Azoty-Tarnów, Polska.

Melamina – bezbarwna substancja krystaliczna w postaci białego proszku, trudno palna, odporna na działanie wody i temperatury,  $M = 126$  g/mol,  $d = 1,574$  g/cm<sup>3</sup> (20°C), dostawca Zakłady Azotowe-Puławy, Polska.

Poliwinylopirolidon (PWP) – biała pasta, dobrze rozpuszczalna w wodzie, dostawca Carl Roth, Niemcy.

Odczynnik kompleksujący do oznaczania jonów miedzi – bis(cykloheksylideno-hydrazid) kwasu szczawowego o czystości 98%, dostawca Acros Organics, Belgia.

Roztwór wzorcowy miedzi(II) o stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup> przygotowano na drodze rozpuszczenia odpowiedniej ilości  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (POCH S.A., Polska) w wodzie destylowanej. Roztwory robocze o pożądanym stężeniu przy-

gotowywano każdorazowo w wyniku odpowiedniego rozcieńczenia roztworu wzorcowego.

### Modyfikacja haloizytu

Metodyka otrzymywania modyfikowanego haloizytu obejmowała dwa etapy. Pierwszy etap polegał na wstępnej obróbce pierwotnego haloizytu za pomocą oddziaływania pola ultradźwiękowego (35 kHz) w myjce ultradźwiękowej w wodzie demineralizowanej. Do haloizytu poddanego obróbce ultradźwiękami dodawano związek organiczny rozpuszczony w wodzie demineralizowanej, całość mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego w polu ultradźwiękowym. Następnie odparowywano rozpuszczalnik, a suchy produkt rozdrabniano przy użyciu młynka kulowego.

Rodzaj oraz udział masowy związku modyfikującego użytego w procesie modyfikacji haloizytu przedstawiono w tabeli 1. Stosunek masowy związku modyfikującego do haloizytu wynika ze wzoru opartego na jonowymienności glinokrzemianów warstwowych [16–22] i na weryfikacji doświadczalnej.

T a b e l a 1. Udział masowy związków modyfikujących w procesie modyfikacji haloizytu

T a b l e 1. Mass fraction of modifying compounds in the haloisite modification process

Symbol próbki	Rodzaj i ilość użytego związku modyfikującego, g
H-N	–
H-PWP	Poliwinylopirolidon 15
H-Mo	Mocznik 5
H-Me	Melamina 10

### Adsorpcja jonów Cu(II)

Doświadczenia adsorpcyjne wykonano w temp. 25°C w szklanych kolbach Erlenmeyera, do których wprowadzano po 20 cm<sup>3</sup> roztworów  $Cu^{2+}$  (10–60 mg/dm<sup>3</sup>) i 0,05 g adsorbentu (haloizytu). Kolby wytrząsano przez 24 godziny ze stałą prędkością 100 obr./min. Po tym czasie roztwory przesączano i analizowano na zawartość jonów miedzi(II). Ilość jonów  $Cu^{2+}$  zaadsorbowaną przez adsorbent ( $q_e$ ) obliczano z zależności:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

gdzie:  $C_0$  – stężenie początkowe jonów miedzi(II) w roztworze (mg/dm<sup>3</sup>),  $C_e$  – stężenie końcowe (równowagowe) jonów miedzi(II) (mg/dm<sup>3</sup>),  $V$  – objętość roztworu (dm<sup>3</sup>),  $m$  – masa adsorbentu (g).

Jony miedzi w roztworach oznaczano spektrofotometrycznie w postaci kompleksów z bis(cykloheksylideno-hydrazidem) kwasu szczawowego.

## Metody badań

Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronicznej (SEM) wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6490 LV firmy JEOL.

Analizę elementarną powierzchni próbki przeprowadzono metodą EDS z wykorzystaniem spektrometru dyspersji promieniowania rentgenowskiego, zintegrowanego ze skaningowym mikroskopem elektronicznym.

Badania metodą EDS oraz SEM przeprowadzono na tych samych próbkach.

Analizę termiczną wykonano przy użyciu termowagi typu TGA Q50 V20.8 Build 34 firmy TA Instruments. Pomiar prowadzono przy szybkości ogrzewania 10°C/min w zadanym reżimie temperaturowym od 25 do 800°C w atmosferze gazu obojętnego (azotu).

Pomiary niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykonano za pomocą aparatu TriStar II 3020 V1.03 firmy Micrometrics. Badania prowadzono w temp. -196,15°C. W celu wyznaczenia powierzchni właściwej stosowano równanie izotermy adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (BET), natomiast funkcje rozkładu objętości porów obli-

czano na podstawie adsorpcyjnej gałęzi izotermy z wykorzystaniem metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH).

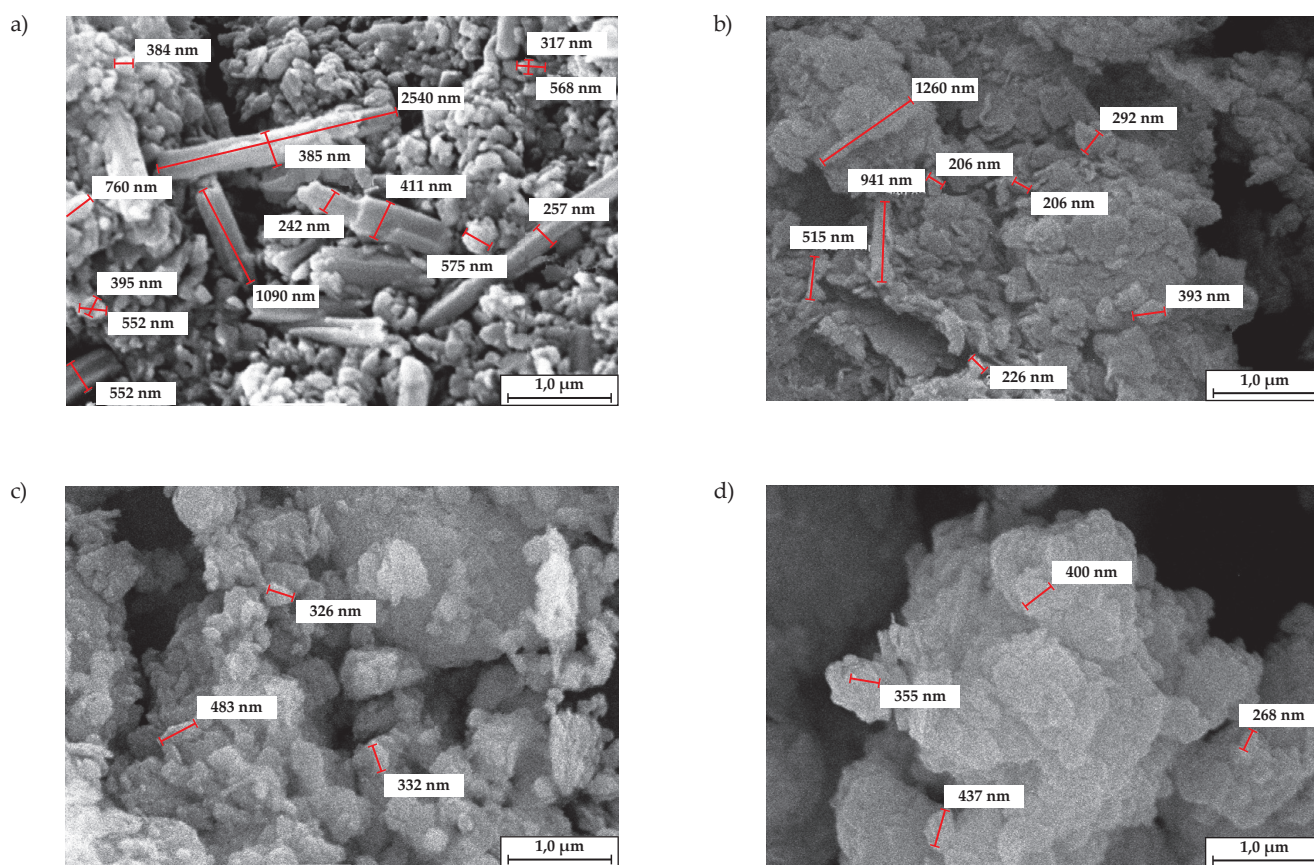
Potencjał ZETA oznaczano metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów (PCS) i rejestrowano za pomocą aparatu Zetasizer, Malvern Instruments Ltd. UK. Do pomiaru potencjału ZETA stosowano bufor firmy Crison w celu zapewnienia stałej siły jonowej.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Skaningowa mikroskopia elektroniczna z analizą powierzchni metodą EDS

Efektywność procesu modyfikacji haloizytu oceniano metodą SEM/EDS. Na powierzchni haloizytu modyfikowanego użytymi związkami organicznymi zaobserwowano obecność azotu, którego brak w składzie minerału natywnego. Masowy udział procentowy tego pierwiastka w strukturze modyfikowanego haloizytu jest zależny od zawartości azotu w zastosowanych związkach modyfikujących.

W tabeli 2 przedstawiono skład pierwiastkowy powierzchni badanych próbek.



Rys. 1. Mikrofotografie SEM: a) haloizyt niemodyfikowany (H-N), b) haloizyt modyfikowany poliwinylpirolidonem (H-PWP), c) haloizyt modyfikowany mocznikiem (H-Mo), d) haloizyt modyfikowany melaminą (H-Me); powiększenie 20 000×

Fig. 1. SEM images of: a) unmodified halloysite (H-N), b) polyvinylpyrrolidone modified halloysite (H-PWP), c) urea modified halloysite (H-Mo), d) melamine modified halloysite (H-Me); magnification 20 000×



T a b e l a 2. Skład pierwiastkowy powierzchni próbki (EDS, % mas.)

T a b l e 2. Elemental composition of the samples surface (EDS, wt %)

Symbol próbki	O	Al	Si	Fe	C	N
H-N	63,57	16,05	18,46	1,92	–	–
H-PWP	36,98	12,96	16,54	0,72	31,86	0,94
H-Mo	31,68	14,68	17,61	0,60	33,42	2,01
H-Me	25,11	21,61	27,62	1,16	21,10	3,4

T a b e l a 3. Właściwości termiczne modyfikowanego haloizytu

T a b l e 3. Thermal properties of the modified halloysite

Symbol próbki	Sposób modyfikacji	TGA		
		$T_{5\%}$ , °C	$T_{max}$ , °C	Pozostałość w 700°C, %
H-N	–	403	445	86
H-PWP	Oddziaływanie ultradźwiękami i powlekanie PWP	359	451	79
H-Mo	Oddziaływanie ultradźwiękami i powlekanie Mo	209	465	83
H-Me	Oddziaływanie ultradźwiękami i powlekanie Me	349	445	78

Metodą SEM potwierdzono strukturę płytkowo-rurkową, z bardzo dobrze widocznymi nanorurkami, natywnego haloizytu (rys. 1a). Zastosowane związki organiczne, osadzając się na powierzchni minerału, zmieniają jego strukturę, zwiększając jednocześnie wielkość cząstek (rys. 1b-d). W wypadku modyfikacji mocznikiem zaobserwowano luźne cząstki haloizytu połączone w większe aglomeraty (rys. 1c). Natomiast mikrostruktura haloizytu modyfikowanego melaminą jest zdecydowanie bardziej spójna (rys. 1d). Stwierdzono, że im większa jest masa cząsteczkowa związku organicznego użytego do modyfikacji haloizytu, tym jego struktura jest bardziej spójna.

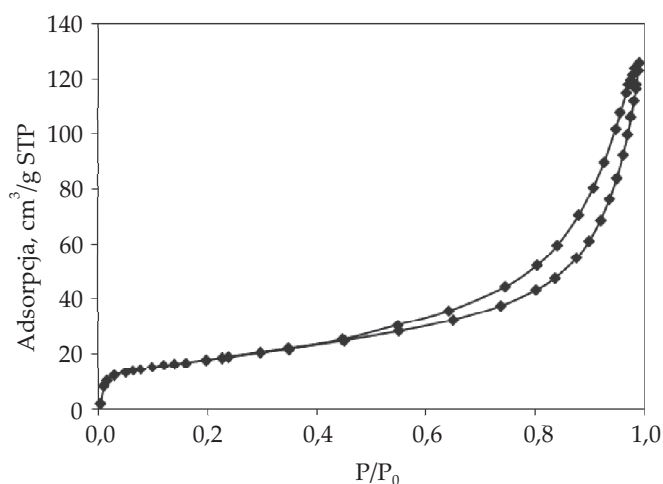
### Badania termogravimetryczne

Wyniki badań termogravimetrycznych (TGA) (tabela 3) potwierdziły modyfikację powierzchni haloizytu. Temperatura odpowiadająca ubytkowi 5% masy haloizytu modyfikowanego związkiem organicznym była znacznie niższa niż temperatura odpowiadająca ubytkowi 5% masy haloizytu natywnego. Świadczy to o obecności na powierzchni zmodyfikowanego haloizytu związków organicznych ulegających degradacji w znacznie niższej temperaturze. Odnotowano też wyraźny wzrost temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy modyfikowanego haloizytu w porównaniu z temperaturą maksymalnej degradacji haloizytu natywnego, co potwierdza zmianę w strukturze haloizytu (rys. 1).

### Analiza struktury porowatej

Próbki haloizytu, należące do grupy materiałów porowatych, badano metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (rys. 2), szeroko stosowaną do wyznaczania powierzchni właściwej i funkcji rozkładu objętości porów w materiale. Uzyskane wyniki (powierzchnia BET, objętości porów, ich wielkość) zestawiono w tabeli 4.

Analiza przebiegu izoterm adsorpcji i desorpcji azotu dostarcza cennych informacji o strukturze porowatej materiału. Oznaczona powierzchnia właściwa BET badanych próbek wynosiła: od 53 m<sup>2</sup>/g (dla niemodyfikowanego haloizytu) do 45 m<sup>2</sup>/g (dla haloizytu modyfikowanego PVP). Zastosowanie wytypowanych związków organicznych w procesie modyfikacji spowodowało zmniejszenie powierzchni właściwej BET analizowanych próbek. Objętość porów mieściła się w zakresie 0,17–0,19 cm<sup>3</sup>/g, a ich średnia wielkość w dużym stopniu zależała od sposobu modyfikacji. Znaczne zwiększenie wielkości cząstek modyfikowanego haloizytu świadczy o nabudowywaniu się zastosowanych związków modyfikujących na powierzchni minerału. Izotermy uzyskane na podstawie pomiaru niskotemperaturowej adsorpcji azotu wskazują na występowanie porowatej struktury, podobnej dla wszystkich badanych próbek (rys. 2). Zaobserwowano zbliżony kształt izoterm adsorp-



Rys. 2. Izoterma adsorpcji azotu w temp. 77 K na powierzchni niemodyfikowanego haloizytu H-N

Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherm at 77 K on the surface of unmodified H-N halloysite

Tabela 4. Właściwości porowate modyfikowanego haloizytu

Table 4. Porous properties of the modified halloysite

Symbol próbki	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_t$ $\text{cm}^3/\text{g}$	Wielkość porów nm	Wielkość cząstek nm	Potencjał ZETA* mV
H-N	53	0,18	11,22	93	-25
H-PWP	45	0,19	15,65	132	-21,5
H-Mo	47	0,17	14,53	128	-32
H-Me	46	0,18	15,24	130	-28

\* pH = 7

cji, który wg klasyfikacji IUPAC można określić jako typ III z pętlą histerezy H1, charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych. Na podstawie analizy kształtu histerezy kondensacji kapilarnej można wnioskować o charakterze porów występujących w danym materiale. Pętla histerezy H1 jest charakterystyczna dla porów o kształcie cylindrycznym i różnej formie przekroju poprzecznego (okrągły, trójkątny, wielokątny), ale o zbliżonym promieniu [17–19].

Poznanie wartości potencjału ZETA modyfikowanego haloizytu przy określonym pH pozwala ocenić zdolność cząstek minerału do aglomeracji. Mniejsza zdolność do aglomeracji odpowiada mniejszym (bardziej ujemnym) wartościom potencjału ZETA. W odniesieniu do wszystkich badanych próbek potencjał ZETA przybierał wartość ujemną w środowisku obojętnym (tabela 4). Różnice war-

tości potencjału ZETA przy tej samej wartości pH wynikają najprawdopodobniej z różnej struktury podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej wokół cząstek minerału. Bardzo mała wartość potencjału ZETA (-32 mV), zarejestrowana w wypadku haloizytu modyfikowanego mocznikiem, sugeruje, że taki typ adsorbenta będzie równomiernie dyspergować w roztworze wodnym, co zapewni większą efektywność sorpcji jonów Cu(II).

#### Adsorpcja jonów Cu(II) na powierzchni modyfikowanego haloizytu

Otrzymane próbki modyfikowanego haloizytu zastosowano w charakterze adsorbentów do usuwania jonów miedzi(II) z roztworów wodnych. Izoterm adsorpcji [ $q_e = f(C_e)$ ] przedstawiono na rys. 3.

Do opisu i interpretacji izoterm doświadczalnych zastosowano dwa najczęściej wykorzystywane modele: – równanie Freundlicha [23]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

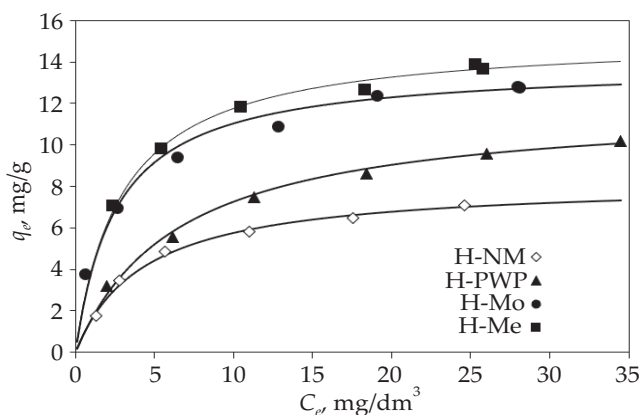
gdzie:  $K_F$  – stała równania Freundlicha ( $\text{mg/g} \cdot (\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ ),  $n$  – wykładnik równania.

– równanie Langmuira [24]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

gdzie:  $q_m$  – maksymalna pojemność adsorpcyjna ( $\text{mg/g}$ ),  $b$  – stała równania ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ).

Parametry równań charakteryzujące adsorpcję obu adsorbatów wyznaczono w programie Origin Pro 7.5 z regresji krzywoliniowej i przedstawiono w tabeli 5.



Rys. 3. Izoterm adsorpcji jonów miedzi(II) na powierzchni modyfikowanego haloizytu

Fig. 3. Isotherms of the adsorption of copper (II) ions on the surface of the modified halloysite

Tabela 5. Parametry równań Langmuira i Freundlicha opisujących izoterm adsorpcji jonów Cu(II) na powierzchni modyfikowanego haloizytu

Table 5. Parameters of the Langmuir and Freundlich equation describing the adsorption isotherms of Cu(II) ions on the surface of the modified halloysite

Symbol próbki	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ mg/g	$b$ dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$K_F$ (mg/g) (dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$
H-NM	8,244	0,231	0,998	1,890	0,448	0,924
H-PWP	11,97	0,155	0,997	2,569	0,408	0,944
H-Mo	13,87	0,389	0,997	4,753	0,316	0,973
H-Me	15,24	0,338	0,998	5,967	0,265	0,967

Do opisu izoterm doświadczalnych adsorpcji jonów miedzi(II) na modyfikowanych materiałach haloizytowych znacznie lepsze jest równanie Langmuira ( $R^2 \geq 0,99$ ). Wartości  $q_m$  układają się w kolejności identycznej jak zawartość azotu związanego z powierzchnią modyfikowanego haloizytu. Istotny wpływ azotu związanego z powierzchnią adsorbenta na adsorpcję jonów miedzi(II) obserwowano wcześniej dla węgla aktywnych z grupami funkcyjnymi zawierającymi azot [25, 26].

#### PODSUMOWANIE

Haloizyt modyfikowany związkami organicznymi zawierającymi azot (PWP, mocznik, melamina) zastosowano w procesie adsorpcji jonów Cu(II) z roztworu wodnego. Stwierdzono występowanie korelacji między ilością zaadsorbowanych jonów miedzi i ilością azotu związanego z powierzchnią haloizytu. Zwiększenie zawartości azotu powodowało istotne zwiększenie zdolności adsorpcyjnej materiału w stosunku do jonów Cu(II), w następującej kolejności: haloizyt modyfikowany PWP, mocznikiem i melaminą. Inne wielkości charakteryzujące powierzchnię modyfikowanego haloizytu różniły się w nieznacznym stopniu.

#### LITERATURA

- [1] Joussein E., Petit S., Churchman J. i in.: *Clay Minerals* **2005**, 40, 383.  
<http://dx.doi.org/10.1180/0009855054040180>
- [2] Du M., Guo B., Jia D.: *Polymer International* **2010**, 59 (5), 574.  
<https://doi.org/10.1002/pi.2754>
- [3] Ravindra K., Manasi G., Sheetal G. i in.: *Journal of Advanced Scientific Research* **2012**, 3 (2), 25.
- [4] Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G., Lagaly G.: "Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science vol. 1." (red. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.), Elsevier, Amsterdam 2006, str. 19–87.
- [5] Murray H.H.: *Applied Clay Science* **2000**, 17, 207.
- [6] Singh B.: *Clays and Clay Minerals* **1996**, 44, 191.
- [7] Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M. i in.: *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1084, 16.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.008>
- [8] Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Kepert C.J.: *Nanotechnology* **2012**, 23, 375705.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/37/375705>
- [9] Wierzbicka E., Legocka I., Wardzińska-Jarmulska E. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 670.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.670>
- [10] Wierzbicka E., Legocka I., Krzyżewski M.: *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* **2016**, 6, 42.
- [11] Szpilska K., Kudła S., Czaja K.: *Przemysł Chemiczny* **2015**, 94, 2130.  
<https://doi.org/10.15199/62.2015.12.7>
- [12] Legocka I., Wierzbicka E., Al-Zahari T.M., Osawaru O.: *Polimery* **2013**, 58, 24.
- [13] Jankowski P., Kijowska D., Legocka I. i in.: *Biuletyn Informacyjny OBR Przemysłu Płyt Drewnopochodnych* **2020**, 1-2, 6. ISSN 0209-2190.
- [14] Kuśmierk K., Świątkowski A., Wierzbicka E., Legocka I.: *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **2020**, 56 (4), 693.  
<https://doi.org/10.37190/ppmp/124544>
- [15] Wierzbicka E., Legocka I., Skrzypczyńska K. i in.: *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, 14, 4114.  
<https://doi.org/10.20964/2019.05.20>
- [16] Anastopoulos I., Mittal A., Usman M. i in.: *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 269, 855.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>
- [17] Covaliu C., Paraschiv G., Stoian O. i in.: *E3S Web of Conferences* **2019**, 112, 04010.  
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911204010>
- [18] Matusik J., Wściśło W.: *Applied Clay Science* **2014**, 100, 50.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.034>
- [19] Gu S., Kang X., Wang L. i in.: *Environmental Chemistry Letters* **2019**, 17 (2), 629.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
- [20] Mellouk S., Belhakem A., Marouf-Khelifa K. i in.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 360 (2), 716.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.001>
- [21] Wang Y., Zhang X., Wang Q. i in.: *Water Science and Technology* **2014**, 70 (2), 192.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2014.148>
- [22] Mandalia T., Bergaya F.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, 836.
- [23] Freundlich H.M.F.: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1906**, 57, 385.
- [24] Langmuir I.: *Journal of the American Chemical Society* **1916**, 38 (11), 2221.
- [25] Mahaninia M.H., Rahimian P., Kaghazchi T.: *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, 23, 50.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2014.11.004>
- [26] Biniak S., Pakuła M., Szymański G.S. i in.: *Langmuir* **1999**, 15, 6117.  
<https://doi.org/10.1021/la9815704>

Otrzymano 25 II 2021 r.