

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie procesu sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) na bentonicie przy wykorzystaniu metod HPLC i FTIR

Study of the sorption process of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on bentonite using HPLC and FTIR methods

Damian Majcher, Paulina Olesek, Natalia Pecyna

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszym artykule skupiono się na przedstawieniu wyników badań nad zdolnością sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) przez próbki pobrane z zakładu produkcyjnego CERTECH w Niedomicach, których głównym składnikiem jest bentonit. Zbadano cztery próbki – dwie bentonitu (niemodyfikowany i modyfikowany węglanem sodu) oraz dwa rodzaje żwirków. Zdolności sorpcyjne badano metodą HPLC sprawdzając zawartość składników WWA (pirenu, antracenu i benzo(a)pirenu) pozostałych po etapie desorpcji. Ponadto dokonano analizy struktury próbek w różnych etapach sorpcji (metodą FTIR), co potwierdziło obecność jonów węglanowych CO_3^{2-} w próbkach po modyfikacji.

ABSTRACT: This article focuses on presenting the results of a study of the sorption capacity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by samples taken from the CERTECH production facility in Niedomice, the main component of which is bentonite. Four samples were examined - two samples of bentonite (unmodified and modified with sodium carbonate) and two types of grits. Sorption capacities were tested by HPLC checking the content of PAH components (pyrene, anthracene and benzo(a)pyrene) remaining after the desorption step. In addition, the structure of the samples at different sorption stages was analyzed (by FTIR), which confirmed the presence of CO_3^{2-} carbonate ions in the samples after modification.

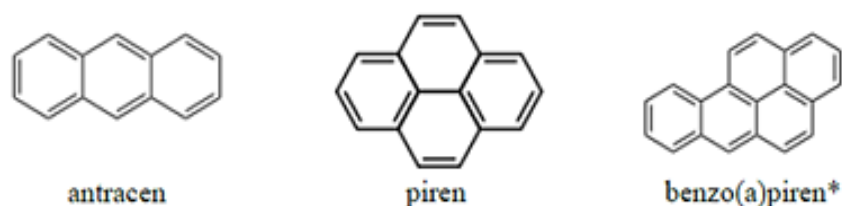
Słowa kluczowe: żwirki, sorpcja, WWA, bentonit, HPLC, wysokosprawna chromatografia cieczowa, FTIR

1. Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zalicza się do zanieczyszczeń pochodzących z niecałkowitego spalania materii organicznej (drewna, ropy naftowej lub węgla) i paliw kopalnych (takich jak olej napędowy, benzyna) [1,2]. WWA przedostają się do środowiska w wyniku zrzutów ścieków, utylizacji odpadów oraz działania przemysłu ciężkiego (koksowni, rafinerii, hut żelaza itp.). Do szczególnie dotkliwych czynników antropogenicznych emisji WWA można zaliczyć także transport samochodowy [2].

WWA występują powszechnie w środowisku w zbiornikach wodnych, glebie, osadach i powietrzu. Zidentyfikowano ponad 100 różnych związków należących do tej grupy, jednak tylko 16 z nich zostało wyróżnionych jako „priorytetowe zanieczyszczenia” według klasyfikacji US EPA i UE. To właśnie te związki mają mutagenny, rakotwórczy i toksyczny charakter [1,2].

Do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zalicza się m.in. piren (Pyr), antracen (Ant) oraz benzo(a)piren (BaP). Cechą charakterystyczną związków z tej grupy jest ich budowa pierścieniowa (**Rysunek 1**). Związki tego typu posiadają zbliżone do siebie właściwości, a w środowisku nie występują pojedynczo, lecz tworzą mieszaniny [1-3].



Rysunek 1. Struktury cząsteczek antracenu, pirenu i benzo(a)pirenu.

Jedną z metod usuwania WWA ze środowiska jest adsorpcja. Najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny, jednak posiada on wady w postaci ceny oraz trudności w regeneracji. Z tego względu, wśród adsorbentów WWA, coraz częściej wymienia się zeolity, odpady organiczne, glinki oraz krzemionkę [1].

Typowymi skałami ilastymi, które mogą posłużyć do usuwania fenantrenu, pirenu czy benzo(a)pirenu są bentonity, sepiolity oraz zeolity. Mają one odpowiednie właściwości fizykochemiczne (tj. zdolność wymiany jonowej, pęcznienie i powierzchnię właściwą), są łatwo dostępne, a ich wykorzystanie nie generuje wtórnych produktów ubocznych [1].

Głównym składnikiem bentonitu jest montmorylonit, którego skład chemiczny można zapisać jako $(Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O)$. Budowa bentonitów opiera się na strukturze warstwowej. Pomiędzy warstwami krzemianów występują wymienne kationy, takie jak sód, wapń, magnez, które są związane z cząsteczkami wody [4]. Dzięki zdolności do wymiany jonowej, bentonit znalazł szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Stosuje się go m.in. w płuczkach wiertniczych, klejach, granulacjach rud żelaza oraz w żwirkach dla zwierząt [5].

Celem poniższej pracy było zbadanie zdolności sorpcji WWA przez bentonity w postaci surowców oraz wytworzonych z nich żwirków. Materiały oceniono pod kątem zdolności sorpcyjnych trzech WWA (piren, antracen oraz benzo(a)piren). Wykorzystano dwie metody badawcze: spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC).

2. Materiały i metodyka badań

2.1. Odczynniki i materiały adsorpcyjne

W badaniach wykorzystano 3 wzorce WWA firmy Dr. Ehrenstorfer GmbH (Niemcy) – piren (10 ng/ml), benzo(a)piren (10 ng/ml) i antracen (10 g/ml). Wszystkie wzorce rozpuszczone były w acetonitrylu i przechowywane w niskiej temperaturze.

Jako materiałów adsorpcyjnych użyto próbek pobranych z terenu zakładu produkcyjnego CERTECH w Niedomicach w dniu 18.10.2022. Zebrano:

- próbkę bentonitu po dostarczeniu do magazynu (materiał pochodzący ze złoża wydobywczego),
- próbkę bentonitu po aktywacji węglanem sodu (bentonit modyfikowany),
- próbkę żwirku Super Benek Naturalny,
- próbkę żwirku z węglem aktywnym.

2.2. Przygotowanie próbek do badań

Próbki bentonitu pobrane z magazynu były odczuwalnie wilgotne, dlatego przed badaniem sorpcji odpowiednio je przygotowano. W pierwszej kolejności próbki umieszczono w tyglach, a następnie poddano je suszeniu w temperaturze 80°C przez 24h. Skontrolowano ubytek masy podczas suszenia

poprzez zważenie próbek przed suszeniem oraz po 2h i 24h od momentu działania wysokiej temperatury. Odczytane masy zanotowano w **Tabeli 1**.

Próbki żwirków także poddano odpowiedniemu przygotowaniu. Proces ten rozpoczęto od ich odważenia w naczynkach wagowych (po ok. 10 g), a następnie umieszczono w suszarce i wygrzewano w temperaturze 80°C przez 3h. Masy próbek zmierzono przed suszeniem oraz po 2h i 3h od umieszczenia ich w suszarce (**Tabela 1**). Każdorazowe suszenie próbek odbywało się z wykorzystaniem suszarki laboratoryjnej ZALMED SML 32/250.

Tabela 1. Zestawienie mas próbek przed suszeniem oraz na różnych jego etapach.

	Masa przed suszeniem [g]	Masa po 2h [g]	Masa po 3h [g]	Masa po 24h [g]
Bentonit bez aktywatora	32.382	27.992	-	22.821
Bentonit z aktywatorem	33.033	27.782	-	21.977
Żwirek z węglem aktywnym	9.993	9.820	9.754	-
Żwirek Super Benek Naturalny	10.001	9.848	9.793	-

2.3. Przebieg procesów sorpcji i desorpcji

2.3.1. Sorpcja WWA

Wysuszone materiały podzielono i umieszczono w zlewkach. Otrzymano po 3 naważki (o masie 500 mg) dla każdego z materiałów. Proces adsorpcji rozpoczęto od dodania do każdej ze zlewek po 10 ml wody destylowanej oraz 100 µl wzorców WWA (pirenu, antracenu, oraz benzoapirenu). Tak przygotowane roztwory umieszczono w wytrząsarce 358S BCM (firmy Elpan) na 30 minut (RPM 150, amplituda 7 minut). Po procesie wytrząsania pobrano ciecz znad granulatu do odpowiednich pojemniczków, które umieszczono w wirówce MPW-260 (firmy MECHANIKA PRECYZYJNA) na 10 minut (PRG 6, SPEED 13500). Po odwirowaniu ciecz znad osadu przelano do kolbek o pojemności 10 ml, zaś osad przełożono do odpowiednich zlewek.

2.3.2. Desorpcja WWA

Próbki zawierające osady zalano acetonitrylem (5 ml), a następnie włożono (na 30 min) do myjki ultradźwiękowej (firmy InterSonic IS-2). W kolejnym etapie do probówek Eppendorfa pobrano roztwór znad osadu (po ok. 1.5 ml) i umieszczono w mikrowirówce typ-320 (firmy MECHANIKA PRECYZYJNA). Odwirowaną ciecz znad osadu przeniesiono za pomocą pipety automatycznej do szklanych fiolek (ok. 1 ml cieczy). Roztwory te posłużyły do badania HPLC. Osad z kolei pozostawiono do wyschnięcia i wykorzystano w badaniach FTIR.

2.4. Metody badawcze

2.4.1. Wysokosprawna chromatografia cieczowa

Roztwory uzyskane po badaniach desorpcji posłużyły do badań chromatograficznych (HPLC). W badaniach tych posłużono się chromatografem do HPLC Dionex. Urządzenie to było wykorzystywało oprogramowanie Chromeleon v 6.2 i składało się z pompy P580, autosamplera ASI 100, kolumny analitycznej Hypersil Gold 150 x 4.6 mm RP C18 o złożu 5 μ m firmy Thermo Scientific oraz Detektora UV-Vis-UV-D 170 U. W pierwszej kolejności niezbędne było przygotowanie krzywych kalibracyjnych. W tym celu przygotowano dziewięć roztworów kalibracyjnych dla pyrenu, antracenu oraz benzo(a)pyrenu (po trzy dla każdego składnika). Stężenia badanych substancji w badanych roztworach kalibracyjnych wynosiły odpowiednio 50, 100 oraz 200 ng/ml. Każdy roztwór kalibracyjny przebadano dwukrotnie, po czym z uzyskanych wyników (pól powierzchni pików po wykresie) wyliczono średnią. Na podstawie uzyskanych średnich przygotowano krzywe kalibracyjne (**Rysunek 2**), a następnie odczytano z nich współrzędne kierunkowe równań liniowych.

W następnym etapie badania chromatograficznego przebadano próbki po desorpcji. Również w tym przypadku szukanym parametrem były pola powierzchni pików pod wykresie. Pola powierzchni pików oraz współrzędne kierunkowe krzywych kalibracyjnych posłużyły do wyznaczenia szukanых stężeń składników WWA. Jako że dla każdej z badanych substancji przygotowano po trzy różne roztwory, dla uzyskanych wyników wyznaczono średnie wartości stężeń oraz odchylenia standardowe.

Parametry pomiarów chromatograficznych przedstawiono poniżej:

- Elucja gradientowa 45% ACN:55% H₂O;
- Nastrzyk 20 μ l;
- Natężenie przepływu fazy ruchomej 1 ml/min;
- Długości fal:
 - pyren – 240 nm,
 - antracen – 252 nm,
 - benzo(a)pyren – 265 nm.

2.4.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Próbki, w postaci surowca oraz wysuszonych osadów z badań po sorpcji i desorpcji WWA, przebadano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Furierowską, z zastosowaniem metody pastylkowej. W metodzie tej niezbędne było przygotowanie pastylek z odważonej ilości badanej substancji i KBr, przy czym łączna masa każdej pastylki wynosiła ok. 400 mg.

Preparatyka pojedynczej pastylki polegała na utarciu w moździerzku niewielkiej ilości próbki (ok. 1% wag.) wraz z odważoną ilością KBr. Utartą mieszaninę umieszczono w pastylarce, po czym sprasowano ją w prasie pod ciśnieniem ok. 9 kN. Tak przygotowaną pastylkę wyciągnięto z prasy, a następnie umieszczono w spektrofotometrze firmy VERTEX 70v i dokonano pomiarów. Chcąc wyeliminować wpływ tła na uzyskane wyniki, pierwszy pomiar przeprowadzono dla pastylki zawierającej jedynie KBr. Analogicznie postępowano przy wytwarzaniu i badaniu pozostałych pastylek.

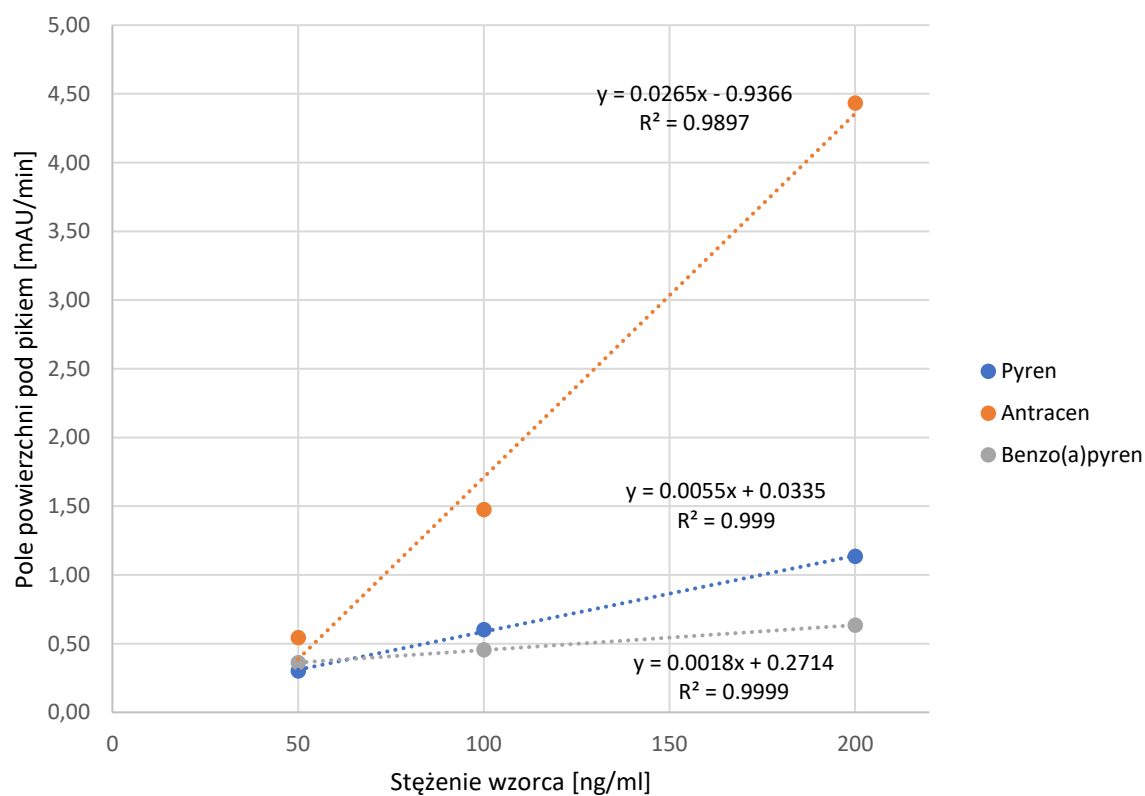
3. Dyskusja wyników

3.1. Wysokosprawna chromatografia cieczowa

Na podstawie znajomości stężeń wzorców oraz znanej objętości wykorzystanej wody destylowanej możliwe było wyznaczenie początkowego stężenia składników WWA w przygotowanych próbkach. Istotne dane oraz wyniki zebrano i zamieszczono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Zebrane wartości stężenia wybranych składników WWA we wstępnie przygotowanych roztworach.

Składnik WWA	Stężenie wzorca [ng/ml]	Objętość wzorca [ml]	Masa składnika WWA [ng]	Objętość roztworów [ml]	Stężenie składnika WWA [ng/ml]
Piren	10000	0.1	1000		97.09
Antracenen	10000	0.1	1000	10.3	97.09
Benzo(a)piren	10000	0.1	1000		97.09



Rysunek 2. Krzywa kalibracyjna dla wybranych składników WWA.

Powyższe krzywe kalibracyjne, dla pirenenu, antracenu oraz benzo(a)pirenu, umożliwiły wyznaczenie współczynników kierunkowych dla prostych oznaczonych równaniem ogólnym $y = ax + b$ (gdzie $b = 0$). Znając zarówno wartości współczynników kierunkowych jak i pola pików pod wykresem z badań HPLC przygotowanych próbek, możliwe było wyznaczenie stężenia badanych składników WWA.

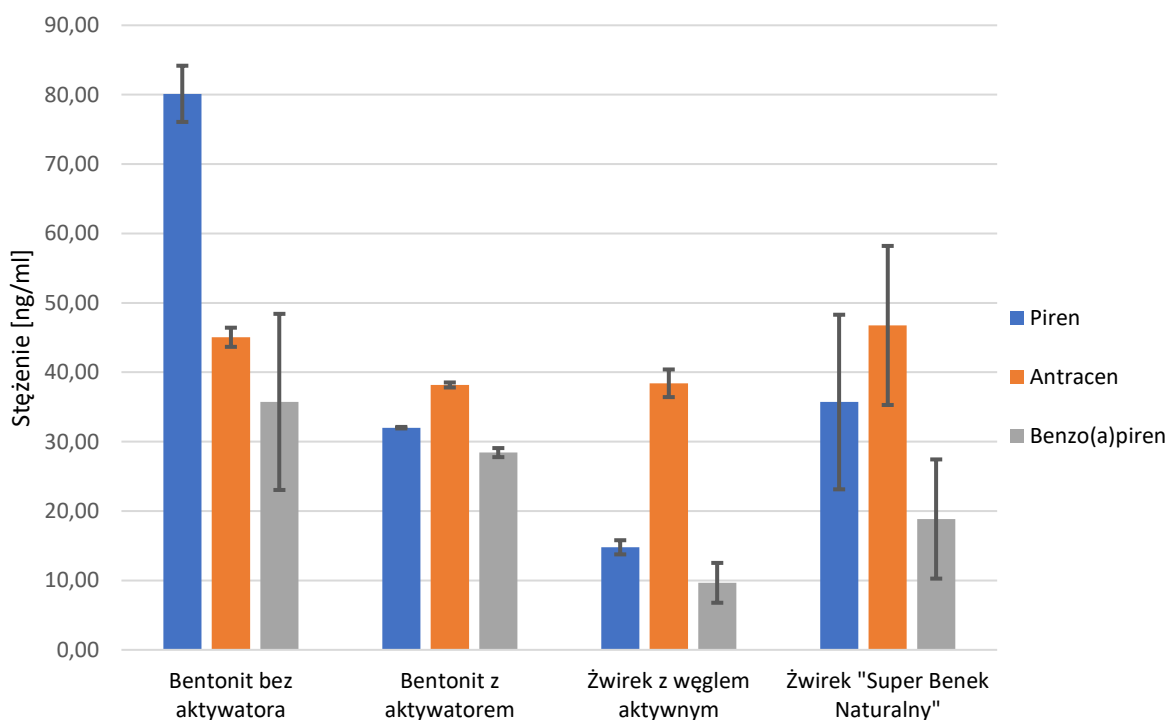
Obliczone wartości stężeń WWA zanalizowano pod kątem występowania błędów grubych wynikających np. ze sposobu przygotowania próbki lub błędu aparaturowego. Na podstawie tzw. reguły 3S (poziom istotności $p = 0.997$) odrzucono pomiary „odstające” od pozostałych. Uzyskane wyniki zebrano w **Tabeli 3**. Dodatkowo wyliczono średnie stężenia i odchylenia standardowe dla wykonanych pomiarów (**Tabela 4 i Rysunek 3**).

Tabela 3. Zebrane wartości stężenia wybranych składników WWA w przebadanych próbkach.

Parametr	Stężenie pirenu [ng/ml]	Stężenie antracenu [ng/ml]	Stężenie bezno(a)pirenu [ng/ml]
Bentonit bez aktywatora	-	43.68	22.25
	77.26	46.44	47.44
	82.99	45.02	37.50
Bentonit z aktywatorem	32.09	37.92	28.88
	31.94	38.43	27.96
Żwirek z węglem aktywnym	15.50	37.01	7.63
	14.05	39.82	16.07
Żwirek „Super Benek Naturalny”	26.82	38.65	24.93
	44.61	54.85	12.78

Tabela 4. Zebrane średnich wartości stężenia oraz odchylenia standardowego dla wybranych składników WWA w przebadanych próbkach.

Parametr	Średnie stężenie pirenu [ng/ml]	Średnie stężenie antracenu [ng/ml]	Średnie stężenie bezno(a)pirenu [ng/ml]	Suma stężeń WWA [ng/ml]
Bentonit bez aktywatora	80.13 ± 4.05	45.02 ± 1.38	35.73 ± 12.69	160.90
Bentonit z aktywatorem	32.01 ± 0.11	38.17 ± 0.36	28.42 ± 0.65	98.61
Żwirek z węglem aktywnym	14.78 ± 1.02	38.41 ± 1.99	9.66 ± 2.89	64.99
Żwirek „Super Benek Naturalny”	35.71 ± 12.58	46.75 ± 11.46	18.85 ± 8.59	101.32



Rysunek 3. Zestawienie stężeń wybranych składników WWA w przygotowanych próbkach.

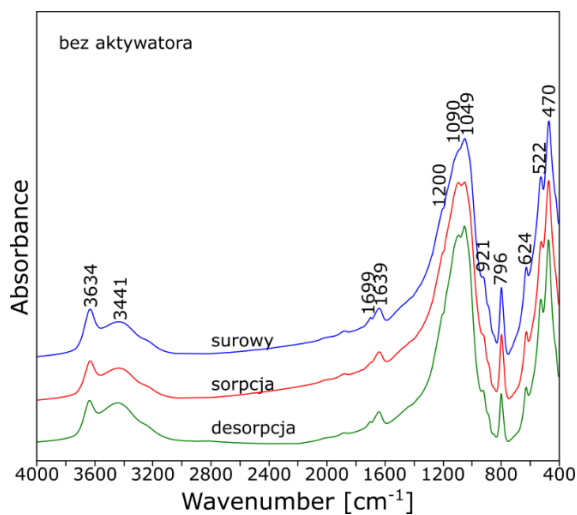
Na podstawie uzyskanych wyników (**Tabela 4** i **Rysunek 3**) można zauważyć, że sorpcja w największym stopniu zaszła dla próbki bentonitu niemodyfikowanego węglanem sodu, co oznacza dodatek tego związku utrudnia proces sorpcji WWA na bentonicie. Szczególnie widoczna jest to w przypadku badań pirenu i benzo(a)pirenu.

Najmniejsze ilości WWA wykryto dla próbki żwirku z węglem aktywnym. Wynika to z faktu, że w próbce pewną objętość zajmował wymieniony pierwiastek, a sorpcja na nim nie zachodziła tak wyraźnie jak na bentonicie.

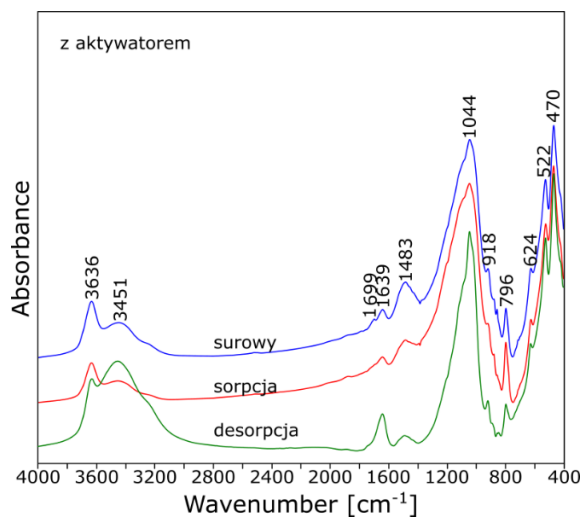
Rozpuszczalność benzo(a)pirenu w wodzie wynosi 0.0038 mg/dm^3 i jest niższa od pozostałych węglowodorów (piren – 0.135 mg/dm^3 , antracen – 0.073 mg/dm^3) [6], co może być przyczyną z jakiej ten związek zaadsorbował się najsłabiej.

3.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

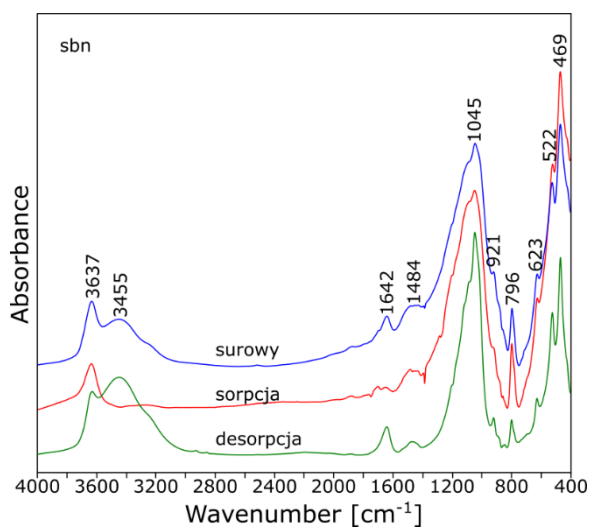
Na **Rysunkach 4–7** zamieszczono widma FTIR dla próbek bentonitu bez aktywatora, z aktywatorem, a także widma FTIR dla żwirku Super Benek Naturalny i żwirku z węglem na trzech różnych etapach analizy – surowy, po sorpcji i po desorpcji.



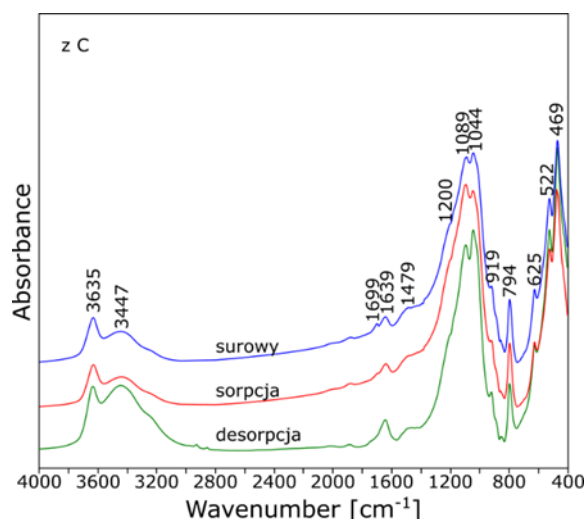
Rysunek 4. Widmo FTIR dla bentonitu bez aktywatora.



Rysunek 5. Widmo FTIR dla bentonitu z aktywatorem.



Rysunek 6. Widmo FTIR dla żwirku Super Benek Naturalny.



Rysunek 7. Widmo FTIR dla żwirku z węglem.

Tabela 5. Zidentyfikowane charakterystyczne pasma w widmach FTIR dla próbek bentonitu przed i po aktywacji, a także żwirku SUPER BENEK Naturalny i żwirku z węglem.

Próbka				Przypisanie
Bentonit bez aktywatora	Bentonit z aktywatorem	Żwirek Super Benek Naturalny	Żwirek z węglem	
Liczba falowa [cm ⁻¹]				
3634	3636	3637	3635	drgania rozciągające wiązań Al-OH oraz Si-OH
3441	3451	3455	3447	duża ilość wody wokół kationów międzywarstwowych
1636	1636	1642	1639	drgania zginające fizycznie zaadsorbowanej wody
-	1483	1484	1479	obecność jonów węglanowych CO ₃ ²⁻
1090	-	-	1089	pasmo rozciągające Si-O (krzemionka wodorowa)
1049	1044	1045	1044	v(Si-O) w tetraedrach SiO ₄
921	918	921	919	Al-Al-OH, Al-Fe-OH, Al-Mg-OH pochodzące od drgań zginających
796	796	796	794	drgania Si-O-Si w krystalalicie
624	624	623	625	prostopadłe drgania w warstwie oktaedrycznej (takie jak Al-O-Si i Mg-O-Si)
522	522	522	522	drgania zginające Al-O-Si
470	470	469	469	drgania zginające Si-O-Si

Na podstawie analizy otrzymanych widm FTIR dla poszczególnych próbek można stwierdzić, w zakresie liczb falowych ok. 3600 cm⁻¹, obecność drgań rozciągających wiązań Al-OH oraz Si-OH, które są charakterystyczne dla montmorylonitu. Pasma ok. 3400 cm⁻¹ świadczą o drganiach rozciągających pochodzących od dużej ilości wody znajdującej się wokół kationów międzywarstwowych. Pasma obserwowane przy ok. 1640 cm⁻¹ przypisywane jest drganiom

zginającym fizycznie zaadsorbowanej wody. Wśród otrzymanych widm FTIR możemy zaobserwować obecność pasma ok. 1480cm^{-1} dla trzech próbek – z aktywatorem, żwirku Super Benek Naturalny oraz żwirku z węglem, natomiast dla próbki bez aktywatora nie zauważamy tego pasma. Obecność jonów węglanowych CO_3^{2-} spowodowana jest aktywacją węglanem sodu. Pasma rozciągające Si-O w pobliżu 1090cm^{-1} , kojarzy się z krzemionką wodorową i jest widoczne dla próbki bentonitu bez aktywatora i dla żwirku z węglem. W pobliżu pasma 1040cm^{-1} , które jest najmocniejszym pasmem na widmie występują drgania rozciągające Si-O. Przy liczbie falowej ok. 900cm^{-1} występują pasma charakterystyczne dla: AlAlOH , AlFeOH , AlMgOH pochodzące od drgań zginających. Pasma przy ok. 796cm^{-1} związane jest z drganiami Si-O-Si w krystalalicie. Słabe pasmo absorpcji przy 624cm^{-1} można zidentyfikować jako prostopadłe drgania w warstwie oktaedrycznej, takie jak Al-O-Si i Mg-O-Si. Pasma przy 522 i 470cm^{-1} są spowodowane odpowiednio drganiami zginającymi Al-O-Si i Si-O-Si [7-10]. Odpowiednie pasma, scharakteryzowane na podstawie widm FTIR, przedstawiono w **Tabeli 4**.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki badań metodą HPLC charakteryzowały się względnie dużą rozbieżnością, dlatego niezbędne było skorzystanie z narzędzia statystycznego (reguły 3 sigm) do oceny ich rzetelności. Taka zależność może w dużym stopniu wynikać z nieprecyzyjnego przygotowania próbek lub też może być konsekwencją błędów aparaturowych. W przypadku żwirków, dodatkowym czynnikiem wpływającym na niejednoznaczność uzyskanych wyników, mogła okazać się forma pobranych substancji, tj. żwirek był w postaci granulatu, co w połączeniu z niewielką masą naważki utrudniło, czy wręcz uniemożliwiło pobranie reprezentatywnej próbki. Porównywalne wyniki, charakteryzujące się niewielkim odchyleniem standardowym, uzyskano jedynie dla próbek bentonitu z aktywatorem. Właściwość ta mogła wynikać z ujednorodnienia masy bentonitu w procesie dodawania aktywatora. W celu dokładniejszego zbadania właściwości pobranego materiału, pomocne byłoby przebadanie większej populacji lub przygotowanie próbek o większej masie naważki, co lepiej oddałoby charakter badanych półproduktów.

Z uzyskanych wartości można oszacować zdolności sorpcyjne bentonitów. Próbka czystego bentonitu bez aktywatora okazała się być najlepszym sorbentem spośród przebadanych substancji, co sugeruje, że proces aktywacji negatywnie wpłynął na zdolności sorpcyjne bentonitu.

Badanie FTIR pozwoliło na sprawdzenie struktury próbek i potwierdziło informacje udzielone przez producenta – dla próbek modyfikowanych pojawiło się pasmo świadczące o obecności jonów węglanowych CO_3^{2-} . Dodatkowo za pomocą tej metody można było określić pozostałe pasma charakterystyczne dla bentonitu, które pochodzą od wiązań typu -OH, Al-Al-OH, Al-Fe-OH, Al-Mg-OH oraz Si-OH.

Literatura

- [1] S. Satouh, J. Martin et. al. – Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Natural, Synthetic and Modified Clays. Environments, 2021
- [2] Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii – Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych. Izolacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z gleby. Gdańsk 2019
- [3] <https://wsse.krakow.pl/page/wielopierscieniowe-weglowodory-aromatyczne-wwa-jako-szczegolna-grupa-zwiazkow-budowa-wlasciwosci-zagrozenia/> [dostęp 4.12.2022r.]
- [4] A.L. Iskander, E.M. Khald i A.S. Sheta – Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite. Annals of Agricultural Sciences, 2011
- [5] H.H. Murray – Chapter 6 Bentonite Applications. Developments in Clay Science, 2006
- [6] https://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/9_ochrona_srodowiska/05_08_00.htm [dostęp 4.12.2022r.]
- [7] A. Bobrowski – Charakterystyka pyłów z suchego odpyłania stacji przerobu mas z bentonitem w aspekcie ich użytkowego wykorzystania, Rozprawa doktorska, Kraków, 2009

- [8] B. Grabowska, Ż. Kurleto-Kozioł – Badania spektralne (FTIR, UV-Vis) montmorylonitu modyfikowanego ultradźwiękami i kationami potasu, Kraków, 2017
- [9] A. Bobrowski, M. Holzer, C. Paluszkiewicz – Badanie zmian zachodzących w masach z bentonitem pod wpływem temperatury metodą spektroskopii w podczerwieni, XI Konferencja Odlewnicza Technical 2008
- [10] S. Salem, A. Salem, A.A. Babaei – Preparation and characterization of nano porous bentonite for regeneration of semi-treated waste engine oil: Applied aspects for enhanced recovery, Chemical Engineering Journal, 2015