

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Polskie Towarzystwo Chemiczne

Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2019

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2019

KOMITET NAUKOWY:**PRZEWODNICZĄCA:**

prof. dr hab. inż. URSZULA NARKIEWICZ

CZŁONKOWIE:

prof. dr hab. inż. WALERIAN ARABCZYK

prof. dr hab. inż. WALDEMAR MORAWSKI

prof. dr hab. inż. BARBARA GRZMIL

prof. dr hab. inż. ELŻBIETA FILIPEK

prof. dr hab. inż. BEATA MICHALKIEWICZ

dr hab. inż. JACEK SOROKA, prof. ZUT

dr hab. inż. ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, prof. ZUT

dr hab. inż. AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK,
prof. ZUT

dr hab. inż. ELŻBIETA TOMASZEWICZ, prof. ZUT

dr hab. JACEK SOŚNICKI, prof. ZUT

dr hab. inż. PIOTR TABERO

dr hab. inż. DARIUSZ MOSZYŃSKI

dr hab. inż. ELŻBIETA GABRUŚ

KOMITET ORGANIZACYJNY**PRZEWODNICZĄCA:**

dr hab. inż. ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, prof. ZUT

CZŁONKOWIE:

dr hab. inż. ELŻBIETA TOMASZEWICZ, prof. ZUT

dr hab. inż. DARIUSZ MOSZYŃSKI

dr hab. inż. AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK, prof.
ZUT

dr hab. inż. ELWIRA WRÓBLEWSKA

mgr inż. KAROLINA MOZELEWSKA

mgr inż. ALEKSANDRA ANTONIEWICZ

dr inż. EWA EKIERT

WYDANO ZA ZGODĄ REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZ-
NEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-291-9

Opublikowano oryginalne prace naukowo-badawcze niepublikowane wcześniej w innych czasopismach ani materiałach konferencyjnych, kongresach, sympozjach, ani nie przekazane do publikacji. Nadesłanie pracy do Wydawcy uważa się za jednoznaczne z oświadczeniem Autora, że warunek jest spełniony.

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego Szczecinie, al. Piastów 48, 70-311 Szczecin, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl

Spis treści

Referaty

Aleksander Albrecht

Katalizatory kobaltowo-molibdenowe promowane związkami potasu – proces azotowania 9

Daria Ciecholewska, Karol Fijałkowski

Wysokochłonny bionanomateriał na bazie celulozy bakteryjnej 11

Joanna Czajkowska, Adam Junka, Adam Ząbek, Agata Markowska-Szczupak

Diagnostyka infekcji ran przewlekłych w oparciu o tzw. profilowanie metabolomiczne 13

Monika Gdaniec, Agnieszka Prokop, Elżbieta Filipek

Synteza i fizykochemiczne właściwości faz z potrójnego układu tlenków V_2O_5 –BaO– In_2O_3 15

Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Michał Niemczak, Daria Czuryżkiewicz, Marta Wojcieszak, Tomasz Klejdysz

Synteza i właściwości cieczy jonowych jako detergentów pokarmowych 18

Joanna Klebeko, Paula Ossowicz

Badanie lipofilowości ibuprofenu 20

Krzysztof Kowalski, Elżbieta Gabruś, Dorota Downarowicz

Zmiany temperatury w złożu węgla aktywnego w procesie adsorpcyjnego oczyszczania powietrza z par propan-2-olu 23

Maja Rejek

Aktywność fotokatalityczna materiałów tytanowych wytworzonych z użyciem ekstraktów roślinnych 27

Adam Sarnecki

Badania procesu aktywacji kobaltowych katalizatorów syntezy amoniaku osadzonych na mieszanym tlenku magnezowo-lantanowym 32

Paulina Sienkiewicz, Manu Jose, Sylwia Mozia

Wytwarzanie i charakterystyka hybrydowych nanokompozytów Ag_2O - $Mg(OH)_2$ 34

Piotr Staciwa, Urszula Narkiewicz, Daniel Sibera

Sfery węglowe modyfikowane etylenodiaminą do adsorpcji CO_2 38

Kacper Szymański, Karolina Szymańska, Sylwia Mozia

Ultrafiltracyjne membrany z polieterosulfonu modyfikowane nanorurkami tytanianowymi 40

Dominik Patryk Terefinko, Anna Patrycja Dzimitrowicz, Piotr Jamróż

Zimna plazma atmosferyczna w walce z chorobą ziemniaka 43

Patrycja Wilczewska, Aleksandra Bielicka-Giełdoń, Karol Szczodrowski, Ewa Maria Siedlecka

Otrzymywanie jodków bizmutylu metodą solwotermalną w zależności od zastosowanego pH 45

Michał Zgrzebnicki, Rafał J. Wróbel

Otrzymywanie węgla aktywnych i ich charakterystyka 47

Plakaty**Paweł Adamski**

Otrzymywanie azotków kobaltu i molibdenu 53

Aleksandra Antoniewicz, Małgorzata Friedrich

Zastosowanie technik olfaktometrycznych w naukach chemicznych 56

Martyna Borysiak, Elżbieta Gabruś

Badania wydajności procesu separacji zawiesin drożdży 59

**Daria Czuryżkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki,
Marta Wojcieszak, Michał Niemczak**

Kwas sorbowy jako źródło anionu w syntezie czwartorzędowych soli amoniowych 63

Maciej Jabłoński, Alicja Dzienisz

Adsorpcja wody na zeolicie 66

Paula Felczak, Izabella Kowalska, Małgorzata Friedrich

Poszukiwanie korelacji między oceną jakości hedonicznej zapachu, a wrażliwością węchową oceniających 72

Artur Frąckowiak, Piotr TaberoPodobieństwa i różnice w reaktywności Li_2O z Al_2O_3 i z Fe_2O_3 76**Amanda Grylewicz, Manu Jose, Sylwia Mozia**

Wpływ nanorurek halozytu modyfikowanych srebrem na właściwości membran z polieterosulfonu 79

Konrad Gziut

Wpływ monomerów wielofunkcyjnych na właściwości klejów bazujących na syropach polimerowych, otrzymanych na drodze fotopolimeryzacji w masie 83

Patrycja Idziaszek

Badania właściwości polipropylenowych membran zastosowanych w kontaktorze membranowym do rozdzielania ścieków zaolejonych 86

Karolina Jamróz, Monika Bosacka

Reaktywność tlenku wanadu(V) wobec węglanu manganu(II) 88

Artur Janiszewski, Konrad Witkiewicz

Metody granulacji wieloskładnikowych nawozów mineralnych 92

Artur Jurkowski, Zofia Lenzion-Bieluń

Katalizator żelazowy o strukturze wustytu dotowany magnezem 96

Kamila Kamińska, Anna Błońska-TaberoBadanie równowag fazowych w stanie stałym w układzie $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3\text{-CoCr}_2\text{O}_4$ 99**Marta Karolewicz**Nowe potencjalne materiały laserowe domieszkowane jonami Nd^{3+} i Mn^{2+} 101**Daria Kądziołka, Joanna Grzechulska-Damszel**

Preparatyka aktywnych w świetle widzialnym fotokatalizatorów tytanowych modyfikowanych krzemionką 104

Karolina Kielbasa Katalityczny rozkład amoniaku na nanokrystalicznym żelazie	109
Agata Kołtun, Anna Błońska-Tabero Badanie reaktywności faz w układzie NiO–FePO ₄	114
Anna Konopacka, Rafał Rakoczy Przegląd podstawowych informacji o modelowaniu matematycznym ogniw paliwowych typu PEM	116
Anna Koza, Konrad Wietkiewicz Charakterystyka propagacji fali elektromagnetycznej w aplikatorze mikrofalowym stosowanym w regeneracji złoża adsorbentu ziarnistego	120
Marcin Kujbida, Joanna Pietrzyk, Paula Ossowicz Efekt synergizmu w roztworach związków powierzchniowo czynnych (ZPC)	124
Joanna Lechowska, Marian Kordas, Rafał Rakoczy Zastosowanie analizy wymiarowej do opisu zjawisk i procesów w wspomaganym wirującym polem magnetycznym reaktorze airlift	127
Magdalena Maciejkowicz Synteza i charakteryzacja nowych molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) ołowiu(II) i erbu(III)	130
Edyta Makuch, Marta Gołębiowska, Andrzej Günthner, Robert Pelech Aktywność przeciwutleniająca nowej pochodnej estrowej eugenolu – dichlorooctanu eugenylu ..	133
Izabela Mańkowska, Artur Frąckowiak, Piotr Tabero Reaktywność faz w układzie Li ₂ O–V ₂ O ₅	136
Anna Marusić, Marta Karolewicz, Elżbieta Tomaszewicz Nowe materiały luminoforowe oparte na domieszkowanych jonami Mn ²⁺ i Dy ³⁺ szelitach – ich synteza i charakteryzacja	139
Karolina Mozelewska Fotoreaktywne kleje samoprzylepne: dobór kompozycji i jej wpływ na właściwości użytkowe	143
Michał Niemczak, Tomasz Rzemieniecki, Damian Kaczmarek, Daria Czuryżkiewicz Ciecze jonowe zbudowane z ramnolipidów jako nowe biosurfaktanty – synteza i właściwości	146
Piotr Niezgoda Arbuskularne grzyby mikowyzowe – znaczenie, występowanie i różnorodność	149
Patrycja Parnicka, Adriana Zaleska-Medynska Bi ₂ MoO ₆ Modyfikowany lantanowcami: otrzymywanie, charakterystyka i fotoaktywność	151
Katarzyna Przywecka, Barbara Grzmil, Krzysztof Kowalczyk, Alicja Fedorowicz Suszenie rozpyłowe antykorozyjnych pigmentów fosforanowych	153
Barbara Roman, Marcin Gano, Joanna Klebeko, Monika Retajczyk, Jadwiga Tołpa, Łukasz Sałaciński Znaczenie chiralności na aktywność enancjomerów	158
Piotr Rychtowski, Beata Tryba, Antoni W. Morawski Wpływ parametrów tlenku tytanu(IV) na jego właściwości do adsorpcji i fotokatalitycznego rozkładu gazowego acetaldehydu	163

Tomasz Rzemieniecki, Michał Niemczak, Daria Czuryżkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Marta Wojcieszak, Tomasz Klejdysz	
Czwartorzędowe sacharyniany z kationem diglikoloaminy i ich zastosowanie jako antyfidanty	165
Patryk Skórski, Agnieszka Prokop, Elżbieta Filipek	
Badania wstępne potrójnego układu V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3	167
Xymena Stachurska, Paweł Nawrotek	
Wpływ wybranych nanocząstek na aktywność lityczną bakteriofaga T4	170
Konrad Stęśik, Anna Turguła	
Kation bicykliczny w strukturze nowych cieczy jonowych	172
Alicja Szymańska	
Otrzymywanie węgla aktywnego ze skórek pomarańczy	175
Magdalena Szymańska, Radosław Drozd, Jolanta Karakulska	
Biopolimery pochodzenia mikrobiologicznego jako nośniki enzymów wspierających erdadykację biofilmów tworzonych przez <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	178
Jadwiga Tołpa, Piotr Miądlicki, Agnieszka Wróblewska	
Właściwości i zastosowanie alfa-pinenu oraz jego tlenowych pochodnych	180
Agnieszka Wojciechowska, Zofia Lendzion-Bieluń	
Synteza i właściwości adsorpcyjne modyfikowanych nanocząstek magnetycznych	184
Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek, Daria Czuryżkiewicz, Michał Niemczak	
Właściwości powierzchniowe surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem oksyetylenowym	187
Marta Wójtowicz, Grażyna Dąbrowska, Elżbieta Filipek	
Badania układu $CuTa_2O_6$ – CuV_2O_6 metodami XRD, DTA-TG i IR	189
Kamila Zabielska, Elżbieta Gabruś, Tomasz Aleksandrzak	
Cykliczne procesy adsorpcyjne w separacji gazów	192

Referaty

Aleksander ALBRECHT*

KATALIZATORY KOBALTOWO-MOLIBDENOWE PROMOWANE ZWIĄZKAMI POTASU – PROCES AZOTOWANIA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

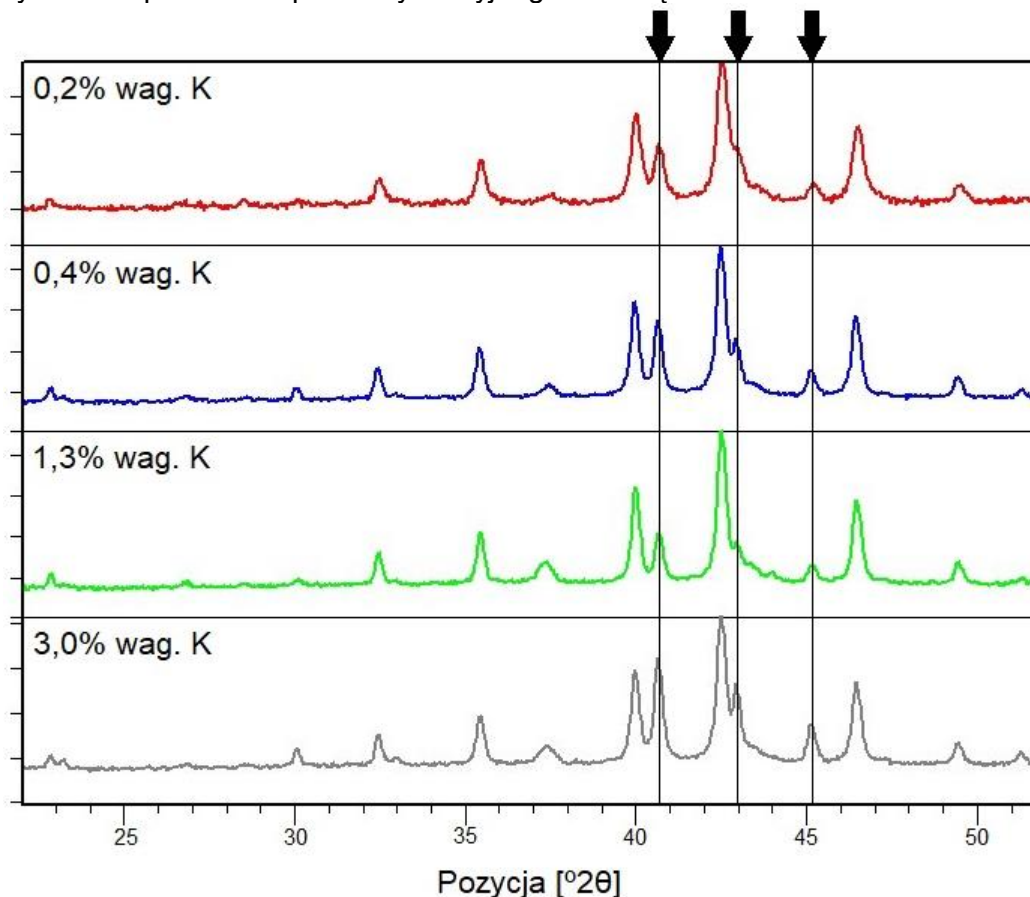
Azotki metali przejściowych to szeroka grupa materiałów znajdujących wiele zastosowań technologicznych. Zazwyczaj kojarzone są z wysoką twardością i wytrzymałością mechaniczną, co pozwala na ich różnorodne aplikacje w elementach narażonych na wysokie ciśnienie i temperaturę. Są to typowe cechy materiałów ceramicznych. Jest to jednak zaledwie część potencjału drzemącego w tej klasie materiałów. Azotki metali przejściowych wykazują również właściwości zbliżone do metali, takie jak przewodnictwo elektryczne i ciepłne, istotne oddziaływanie z polem magnetycznym czy wysoka aktywność katalityczna [1].

Szczególnie interesującym przykładem tych materiałów są związki zawierające w swojej strukturze kobalt i molibden. Cechują się one dobrymi właściwościami katalitycznymi w procesach takich jak: hydroodsiarczanie, odwodornienie związków organicznych, rozkład hydrazyny, redukcja tlenków azotu, rozkład amoniaku oraz synteza amoniaku. Ostatni z wymienionych przykładów jest szczególnie istotny ze względu na fakt, że badania teoretyczne wskazują układ kobalt-molibden jako najbardziej aktywny katalizator reakcji syntezy amoniaku [2]. Aktywną formą tych katalizatorów są azotki kobaltu i molibdenu, najczęściej otrzymywane w reakcji tlenków kobaltu i molibdenu z amoniakiem. W przedstawionych badaniach prowadzono proces amonolizy tlenku kobaltu i molibdenu, obserwując zmiany składu fazowego tego układu.

Przygotowanie prekursora katalizatora rozpoczęto od otrzymania gorących (90°C) roztworów $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (odczynniki cz.d.a., Chempur Polska). W trakcie ich mieszania wytrącił się fioletowy osad, który następnie oddzielono przez filtrację pod obniżonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i etanolem, a następnie suszono w temperaturze 150°C i utarto w młynku agatowym. Prekursor poddano impregnacji związkami potasu (KNO_3) z roztworów wodnych. Uzyskano w ten sposób zestaw próbek zawierających od 0,2% do 3% wag. potasu. Badanie składu fazowego oraz przemian struktury krystalicznej próbek prowadzono przy użyciu dyfraktometru proszkowego Philips X'pert MPD wyposażonego w komorę reakcyjną Anton Paar XRK 900. Aparat wykorzystywał źródło promieniowania Cu K α . Próbkę prekursora ogrzewano w temperaturze 700°C, w atmosferze mieszaniny azotu (czystość 99,999% obj.) i amoniaku (czystość 99,98% obj.). W trakcie zbierania dyfraktogramu komora reakcyjna była wypełniona czystym azotem.

*Adres do korespondencji: Aleksander Albrecht, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: albrecht.aleksander@gmail.com

Na rys. 1. przedstawiono zestawienie dyfraktogramów otrzymanych po procesie amonolizy. W badanych próbkach zidentyfikowano dwie fazy krystaliczne azotków kobaltu i molibdenu: $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ oraz $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Pomędzy poszczególnymi dyfraktogramami występuje istotna zmiana intensywności względnej refleksów odpowiadających obu fazom. Szczególnie ważny jest wzrost intensywności triady refleksów odpowiadających fazie $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (na rysunku oznaczone strzałkami), którą uważa się za bardziej aktywną katalitycznie. Obserwowane zmiany intensywności refleksów dyfrakcyjnych związane są ze zmianą składu próbek. Do określenia stosunków masowych faz krystalicznych występujących w badanych próbkach wykorzystano dopasowanie profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelde.



Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów uzyskanych po procesie azotowania dla próbek o określonej zawartości związków potasu. Strzałkami wskazano refleksy odpowiadające fazie $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Wyznaczono zależność zawartości faz krystalicznych $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ oraz $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ w próbkach od ilości użytego promotora. Wiedza ta pozwoli na optymalizację procesu syntezy badanych katalizatorów.

LITERATURA

- [1] Oyama S. T. (Ed.) *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. Blackie Academic and Professional. (1996).
- [2] Adamski P., Moszyński D., Komorowska A., Nadziejko M., Sarnecki A., Albrecht A. Ammonolysis of Cobalt Molybdenum Oxides – In Situ XRD Study. *Inorganic Chemistry*. 57 (2018) 9844–9850.

Daria CIECHOLEWSKA*, Karol FIJAŁKOWSKI

WYSOKOCHŁONNY BIONANOMATERIAŁ NA BAZIE CELULOZY BAKTERYJNEJ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej

Celuloza bakteryjna to biopolimer, produkowany przez różne szczepy niepatogennych bakterii kwasu octowego z gatunku *Komagataeibacter xylinus*, który charakteryzuje się wieloma unikalnymi właściwościami, jak wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, biokompatybilność, nietoksyczność, wysoka porowatość, a także pełna biodegradowalność. Jest to także materiał o wysokiej czystości chemicznej, nie zawiera lignin i hemiceluloz obecnych w celulozie roślinnej, co upraszcza proces produkcji. Dodatkową korzyścią jest fakt, że sam proces produkcji i oczyszczania celulozy bakteryjnej z komórek bakterii i pozostałości medium hodowlanego jest stosunkowo prosty i niewymagający sprzętowo [1, 2].

Badania nad celulozą bakteryjną są prowadzone wielokierunkowo. Rozpatruje się jej wykorzystanie w ekologii, przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, oraz w medycynie czy weterynarii. Szczęólnego potencjału upatruje się w zastosowaniu celulozy bakteryjnej jako opatrunku na rany czy oparzenia. W przeprowadzonych dotychczas badaniach wykazano, że opatrunek celulozowy promuje gojenie się ran poprzez przyspieszanie naskórkowania, oraz ogranicza możliwość wniknięcia bakterii mogących spowodować zakażenie do ran. Dodatkowo, celuloza zapewnia także efekt chłodzący, który zapewnia pacjentom zmniejszenie bólu [3, 4, 5]. Coraz szerzej prowadzone są także badania nad zastosowaniem tego biopolimeru w inżynierii tkankowej i medycynie regeneracyjnej [6, 7].

Obecnie stosowana jest nie tylko bioceluloza naturalna, ale również modyfikowana. Pojawiają się doniesienia o wielu modyfikacjach strukturalnych, które warunkują konkretne zastosowania tego biopolimeru. Zmiany mogą być wprowadzane na poziomie hodowli, lub w gotowej, oczyszczonej celulozie bakteryjnej [8,9]. W kontekście aplikacji medycznych ważnym parametrem jest wodochłonność, zdolność utrzymywania wody, oraz porowatość umożliwiająca wymianę gazową z otoczeniem. Zachowanie przestrzennej struktury celulozy nawet po wysuszeniu pozwoliłoby otrzymać opatrunek na rany wysokowysiękowe, ponieważ charakteryzowałby się on znacznie wyższą absorpcją wody i lepszym jej utrzymaniem. Dodatkowo, można nadać celulozie bakteryjnej właściwości przeciwdrobnoustrojowe stosując nanocząsteczki (np. srebra), roztwory antybiotyków i chemioterapeutyków, czy też antyseptyków [3, 4].

Celem prowadzonych badań było uzyskanie modyfikowanej celulozy o jak najlepszych zdolnościach absorpcji cieczy oraz jej utrzymania. Uzyskiwano to poprzez zapobieganie

* Adres do korespondencji: Daria Ciecholewska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin, Polska, e-mail: daria.ciecholewska@wp.pl

spłaszczaniu się włókien celulozowych w procesie dehydratacji. Otrzymano w ten sposób bionanomaterial bazujący na celulozie bakteryjnej o zachowanej trójwymiarowej strukturze.

Do badań wykorzystano celulozę bakteryjną wyprodukowaną przez szczep *Komagataei-bacter xylinus* (ATCC 53524). Hodowlę bakteryjną prowadzono w pożywce Hestrin-Schramm przez 7 dni w 28°C w warunkach stacjonarnych. Po tym czasie celuloza bakteryjna wzrosła w postaci membrany na styku faz medium-powietrze. Tak pozyskany materiał oczyszczano następnie za pomocą 0.1 M wodorotlenku sodu w 80°C, aby pozbyć się komórek bakteryjnych z jego wnętrza oraz resztek medium hodowlanego. Oczyszczoną celulozę bakteryjną impregnowano w kwasie cytrynowym z dodatkiem katalizatorów na bazie soli sodowych przez 24 h. Następnie umieszczono ją w 160°C na 1,5 godziny. W wysokiej temperaturze zaszła krzyżowa reakcja sieciowania celulozy, co pozwoliło na zachowanie jej przestrzennej formy mimo zachodzącej pod wpływem temperatury szybkiej dehydratacji (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie modyfikowanej i natywnej celulozy bakteryjnej; a – sucha celuloza modyfikowana kwasem cytrynowym w obecności katalizatora, b – sucha natywna celuloza

Przeprowadzane badania wykazały, że otrzymany biopolimer charakteryzuje się kilkukrotnie wyższą wodochłonnością od niemodyfikowanej celulozy bakteryjnej, oraz lepszym utrzymaniem cieczy. Ponadto wykazano, że uzyskany bionanomaterial, tak jak natywna celuloza bakteryjna, nie wykazuje cytotoksyczności, więc może on być z powodzeniem stosowany w medycynie i weterynarii.

LITERATURA

- [1] Ruka D.R., Simon G.P., Dean K.M. Altering the growth conditions of *Gluconacetobacter xylinus* to maximize the yield of bacterial cellulose. *Carbohydrate polymers*, 89(2), (2012) 613–622.
- [2] Sulaeva I., Henniges U., Rosenau T., Potthast A. Bacterial cellulose as a material for wound treatment: properties and modifications. A review. *Biotechnology advances*, 33(8), (2015) 1547–1571.
- [3] Maneerung T., Tokura S., Rujiravanit R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for anti-microbial wound dressing. *Carbohydrate polymers*, 72(1), (2008) 43–51.
- [4] Moritz S., Wiegand C., Wesarg F., Hessler N., Müller F.A., Kralisch D., Fischer D. Active wound dressings based on bacterial nanocellulose as drug delivery system for octenidine. *International journal of pharmaceutics*, 471(1–2), (2014) 45–55.
- [5] Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown Jr. R.M. Microbial cellulose – the natural power to heal wounds. *Biomaterials*, 27(2), (2006) 145–151.
- [6] Saska S., Barud H.S., Gaspar A.M.M., Marchetto R., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y. Bacterial cellulose-hydroxyapatite nanocomposites for bone regeneration. *International journal of biomaterials* (2011).
- [7] Zaborowska M., Bodin A., Bäckdahl H., Popp J., Goldstein A., Gatenholm P. Microporous bacterial cellulose as a potential scaffold for bone regeneration. *Acta biomaterialia*, 6(7), (2010) 2540–2547
- [8] Stumpf T.R., Yang X., Zhang J., Cao, X. In situ and ex situ modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 82, (2018) 372–383.
- [9] Ul-Islam M., Khan T., Park J.K. Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by in situ and ex situ modification. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), (2012) 596–603.

Joanna CZAJKOWSKA*^{1,2}, Adam JUNKA², Adam ZĄBEK³, Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK¹

DIAGNOSTYKA INFЕКCJI RAN PRZEWLEKŁYCH W OPARCIU O TZW. PROFILOWANIE METABOLOMICZNE

¹Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

²Laboratorium Mikrobiologii, Sieć Badawcza Łukasiewicz - PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii, ul. Stabłowicka 147, 54-066 Wrocław, Polska

³Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Sieć Badawcza Łukasiewicz - PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii, ul. Stabłowicka 147, 54-066 Wrocław, Polska

Owrzodzenia żyłne goleni są częstym powikłaniem związanym z takimi chorobami cywilizacyjnymi jak otyłość, cukrzyca czy zaburzenia układu krążenia, które dotyczą coraz liczniejszej grupy pacjentów na całym świecie. Owrzodzenia takie przechodzą zazwyczaj w stan przewlekły, utrzymując się dłużej niż sześć tygodni i nie poddając procesowi leczenia. Jednym z głównych czynników zaburzających proces gojenia się ran jest zakażenie wywołwane przez drobnoustroje. Środowisko ran przewlekłych sprzyja rozwojowi infekcji ze względu na obecność dużej ilości składników odżywczych oraz panującą w nim wysoką wilgotność[1]. Jednym z najczęstszych czynników wywołujących infekcje tego typu ran jest gronkowiec złocisty *Staphylococcus aureus*. Nosicielami gronkowca złocistego jest około 30% ogółu społeczeństwa, w tym około 3% z nich to nosiciele szczepów opornych na metycylinę — MRSA (ang. methicilin resistant *Staphylococcus aureus*)[2]. Gronkowiec, podobnie jak inne bakterie bytujące na ciele człowieka, tworzą biofilm – przywierając do komórek pacjenta (w omawianym przypadku do komórek przyrannych), dokonują licznych podziałów oraz otaczają się macierzą zewnątrzkomórkową. Struktura biofilmu chroni bakterie przed działaniem komórek układu immunologicznego pacjenta oraz środków przeciwdrobnoustrojowych, co znacząco utrudnia jej usunięcie. Szybka detekcja biofilmu w ranie, umożliwiającą wdrożenie wczesnego leczenia, nadal stanowi wyzwanie dla naukowców i klinicystów[3]. W związku z tym, niezwykle istotne jest opracowanie nowych technik diagnostycznych umożliwiających określenie czynnika etiologicznego zakażenia oraz jak najszybsze zastosowanie odpowiednio dobranych metod terapeutycznych.

Dynamiczny rozwój metod analitycznych sprawia, że stosowanie technik metabolomicznych w diagnostyce staje się możliwe. Jedną ze strategii wykorzystywanych w metabolomice jest tzw. metabolomiczny "odcisk stopy" (ang. *metabolomic footprint*). Jest to nieinwazyjna technika oparta na kompleksowej analizie metabolitów zewnątrzkomórkowych wydzielanych do środowiska. Analiza każdej z próbek prowadzi do stworzenia unikalnego wzoru, który porównywany do wzorów uzyskanych z prób dobrze scharakteryzowanych i przypisanych do danego rodzaju oraz stadium zakażenia, co umożliwić może postawienie szybkiej i trafnej diagnozy [4].

* Adres do korespondencji: Joanna Czajkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: czajkowska@hotmail.com

Przeprowadzone badania wstępne, oparte o techniki mikrobiologiczne oraz obrazowanie z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, pozwoliły na określenie zdolności gronkowca złocistego *S. aureus* ATCC 6538 do tworzenia biofilmu w warunkach *in vitro*. Do analizy rozwoju monowarstwy komórek fibroblastopodobnych linii ATCC L929 wykorzystano techniki hodowli komórkowych. Wykonano analizę płynów pochodzących z hodowli zarówno gronkowca złocistego jak i komórek linii L929. Układ odzwierciedlający środowisko rany przewlekłej stanowiła ko-kultura bezpośrednia gronkowca złocistego *S. aureus* ATCC 6538 oraz komórek fibroblastów linii L929. Eksperyment prowadzono przez 7 dni, kolekcjonując próbki co 24 godziny. Do analizy zastosowano technikę ^1H NMR połączoną z metodami chemometrycznymi umożliwiającą na uzyskanie profilów metabolicznych oraz wyróżnienie charakterystycznych metabolitów. Równocześnie żywotność komórek bateriajnych oraz komórek linii L929 monitorowana była z wykorzystaniem technik cytometrii przepływowej.

Profile metaboliczne otrzymane na podstawie analizy płynów pochodzących z hodowli gronkowca złocistego dostarczają kluczowych informacji dotyczących metabolitów wydzielanych przez patogen. Natomiast profile metaboliczne uzyskane na podstawie analizy płynów pochodzących z hodowli komórek eukariotycznych dostarczają danych charakteryzujących ich wzrost w warunkach standardowych. Analiza porównawcza profili uzyskanych z hodowli i ko-kultury patogenów z komórkami linii L929 wskazuje, że profilowanie metaboliczne pozwala na identyfikację i rozróżnienie prób pochodzących z hodowli zainfekowanej gronkowcem złocistym, w różnych stadiach rozwoju biofilmu. Oznacza to, że takie techniki analityczne jak NMR, połączone z metodami chemometrycznymi mogą w przyszłości posłużyć do szybkiej diagnostyki infekcji ran przewlekłych.

LITERATURA

- [1] Posnett J., Frank P.J., The burden of chronic wound in UK. *Nursing Times* (2010) 100(3), 44-45
- [2] Koziół M., Sikora A., Targońska S., Sikora A., Nosicielstwo *Staphylococcus aureus* w jamie nosowej jako czynnik ryzyka zakażeń szpitalnych. *FORUM ZAKAŻEN*. 4 (2014) 205–209
- [3] Brajnsholt T., Moser C., Jensen P., Høiby N. *Biofilm Infections* Springer (2011) 11–25
- [4] Mapeli V., Olsson L., Nielsen J., Metabolic footprinting in microbiology: methods and applications in functional genomics and biotechnology. *Trends Biotechnol* 26(9) (2008) 490–49

Monika GDANIEC*, Agnieszka PROKOP, Elżbieta FILIPEK

SYNTEZA I FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI FAZ Z POTRÓJNEGO UKŁADU TLENKÓW V_2O_5 – BaO – In_2O_3

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii
Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Już od kilku dziesięcioleci prowadzone są intensywne i różnorodne badania trójskładnikowych układów tlenków, głównie w celu otrzymania nowych materiałów, na które wciąż istnieje ogromne zapotrzebowanie wielu gałęzi przemysłu chemicznego, budowlanego, energetycznego czy motoryzacyjnego. Nowe materiały odgrywają istotną rolę m.in. w projektowaniu składu efektywnych katalizatorów różnych reakcji chemicznych, jak i materiałów o pożądanych właściwościach elektrycznych czy magnetycznych.

Z danych literaturowych dotyczących potrójnego układu tlenków V_2O_5 – BaO – In_2O_3 wynikało, że został on dotychczas zbadany w bardzo ograniczonym zakresie [1–5]. Wiadomym było jedynie, że w tym układzie tworzy się, z zaangażowaniem wszystkich tlenków, związek $Ba_2InV_3O_{11}$ [1, 2] oraz roztwór stały o wzorze ogólnym $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ [3–5]. Z nielicznych danych dotyczących związku $Ba_2InV_3O_{11}$ wynika jednak, że są one fragmentaryczne i często sprzeczne. Pierwsze rozbieżności tych danych dotyczą charakterystyki rentgenowskiej tego związku. Znane są dwie jego charakterystyki XRD [1, 2] i to znacząco różniące się od siebie pod względem zarówno liczby linii dyfrakcyjnych, należących do zbioru charakteryzującego $Ba_2InV_3O_{11}$, ich położenia, jak i wzajemnych relacji intensywności tych linii. Ponadto w dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych danych o trwałości termicznej tego związku oraz informacji o jego reaktywności z innymi związkami czy tlenkami.

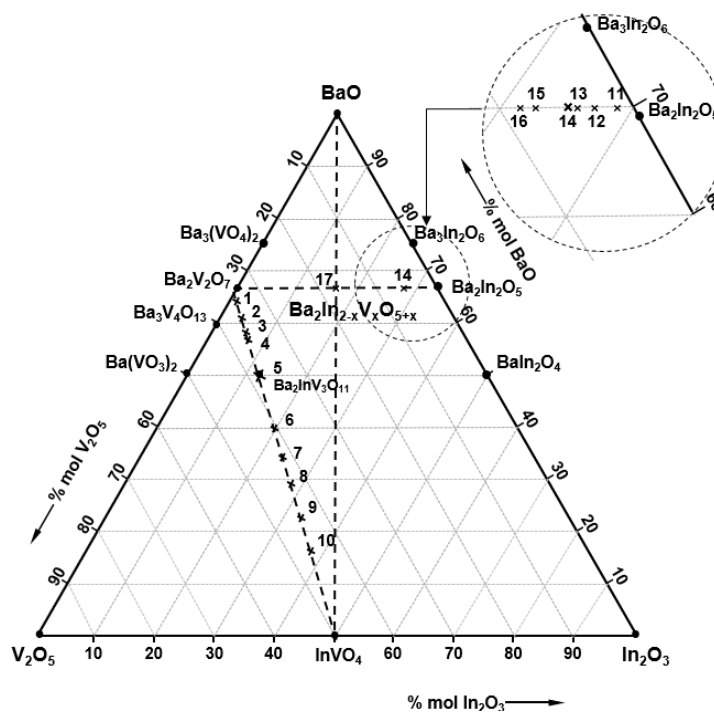
W dostępnej literaturze nieco więcej informacji znaleziono na temat roztworu stałego $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ [3–5]. Matrycą tego roztworu jest związek $Ba_2In_2O_5$ występujący w kilku odmianach polimorficznych [3]. Roztwór ten można otrzymać w wyniku reakcji w stanie stałym w atmosferze powietrza poprzez ogrzewanie mieszaniny tlenku wanadu(V) i tlenku indu(III) z węglanem baru w zakresie temperatur 1000°–1300°C w 10. godzinnych etapach [4]. Zgodnie z podanymi danymi [5] roztwór stały $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ posiada zakres homogeniczności dla $x>0$ i x z przedziału od 0,4 do 0,5. Stwierdzono również, że struktura otrzymanego roztworu jest ściśle powiązana z wartością parametru x . I tak dla $0\leq x<0,2$ faza ta krystalizuje w układzie rombowym, dla $x = 0,2$ w układzie tetragonalnym oraz dla $x\geq 0,3$ w układzie regularnym [5]. Brak jest natomiast informacji odnośnie układu krystalograficznego w przypadku parametru $0,2<x<0,3$ oraz danych dotyczących stabilności termicznej tego roztworu.

Przedstawiony stan wiedzy o fazach tworzących się w potrójnym układzie tlenków V_2O_5 – BaO – In_2O_3 zdecydował, że w pierwszej kolejności postanowiono zbadać równowagi fazowe

* Adres do korespondencji: Monika Gdaniec, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: monika.gdaniec@gmail.com

ustalające się w stanie stałym, w atmosferze powietrza, w dwóch jego przekrojach, a mianowicie w pseudodwuskładnikowym układzie $Ba_2V_2O_7$ – $InVO_4$, tj. w układzie, w którym powinien tworzyć się związek $Ba_2InV_3O_{11}$ oraz w układzie $Ba_2V_2O_7$ – $Ba_2In_2O_5$, czyli takim, w którym można oczekiwać krystalizacji roztworu stałego $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$.

Do badań w ramach tej pracy, przygotowano z tlenku wanadu(V), tlenku indu(III) i węglanu baru jako prekursora BaO, 17 próbek, których skład zaznaczono na trójkącie stężeń składników badanego układu tlenków (rys. 1).



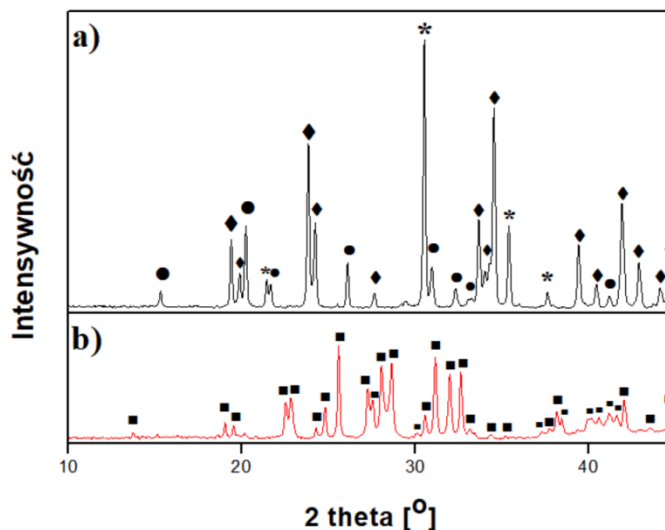
Rys. 1. Skład próbek wybranych do badań układu V_2O_5 – BaO – In_2O_3 , reprezentujących przekroje: $Ba_2V_2O_7$ – $InVO_4$ (próbki 1–10) oraz $Ba_2V_2O_7$ – $Ba_2In_2O_5$ (próbki 11–17)

Mieszanki substratów o składach reprezentujących wybrane przekroje (rys. 1), ujednorodniono poprzez ucieranie, ważono i poddawano etapowemu, 24-godzinnemu prażeniu w zakresie temperatur 550–900°C. Po każdym etapie prażenia, próbki chłodzono do temperatury otoczenia, a następnie kontrolowano zmiany ich masy i barwy, a po zhomogenizowaniu, poddawano analizie fazowej metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Wybrane z nich badano także metodą różnicowej analizy termicznej połączonej z termogravimetrią (DTA-TG).

Skład fazowy próbek 1–10, po ostatnim etapie ich ogrzewania, wykazał, że próbki zawierające w mieszaninach wyjściowych substratów do 50,00% mol. $BaCO_3$ były dwufazowe i zawierały $Ba_2V_2O_7$ i $Ba_2InV_3O_{11}$, a próbki zawierające powyżej tej zawartości, oprócz $Ba_2InV_3O_{11}$ zawierały także $InVO_4$. Tylko próbka o składzie mieszaniny wyjściowej: 50,00% mol $BaCO_3$, 37,50% mol. V_2O_5 i 12,50% In_2O_3 , tj. o składzie odpowiadającym stechiometrii związku $Ba_2InV_3O_{11}$, po ostatnim etapie jej prażenia, była jednofazowa. Badania DTA-TG wszystkich próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania pozwoliły stwierdzić, że związek $Ba_2InV_3O_{11}$ pozostaje w równowadze w stanie stałym z $Ba_2V_2O_7$ do temperatury $870\pm 5^\circ C$, a z $InVO_4$ do $1030\pm 5^\circ C$, tj. do temperatury topnienia czystego $Ba_2InV_3O_{11}$. Na dyfraktogramie jednofazowej próbki zarejestrowano zbiór linii XRD, z których znacząca część nie była zgodna ze znanymi z literatury [1, 2] charakterystykami rentgenowskimi tego związku. Co istotne,

linii tych nie można było przypisać żadnej ze znanych faz mogących tworzyć się w badanym układzie i na tej podstawie przypisano je do zbioru XRD związku $Ba_2InV_3O_{11}$.

Na rysunku 2 pokazano fragment dyfraktogramu mieszaniny substratów (rys. 1a), obok fragmentu dyfraktogramu związku $Ba_2InV_3O_{11}$, otrzymanego z tej mieszaniny (rys.1b).



Rys. 2. Fragmenty dyfraktogramów: a) mieszaniny $BaCO_3$ (◆) z In_2O_3 (★) oraz V_2O_5 (●) zmieszanych w stosunku molowym 2 : 0,5 : 1,5; b) czystego związku $Ba_2InV_3O_{11}$ (■)

Dyfraktogram XRD związku $Ba_2InV_3O_{11}$ otrzymanego w ramach tej pracy wskazał na konieczność weryfikacji danych dotyczących jego struktury, co będzie przeprowadzone w dalszym etapie prowadzonych badań.

Analiza fazowa próbek 11–17, tj. o składach reprezentujących przekrój $Ba_2V_2O_7$ – $Ba_2In_2O_5$, po ich ogrzewaniu do $800^\circ C$, wykazała, że oprócz substratów zawierają one tylko $Ba_3(VO_4)_2$ i nie jest w tych próbkach obecny roztwór $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$. Wynik ten dowodzi konieczności dalszego ogrzewania tych próbek, w celu jednoznacznego stwierdzenia czy taki roztwór się utworzy i jaki będzie zakres jego homogeniczności.

Badania potrójnego układu tlenków V_2O_5 – BaO – In_2O_3 są kontynuowane.

LITERATURA

- [1] Huang J., Qiuyi G.A.W. Sleight A.W. Synthesis and Crystal Structure of a New Mixed Orthovanadate-Pyrovanadate Series: $MBa_2V_3O_{11}$ or $MBa_2V_2PO_{11}$ with $M = Bi, In$ or Rare Earth, *J.Solid State Chem.*, 110 (1994) 226–233.
- [2] Kristallov L.V., Khodos M.Ya., Perelyaeva L.A., Zhuravlev V.D., Vibrational spectra and structure of barium rare earth vanadates, $Ba_2MV_3O_{11}$, *Zh. Neorg. Khim.* 45 (1988) 1989–1995.
- [3] Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F. Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2095–2103.
- [4] Rolle A., Fafilek G., Vannier R.N., Redox stability of $Ba_2In_2O_5$ – doped compounds, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 113–119.
- [5] Rolle A., Daviero-Minaud S., Roussel P., Rubbens A., Vannier R.N., Structure of $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ phases: Complementarity of diffraction, Raman and absorption techniques, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 771–775.

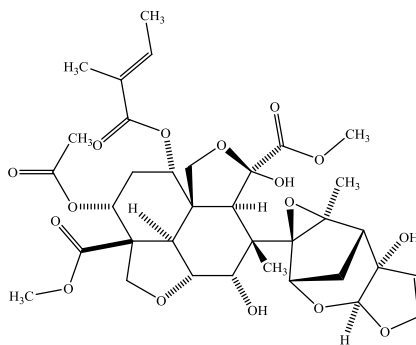
Damian Krystian KACZMAREK^{*1}, Tomasz RZEMIENIECKI¹, Michał NIEMCZAK¹,
Daria CZURYSZKIEWICZ¹, Marta WOJCIESZAK¹, Tomasz KLEJDYSZ²

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI CIECZY JONOWYCH JAKO DETERENTÓW POKARMOWYCH

¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

²Instytut Ochrony Roślin – Instytut Badawczy w Poznaniu

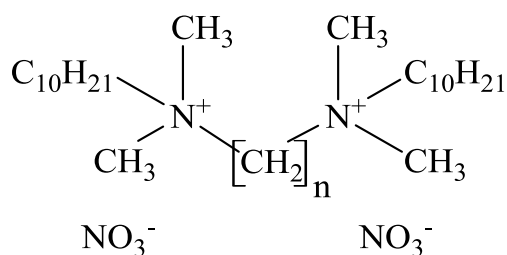
Produkcja płodów rolnych z roku na rok zwiększa się wraz ze wzrostem populacji. Spowodowane jest to przyrastającym zapotrzebowaniem na produkty zbożowe w celu zapewnienia odpowiedniej ilości pożywienia. Przyczynia się to z kolei do konieczności przechowywania coraz to większej liczby ziaren zbóż i budowania nowych magazynów. Od setek lat natomiast wiadomo, że w miejscach przechowywania rozwijają się owady niszczące plony. Aby zapobiec występowaniu szkodników magazynowych stosuje się różnego rodzaju związki, które mają zabić (insektycydy), odstraszyć lub zahamować żerowanie (deterenty pokarmowe) owadów. Wszystkie z tych metod są atrakcyjne dla przemysłu, jednak podczas stosowania niektórych preparatów napotyka się na trudności. Największy problem stanowi toksyczność stosowanych związków, ponieważ konieczne jest wyłączenie części magazynów z użytkowania. Dlatego w ostatnich latach bada się aktywność deterentów pokarmowych, w których jako substancje aktywne stosuje się związki pochodzenia naturalnego. Ze względu na wysoką cenę substancji aktywnych jest to rozwiązanie mniej korzystne ekonomicznie. Najbardziej aktywnym znanym naturalnym deterentem pokarmowym jest azadirachtyna pozyskiwana z miodli indyjskiej (rys. 1). Związek ten posiada skomplikowaną strukturę, zatem metoda syntetyczna jest w tym przypadku nieopłacalna – azadirachtynę pozyskuje się w niewielkich ilości z ekstraktów roślinnych. [1, 2]



Rys. 1. Struktura azadirachtyny

* Adres do korespondencji: Damian Krystian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-9651 Poznań, Polska, e-mail: damian.rom.kaczmareki@doctorate.put.poznan.pl

Zamiennikiem tego typu związków mogą być opisywane w literaturze ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs). Są to związki jonowe, zbudowane z kationu oraz anionu o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Budowa jonowa sprawia, że związki te można projektować, co pozwala na dobranie odpowiednich właściwości fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. W literaturze opisanych jest wiele cieczy jonowych zawierających mono-kation amoniowy lub fosfoniowy, jednak nie ma wielu doniesień dotyczących dikationowych cieczy jonowych i ich zastosowania jako deterenty pokarmowe. Istnieją informacje dotyczące syntezy dikationowych cieczy jonowych z anionami takimi jak acesulfam, sacharynian, piroglutaminian i mleczan. [3,4]



Rys. 2. Diazotany(V) alkilo-1,X-bis(decyldimetyloamoniowe), w których n oznacza 4, 6, 8, 10, 12

Podjęmując tematykę dikationowych cieczy jonowych jako detergentów pokarmowych postanowiono zaprojektować syntezę oraz określić właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczną dla soli zawierających w swojej strukturze anion azotanowy(V). Podczas prezentacji wyników zostaną przedstawione metody syntezy oraz oczyszczania wraz ze wskazaniem najbardziej wydajnej metody. Omówione zostaną również widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, które pozwoliły na potwierdzenie struktury syntezowanych soli. Ostatnim elementem przedstawiania wyników będzie określenie wpływ struktury na właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne.

LITERATURA

- [1] Yan Y.X., Liu J.Q., Wang H.W., Chen J.C., Chen L., Zhou L., Qiu M.H. Identification and Antifeedant Activities of Limonoids from *Azadirachta indica*. *Chem Biodivers.* 12 (2015) 1040–1046.
- [2] Flores-Céspedes F., Martínez-Domínguez G.P., Villafranca-Sánchez M., Fernández-Pérez M. Preparation and Characterization of Azadirachtin Alginate-Biosorbent Based Formulations: Water Release Kinetics and Photodegradation Study. *J Agric Food Chem.* 63 (2015) 8391–8398.
- [3] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem Pap.* 72 (2018) 2457–2466.
- [4] Niemczak M., Kaczmarek D.K., Klejdysz T., Gwiazdowska D., Marchwińska K., Pernak J. Ionic Liquids Derived from Vitamin C as Multifunctional Active Ingredients for Sustainable Stored-Product Management. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 1072–1084.

Joanna KLEBEKO*, Paula OSSOWICZ

BADANIE LIPOFILOWOŚCI IBUPROFENU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Jedną z kluczowych właściwości fizykochemicznych, jaką się bierze się pod uwagę w przewidywaniu potencjalnych zastosowań substancji aktywnej jest jej lipofilowość. Obok określenia zdolności danego związku do penetracji w głąb skóry, decyduje ona również o szybkości przenikania przez błony biologiczne i wchłaniania do krwiobiegu, jak również akumulacji w organizmie i oddziaływania z receptorem. Właściwość ta ma istotne znaczenie dla dystrybucji leku w organizmie, a tym samym prawdopodobieństwa osiągnięcia stężenia terapeutycznego w docelowym miejscu działania [1–3].

Lipofilowość definiuje się jako powinowactwo danego związku do środowiska hydrofobowego. Określenie tego parametru sprowadza się do wyznaczenia tzw. współczynnika podziału pomiędzy dwie niemieszające się ciecze, wyrażonego stosunkiem stężeń substancji rozpuszczonej w obu tych fazach w postaci logarytmu dziesiętnego ($\log P_{ow}$). Standardowym układem dwufazowym, dobrze modelującym własności struktur komórkowych, jest n-oktanol i woda [2–5].

Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie substancji leczniczej, istotna jest znajomość wartości współczynnika podziału w przewidywaniu przenikalności związku w danym środowisku. Przykładowo, przenikalność substancji wykazujących wysoką hydrofilowość (o niskiej wartości $\log P_{ow}$) będzie zahamowana w obszarach o charakterze lipofilowym (np. warstwa rogowa naskórka, błony biologiczne), ułatwiona zaś w obszarach o charakterze hydrofilowym (żywe warstwy naskórka). Innym aspektem, również uwarunkowanym lipofilowością, jest akumulacja farmaceutyków: hydrofobowy charakter związku przekłada się na wysoki potencjał bioakumulacji [3–6].

Spektrum działania farmakologicznego powszechnie stosowanego ibuprofenu, należącego do niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) – (ang. *Non-steroidal anti-inflammatory drugs* - NSAID's), obejmuje działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe oraz przeciwzapalne. Obecne na rynku farmaceutycznym preparaty zawierają głównie ibuprofen w postaci mieszaniny racemicznej, przy czym wyższą aktywność biologiczną wykazuje enancjomer S(+). Dodatkowo, po absorpcji substancji aktywnej w ustroju zachodzi inwersja metaboliczna R(-) do aktywnej formy S(+) [7,8].

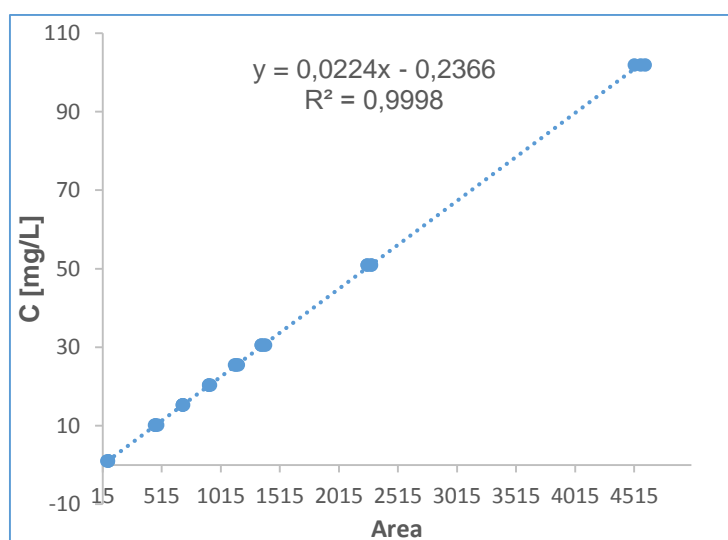
Istnieje wiele metod wyznaczania lipofilowości, obejmujących zarówno metody eksperymentalne, jak również teoretyczne, wykorzystujące programy komputerowe oparte na modelach matematycznych, umożliwiające oszacowanie wartości $\log P_{ow}$ na podstawie znajomości budowy strukturalnej związku. Klasyczną metodą doświadczalną jest tzw. metoda *shake-*

*Adres do korespondencji: Paula Ossowicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: possowicz@zut.edu.pl

flask, opierająca się na ekstrakcji w układzie *n*-oktanol-woda. Oprócz tego popularnym rozwiązaniem jest wykorzystanie wysokosprawnościowej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz – RP-HPLC [9, 10].

Celem niniejszych badań było wyznaczenie lipofilowości S(+)-ibuprofenu metodą *shake-flask*. W tym celu 10 mg analizowanej substancji zmieszano z 5 ml wody nasyconej *n*-oktaniem i 5 ml *n*-oktanolu nasyconego wodą. Otrzymaną mieszaninę umieszczono w termostатовanej łaźni w temperaturze 25°C i mieszano intensywnie przez 3 godziny. Następnie warstwy rozdzielono. Stężenie ibuprofenu w warstwie wodnej wyznaczono przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z detektorem UV-VIS/DAD. Ilościowe oznaczenie oparto o metodę krzywej kalibracyjnej (rys. 1). Współczynnik podziału, $\log P_{ow}$, obliczono zgodnie ze wzorem:

$$\log P_{ow} = \log c_{okt} - \log c_w$$



Rys. 1. Krzywa kalibracji uzyskana dla S(+)-ibuprofenu z wykorzystaniem techniki HPLC

Uzyskane eksperymentalnie wartości $\log P_{ow}$ porównano z wartościami teoretycznymi ($c \log P$) uzyskanymi przy użyciu oprogramowania ALOGPS 2.1 (tab. 1) [11]. Obliczenia w tym programie oparte są na analizie algorytmów topologii całej cząsteczki (AC $\log P$, ALOGPs i MLOGP) a także analizie poszczególnych atomów (ALOGP, XLOGP2 oraz XLOGP3).

Tabela 1. Wartość $\log P_{ow}$ wyznaczona eksperymentalnie oraz $c \log P$ dla S(+)-ibuprofenu

Związek	$\log P_{ow}$	$c \log P$						Średnia $\log P$
		AC $\log P$	ALOGPs	MLOGP	ALOGP	XLOGP2	XLOGP3	
S(+)-IBU	1,96±0,04	3,20	3,50	3,23	3,58	3,64	3,50	3,44±0,18

Współczynnik podziału oktanol-woda wyznaczony eksperymentalnie metodą *shake-flask* był znacznie niższy niż wartości uzyskane przy użyciu teoretycznych metod obliczeniowych. Wyniki porównano z danymi literaturowymi i okazało się, że w zależności od zastosowanej metody wyznaczenia $\log P$ uzyskiwano wartości w przedziale 2,48-3,99 (tab. 2).

Tabela 2. Wartość logP dla S(+)-ibuprofenu – dane literaturowe

Związek	logP _{ow}	logP						
		a [12]	b [13]	c [6]	d [14]	e [8]	f [15]	g [16]
S(+)-IBU	1,96±0,04	3,50	3,97	2,48	3,99±0,11	3,47	4,00	2,87

a – wartość obliczona
b – wartość określona za pomocą techniki pH-metrycznej
c – wartość określona metodą shake-flask (temp. 21°C)
d, e – wartość określona metodą RP-TLC
f – wartość określona metodą elektrochemiczną

Ustalono, że rodzaj metody oznaczenia współczynnika podziału znacząco wpływa na uzyskaną wartość.

LITERATURA

- [1] Haznar-Garbacz D., Polak S. Czynniki fizjologiczne wpływające na biodostępność substancji leczniczej. *Biofarmacja. Farm Pol.* 67 (2011) 459–470.
- [2] Jaworska M., Sikora E., Ogonowski J. Czynniki wpływające na penetrację składników aktywnych przez skórę. *Wiadomości chemiczne.* 65 (2011) 301–320.
- [3] Malinowska M., Sikora E., Ogonowski J. Transport przeznaskórkowy aktywnych składników kosmetycznych. *Wiadomości chemiczne.* 67 (2013) 1–22.
- [4] Nasal A., Siluk D., Kaliszan R. Chromatographic retention parameters in medicinal chemistry and molecular pharmacology. *Curr. Med. Chem.* 10 (2003) 381–426.
- [5] Pliška V., Testa B., Van de Waterbeemd H. *Lipophilicity in Drug Action and Toxicology.* VCH: Weinheim (1996).
- [6] Scheytt T., Mersmann P., Lindstadt R., Heberer T. 1-octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone, Water, Air, and Soil Pollution. 165 (2005) 3–11.
- [7] Rainsford K. *Ibuprofen: Pharmacology, Therapeutics and Side Effects,* Springer, Heidelberg (2012).
- [8] Czyski A. Niesteroïdowe leki przeciwzapalne pochodne kwasu 2-arylopropionowego. *GF* (2013) 28–30.
- [9] Sangster J. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 18 (1989) 1110–1227.
- [10] Dołowa M. Wyznaczanie lipofilowości *acidum dehydrocholicum* różnymi metodami. *Farm. Pol.* 65 (2009) 689–693.
- [11] VCCLAB. Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>, 2005.
- [12] Stuer-Lauridsen F., Birkved M., Hansen L. P., Holten Lutzthøft H.-C., Halling-Sørensen B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere* 40 (2003) 783–793.
- [13] Avdeef A., Box K. J., Comer J. E. A., Hibbert C., Tam, K. Y. pH-metric logP₁₀. Determination of liposomal membrane-water partitioning coefficients of ionizable drugs. *Pharmaceutical Res.* 15 (1998) 209–215.
- [14] Pyka A. Lipophilicity Investigation of Ibuprofen. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies.* 32 (2009) 723–731.
- [15] Moffat A., Osselton M. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons: In Pharmaceuticals, Body Fluids and Post-mortem Material.* Pharmaceutical Press and American Pharmacists' Association. Londyn (2004).
- [16] Bouchard G., Galland A., Carrupt P, Pyka A. Standard partition coefficients of anionic drugs in the n-octanol/water system determined by voltammetry at three-phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3748–3751.

Krzysztof KOWALSKI*, Elżbieta GABRUŚ, Dorota DOWNAROWICZ

ZMIANY TEMPERATURY W ZŁOŻU WĘGLA AKTYWNEGO W PROCESIE ADSORPCYJNEGO OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z PAR PROPAN-2-OLU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

Propan-2-ol (IPA) zaliczany jest do grupy lotnych związków organicznych, czyli związków, których prężność par w temperaturze 293,15K przekracza 0,01 kPa [1]. Jest to palny związek, którego pary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową (dolna granica wybuchowości LEL wynosi 2% obj.). Temperatura zapłonu IPA wynosi 12°C a samozapłonu przekracza 350°C. Alkohol ten stosowany jest powszechnie jako rozpuszczalnik, środek czyszczący i dezynfekcyjny [2, 3]. Emitowane do atmosfery pary IPA biorą udział w reakcjach fotochemicznych zachodzących w troposferze (czas połowicznego rozkładu wynosi dwa dni) [4].

Oczyszczanie powietrza z par IPA można prowadzić metodą adsorpcyjną. Proces realizowany jest na ogół w kolumnach z nieruchomym złożem węgla aktywnego [5]. Dla zapewnienia wysokiej skuteczności oczyszczania powietrza, proces prowadzony do momentu przebiccia złoża, a więc gdy stężenie par alkoholu wyniesie 5% wartości stężenia wlotowego. Proces kontynuowany jest w innej kolumnie a zużyty adsorbent poddawany jest regeneracji. Bardzo istotnym problemem, z którym należy się zmierzyć podczas etapu adsorpcji jest nadmiar wydzielanego ciepła, skutkujący wzrostem temperatury złoża, a zatem spadkiem jego zdolności pochłaniania adsorbentu [6]. Jest to spowodowane egzotermicznym charakterem procesu adsorpcji [6, 7]. Nadmierny wzrost temperatury złoża może również doprowadzić do jego zapłonu bądź zniszczenia. Zjawisko to występuje głównie w przypadku adsorpcji par ketonów lub aldehydów [8].

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących adsorpcyjnego usuwania par propan-2-olu (IPA) na węglu aktywnym BPL 4x6 (Calgon Carbon Corp., Pittsburgh).

Badania przeprowadzono w kolumnie adsorpcyjnej o średnicy 0,034 m z nieruchomym złożem o wysokości 0,1 m. Badania obejmowały łącznie 8 cykli adsorpcyjnych. Każdy z nich składał się z następujących etapów: adsorpcja par IPA, desorpcja elektrotermiczna i chłodzenie złoża. Pomiary prowadzono dla ustalonych stężeń wlotowych par 2-propanolu z zakresu 2–11 g/Nm³. Mieszaninę parowo-powietrzną wytwarzano w mieszalniku statycznym poprzez dozowanie ciekłego alkoholu do strumienia gorącego powietrza za pomocą pompki strzykawkowej (model 100, KD Scientific). Wielkość strumienia powietrza regulowano za pomocą przepływomierza masowego (GFC 47, Aalborg). Otrzymana mieszanina była schładzana do temperatury otoczenia i podawana od góry do adsorbentu. W trakcie procesu prowadzono ciągłą rejestrację temperatury w kolumnie. Zawartość par alkoholu w fazie gazowej

*Adres do korespondencji: Krzysztof Kowalski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: krzysztof.kowalski@zut.edu.pl

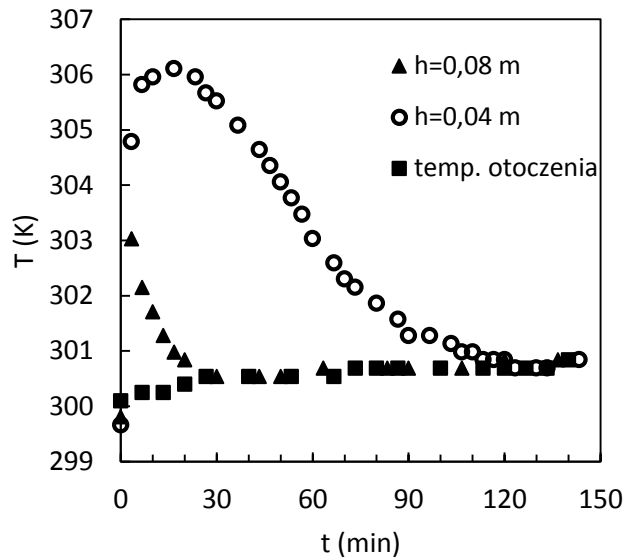
oznaczano metodą chromatograficzną za pomocą chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (model 8610C, SRI Instruments). Etap adsorpcji trwał do momentu całkowitego nasycenia złoża, a więc, gdy stężenie par IPA w gazie wylotowym osiągnęło wartość 95% stężenia wlotowego. Zużyty adsorbent regenerowano metodą bezpośrednią rezystancyjną w temperaturze 120°C stosując napięcie 15–18V i strumień objętościowy azotu równy 60 m³/h. Przed rozpoczęciem kolejnego etapu procesu ważono kolumnę adsorpcyjną, co pozwoliło na określenie rzeczywistej zawartości adsorbentu w złożu.

Celem badań było określenie wpływu stężenia wlotowego par IPA na efekty termiczne, a w szczególności na ilość wydzielonego ciepła i wielkość przyrostu temperatury w złożu adsorbentu. W tab. 1 zestawiono parametry procesu adsorpcji dla 4 wybranych cykli pomiarowych. Badania prowadzono w zakresie stężeń wlotowych IPA nieprzekraczających wartości 25% LEL.

Tabela 1. Zestawienie parametrów procesowych dla wybranych cykli adsorpcyjnych

Cykl	C_0 [g/m ³]	Q [m ³ /h]	t_{ads} [min]	q_{ads} [g/g]	T_{wlot} [°C]
B1	2	0,78	353	0,129	27,6
B2	4	0,78	268	0,177	27,1
B3	6	0,78	201	0,197	26,8
B4	11	0,78	125	0,218	26,6

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe wyjścia temperatury dla cyklu B4, w którym efekt termiczny adsorpcji był największy. W złożu powstaje strefa podwyższonej temperatury (fala termiczna), która przemieszcza się wzdłuż kolumny zgodnie z kierunkiem przepływu gazu z prędkością większą niż front adsorpcji (fala stężenia). W miarę przesuwania się frontu adsorpcji, kolejne warstwy adsorbentu osiągają temperaturę wyższą od warstwy poprzedniej [9]. Temperatury te wzrastają do wartości maksymalnej, po czym stopniowo maleją aż do zrównania się z temperaturą otoczenia. Obserwowany spadek temperatury złoża jest efektem stopniowego wyczerpywania się jego pojemności adsorpcyjnej, którego następstwem jest spadek szybkości procesu oraz ilości wydzielonego ciepła.



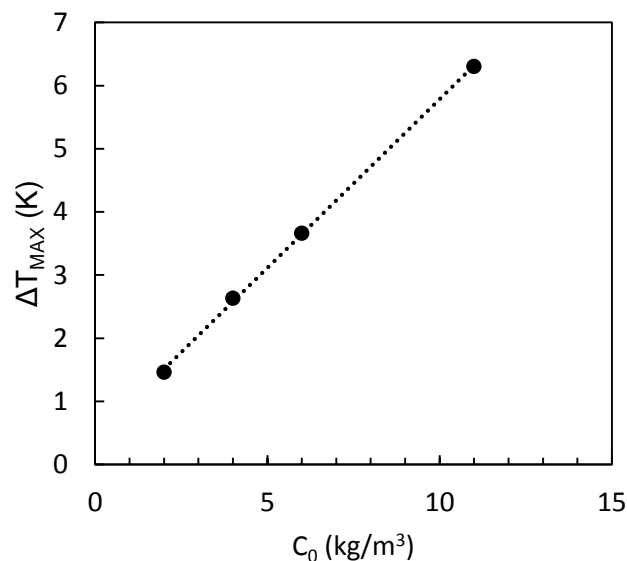
Rys. 1. Krzywe wyjścia temperatury w procesie adsorpcji (cykl B4)

Ilość ciepła wygenerowanego w czasie adsorpcji określa następujące równanie bilansu ciepła [6]:

$$nQ_a = m_z C_{p_z} \Delta T + \dot{m}_g C_{p_g} \Delta T \tau$$

gdzie: n – liczba moli adsorbentu, kg; Q_a – ciepło adsorpcji, J/mol; m_z – masa adsorbentu, kg; C_{p_z} – ciepło właściwe adsorbentu, J/(kgK); ΔT – przyrost temperatury, K; \dot{m}_g – natężenie przepływu gazu, kg/s; C_{p_g} – ciepło właściwe gazu, J/(kgK); τ – czas trwania adsorpcji, s.

Z rysunku 2 wynika, że dla badanego układu adsorpcyjnego zależność maksymalnego przyrostu temperatury złoża od stężenia wlotowego adsorbentu jest liniowa. Oznacza to, że wraz ze wzrostem stężenia wlotowego par IPA proporcjonalnie wzrasta maksymalna temperatura złoża.



Rys. 2. Maksymalne przyrosty temperatury złoża dla różnych stężeń wlotowych par IPA

Adsorpcję par IPA na węglu BPL można traktować jako proces izotermiczny jedynie w przypadku niewielkich stężeń adsorbentu w oczyszczanym gazie lub gdy w procesie adsorpcji wydzielana jest nieznaczna ilość ciepła. W przeciwnym razie efekt termiczny procesu powinien być uwzględniony w obliczeniach projektowych. Obserwowane przyrosty temperatury złoża nie stanowią zagrożenia dla bezpieczeństwa prowadzenia procesu.

LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 8 sierpnia 2016 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych zawartych w niektórych farbach i lakierach przeznaczonych do malowania budynków i ich elementów wykończeniowych, wyposażeniowych oraz związanych z budynkami i tymi elementami konstrukcji oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów, DzU 2016 poz. 1353.
- [2] Karta charakterystyki substancji chemicznej [online], dostęp: 26.03.2019. Dostępny w WWW: http://www.poch.com.pl/1/wysw/msds_clp.php?A=54981106638c887e0001.
- [3] Global Isopropanol Market Research Report [online], dostęp: 26.03.2019. Dostępny w WWW: <http://www.micromarketmonitor.com/market-report/isopropanol-reports-7825351398.html>
- [4] Atkins P., Physical Chemistry, 5th ed. Oxford Univ. Pr. (1994), ISBN 10:0198557302.
- [5] Bejan A., Kraus A., Heat transfer handbook. John Wiley & Sons, Inc. (2003), ISBN 0-471-39015-1.
- [6] Kupiec K, Rakoczy J., Komorowicz T., Larwa B., Efekty termiczne przy adsorpcyjnym usuwaniu wody z roztworu etanolu. Inż. Ap. Chem., 52 (2013) 355-356.
- [7] Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M., Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, (2007), ISBN 978-83-204-3142-1.
- [8] Delage F.; Pre P., Le Cloirec P., Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption. J. Environ. Eng.-ASCE. 125 (1999) 1160-1168, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125: 12(1160).
- [9] Paderewski M.L., Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. (1999), ISBN 83-204-2388-0.

Maja REJEK*

AKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNA MATERIAŁÓW TYTANOWYCH WYTWORZONYCH Z UŻYCIEM EKSTRAKTÓW ROŚLINNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Z roku na rok coraz większym zainteresowaniem naukowców cieszy się nowa metoda oczyszczania wody jaką jest fotokataliza, która w porównaniu do konwencjonalnych metod, w wielu przypadkach skutkuje rozkładem zanieczyszczeń do wody, ditlenku węgla i kwasów nieorganicznych [1]. Jednym z najczęściej stosowanych fotokatalizatorów jest ditlenek tytanu, który charakteryzuje się wysoką fotoaktywnością, stabilnością chemiczną i termiczną, dobrymi właściwościami antybakteryjnymi, jest także stosunkowo tani i łatwo dostępny [2]. Istnieje wiele metod wytwarzania ditlenku tytanu, ale większość z nich wymaga użycia szkodliwych związków chemicznych, które mogą przedostawać się do środowiska, dlatego też poszukuje się nowych, przyjaznych środowisku metod wytwarzania tego materiałów, a jedną z nich może być biosynteza z użyciem ekstraktów roślinnych [3]. Z dostępnej na ten temat literatury wynika, że materiały wytworzone w ten sposób charakteryzują się dobrymi właściwościami antybakteryjnymi, jednak większość z nich nie została zbadana pod kątem właściwości fotokatalitycznych [4-6]. Oprócz tlenków metali, przy pomocy biosyntezy można również otrzymać inne materiały takie jak np. nanocząstki metali [7], jednak do tej pory nie opublikowano badań na temat wytwarzania tą metodą tlenków metali modyfikowanych nanocząstkami metali. Jak wiadomo domieszkowanie ditlenku tytanu nanocząstkami srebra wywiera pozytywny efekt zarówno na właściwości fotokatalityczne jak i antybakteryjne tego materiału [8]. Dlatego też, w niniejszej pracy zostanie przedstawiona nowa, przyjazna środowisku metoda biosyntezy ditlenku tytanu modyfikowanego nanocząstkami srebra z użyciem ekstraktów z koniczyny.

Do badań użyto ekstraktów z dwóch gatunków koniczyny: białej (*Trifolium repens L.*) (KB) oraz łąkowej (*Trifolium pratense L.*) (KŁ), w dwóch postaciach: świeżej (Św) oraz wysuszonej na powietrzu (Su). Zbadano też wpływ ilości koniczyny, użytej do wytworzenia ekstraktu, na właściwości fotokatalityczne wytworzonych materiałów. Ostatnim etapem było sprawdzenie, jak na aktywność fotokatalizatorów wpływa użycie różnej ilości azotanu (V) srebra (AgNO_3).

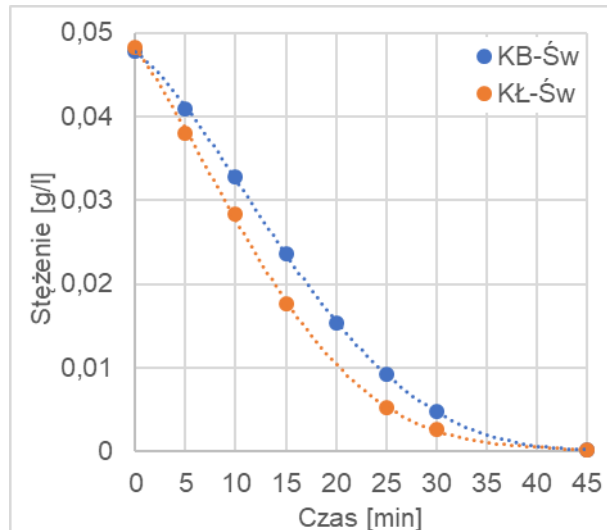
Ekstrakty z koniczyny wytworzono według następującej procedury: odpowiednią ilość świeżej bądź suszonej koniczyny zalano 400 ml wody destylowanej i gotowano pod przykryciem przez 10 minut. Następnie powstałą mieszaninę ochłodzono i przesączono na filtry papierowym. W celu otrzymania ditlenku tytanu modyfikowanego srebrem, do odpowiedniej ilości AgNO_3 dodano ekstrakt z koniczyny, jednocześnie wkraplając do powstałego roztworu tetraizopropanolan tytanu (IV) (TTIP). Reakcję prowadzono przez 24 godziny, a następnie

*Adres do korespondencji: Maja Rejek, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: maja.rejek@gmail.com

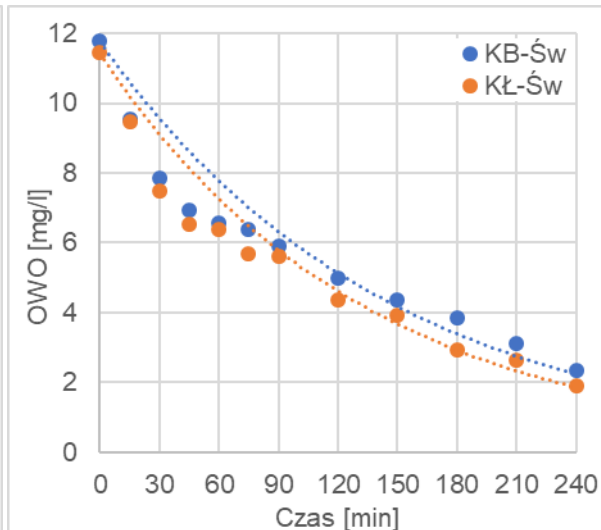
dwukrotnie odwirowano osad w 4°C przez 30 minut przy obrotach 7000 rpm i wysuszono na powietrzu. W ostatnim etapie powstały proszek wygrzewano w atmosferze argonu w 400°C przez 4 godziny.

Reakcje fotokatalicznego rozkładu zanieczyszczenia modelowego, którym był barwnik azowy – czerwień koszenilowa A (CKA), przeprowadzono w szklanym reaktorze okresowym z umieszczoną centralnie lampą rtęciową emitującą promieniowanie z zakresu UV-Vis. Do roztworu CKA o stężeniu 0,05 g/l dodano 1g/l odpowiedniego materiału katalitycznego i mieszano przez 15 minut w ciemności w celu adsorpcji zanieczyszczenia modelowego na powierzchni fotokatalizatora. Następnie włączano lampę UV-Vis, reakcję prowadzono przez 4 godziny, podczas których w odpowiednich odstępach czasu pobierano próbki do analizy przy użyciu spektrofotometru UV-Vis oraz analizatora ogólnego węgla organicznego (OWO).

Pierwszym etapem badań było porównanie fotokatalizatorów modyfikowanych srebrem wytworzonych z użyciem ekstraktów z dwóch różnych gatunków koniczyny: świeżej koniczyny białej oraz świeżej koniczyny polnej. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pokazano na rys. 1 i 2. Można zauważyć, że różnice w aktywnościach obu katalizatorów są niewielkie zarówno w przypadku rozkładu CKA jak i OWO. Po 45 minutach naświetlania w obu przypadkach nastąpił całkowity rozkład CKA, natomiast po 240 minutach fotokatalizator wytworzony z użyciem ekstraktu z koniczyny łąkowej rozłożył około 83% OWO podczas gdy fotokatalizator wytworzony z użyciem ekstraktu z koniczyny białej około 80%. Z tego względu do wytwarzania kolejnych fotokatalizatorów zdecydowano się używać ekstraktu z koniczyny łąkowej.



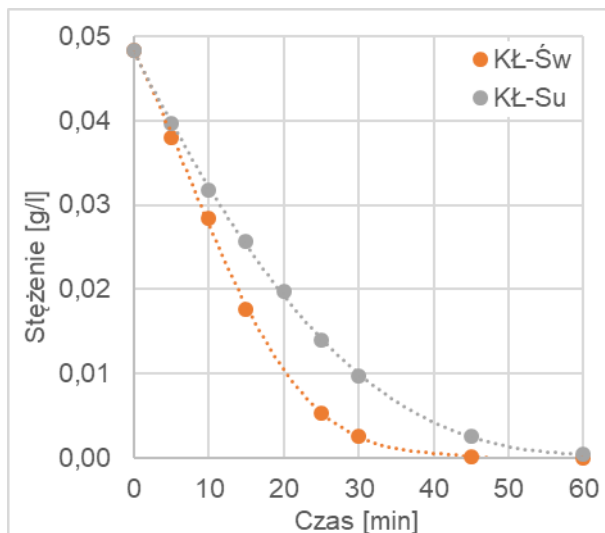
Rys. 1. Ubytek stężenia CKA podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem ekstraktów z koniczyny kiałej (KB) i łąkowej (KŁ)



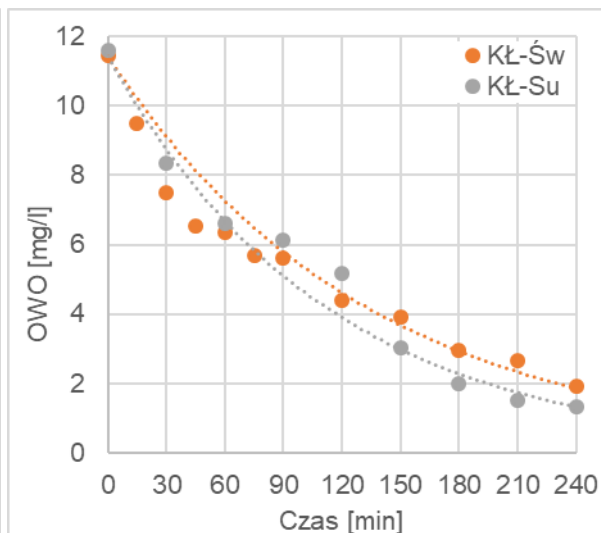
Rys. 2. Ubytek OWO podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem ekstraktów z koniczyny kiałej (KB) i łąkowej (KŁ)

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono badania z użyciem fotokatalizatorów modyfikowanych srebrem, wytworzonych z użyciem ekstraktów ze świeżej oraz suszonej na powietrzu koniczyny łąkowej. Na rysunku 3 można zaobserwować, że rozkład związku modelowego zachodzi szybciej – po 45 minutach, przy użyciu fotokatalizatora wytworzonego z użyciem świeżej koniczyny łąkowej, jednakże biorąc pod uwagę ubytek OWO (rys. 4) fotokatalizator

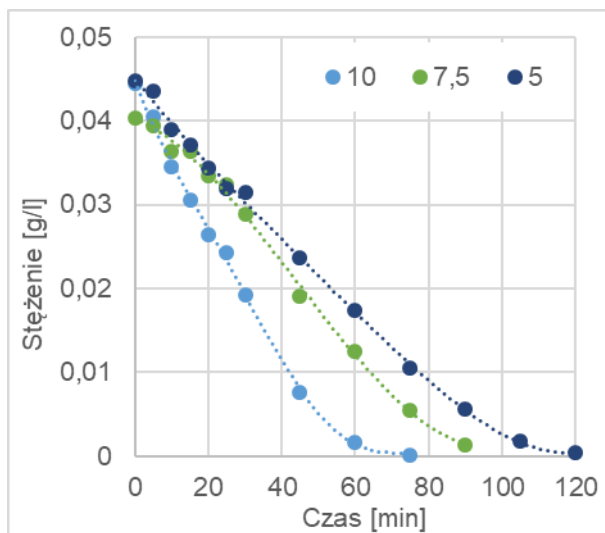
wytworzony z użyciem suszonej koniczyny łąkowej rozłożył ponad 88% zanieczyszczeń w porównaniu do 83% dla drugiego materiału katalitycznego. Jako że ważniejszym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód jest zawartość ogólnego węgla organicznego, a także fakt, że suszony materiał roślinny jest łatwiejszy w przechowywaniu, do dalszych badań zdecydowano się używać ekstraktu z suszonej koniczyny łąkowej.



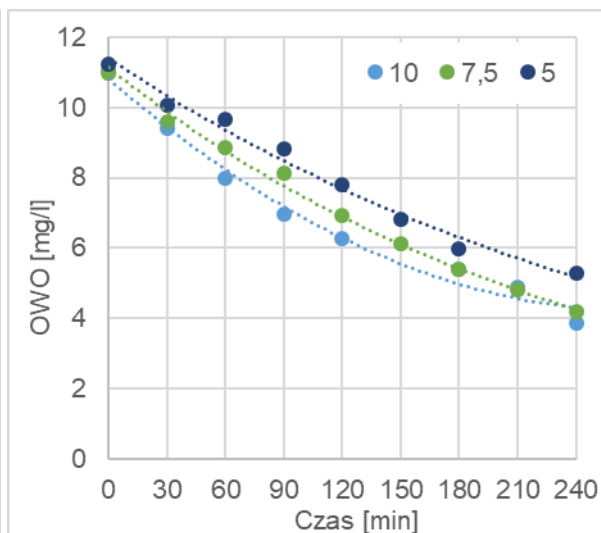
Rys. 3. Ubytek stężenia CKA podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem ekstraktów ze świeżej (Św) oraz suszonej (Su) koniczyny łąkowej



Rys. 4. Ubytek OWO podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych ze świeżej (Św) oraz suszonej (Su) koniczyny łąkowej



Rys. 5. Ubytek stężenia CKA podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem ekstraktów z 5; 7,5 oraz 10 g suszonej koniczyny łąkowej

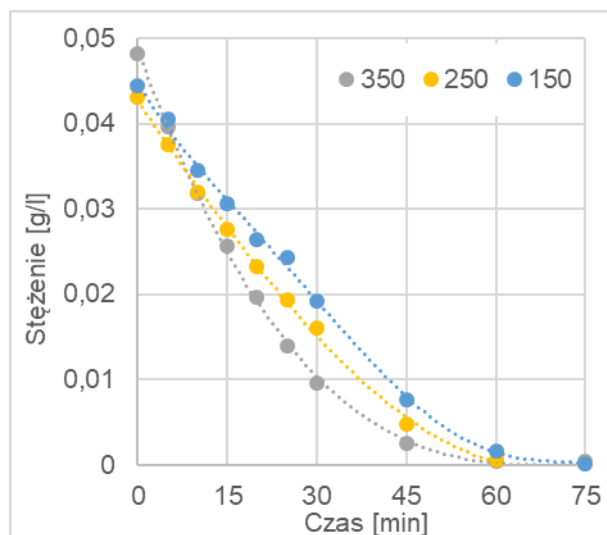


Rys. 6. Ubytek OWO podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem ekstraktów z 5; 7,5 oraz 10 g suszonej koniczyny łąkowej

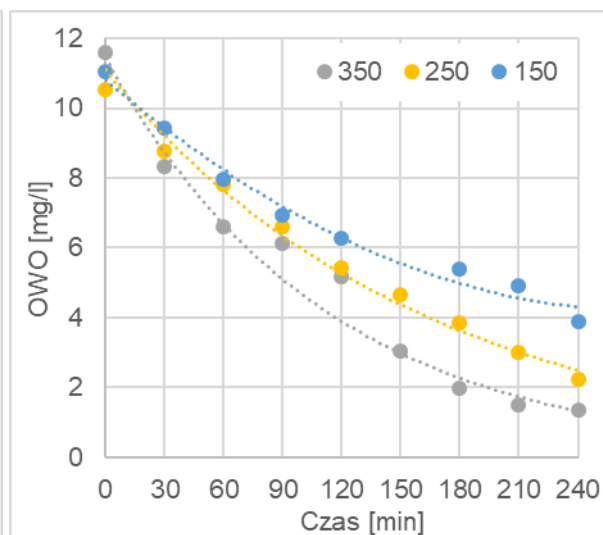
W kolejnym etapie badań porównano, jaki wpływ na aktywność fotokatalizatorów ma ilość koniczyny użytej do wytworzenia ekstraktu. W tym celu wytworzono fotokatalizatory z użyciem trzech ekstraktów: z 5, 7,5 oraz 10 gramów suszonej koniczyny łąkowej, oraz zbadano je w reakcji rozkładu CKA, a wyniki przedstawiono na rys. 5 i 6. Zarówno

w przypadku rozkładu CKA jak i OWO najlepszy okazał się fotokatalizator wytworzony z ekstraktu, do którego otrzymania użyto 10 g suszonej koniczyny łąkowej, który rozłożył barwnik po 75 minutach, a ubytek OWO po 240 minutach naświetlania wyniósł około 65%. Można również zauważyć, że aktywność fotokatalityczna zwiększa się wraz ze zwiększeniem ilości koniczyny użytej do wytworzenia ekstraktu.

Ostatnim etapem badań było określenie wpływu ilości AgNO_3 użytego do wytworzenia fotokatalizatorów tytanowych modyfikowanych srebrem. Do wytworzenia fotokatalizatorów użyto ekstraktu otrzymanego z 10 gram suszonej koniczyny polnej a także 150, 250 lub 350 ml AgNO_3 o stężeniu 0,1 g/l. Z użyciem wytworzonych w ten sposób materiałów przeprowadzono reakcje rozkładu CKA, a wyniki przedstawiono na rys. 7 i 8. Można zauważyć zależność wzrostu aktywności fotokatalitycznej materiałów wraz ze wzrostem ilości roztworu AgNO_3 użytego do ich wytworzenia. Spośród badanych materiałów najlepszy okazał się fotokatalizator wytworzony z użyciem 350 ml AgNO_3 , gdyż jak widać na rys. 7, rozkład CKA nastąpił już po 60 minutach, a po 240 minutach naświetlania zawartość OWO w roztworze zmniejszyła się o ponad 88%.



Rys. 7. Ubytek stężenia CKA podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem 150, 250 i 350 ml roztworu AgNO_3



Rys. 8. Ubytek OWO podczas reakcji fotokatalizy na materiałach wytworzonych z użyciem 150, 250 i 350 ml roztworu AgNO_3

Analizując wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy można stwierdzić, że gatunek użytej koniczyny ma jedynie niewielki wpływ na aktywność fotokatalityczną wytworzonych z jej użyciem materiałów. W przypadku rozkładu CKA lepszą aktywnością charakteryzuje się fotokatalizator wytworzony z użyciem świeżej koniczyny, jednak w przypadku OWO lepsze rezultaty uzyskano dla fotokatalizatora wytworzonego z suszonej koniczyny. Można stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości koniczyny użytej do wytworzenia ekstraktów wzrasta również aktywność fotokatalityczna materiałów wytworzonych z ich użyciem. Większa ilość roztworu AgNO_3 użytego do wytworzenia fotokatalizatorów tytanowych powoduje wzrost ich aktywności fotokatalitycznej. Można stwierdzić, że proponowana metoda jest odpowiednia do wytwarzania aktywnych fotokatalitycznie materiałów tytanowych modyfikowanych srebrem.

LITERATURA

- [1] Mozia S., Heciak A., Darowna D., Morawski A.W. A novel suspended-supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 236 (2012) 48–53.
- [2] Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 131–137.
- [3] Gunalan S., Sivaraj R., Venckatesh R. Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 1140–1144.
- [4] Marimuthu S., Rahuman A.A., Jayaseelan C., Kirthi A.V., Santhoshkumar T., Velayutham K., Bagavan A., Kamaraj C., Elango G., Iyappan M., Siva C., Karthik L., Rao K.V.B. Acaricidal activity of synthesized titanium dioxide nanoparticles using *Calotropis gigantea* against *Rhipicephalus microplus* and *Haemaphysalis bispinosa*. *Asian Pac. J. Trop. Med.* 6 (2013) 682–688.
- [5] Velayutham K., Rahuman A.A., Rajakumar G., Santhoshkumar T., Marimuthu S., Jayaseelan C., Bagavan A., Kirthi A.V., Kamaraj C., Zahir A.A., Elango G. Evaluation of *Catharanthus roseus* leaf extract-mediated biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles against *Hippobosca maculata* and *Bovicola ovis*. *Parasitol Res.* 111 (2012) 2329–2337.
- [6] Santhoshkumar T., Rahuman A.A., Jayaseelan C., Rajakumar G., Marimuthu S., Kirthi A.V., Velayutham K., Thomas J., Venkatesan J., Kim S.K. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Psidium guajava* extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Asian Pac. J. Trop. Med.* 7 (2014) 968–976.
- [7] Narayanan K.B., Sakthivel N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 156 (2010) 1–13.
- [8] Fang W., Xing M., Zhang J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 32 (2017) 21–39.

Adam SARNECKI*

BADANIA PROCESU AKTYWACJI KOBALTOWYCH KATALIZATORÓW SYNTEZY AMONIAKU OSADZONYCH NA MIESZANYM TLENKU MAGNEZOWO- -LANTANOWYM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Proces syntezy amoniaku jest jednym z najbardziej istotnych procesów przemysłowych dla ludzkości. Szacuje się, że ok. 1/3 ludności świata korzysta z żywności, do produkcji której zostały użyte nawozy azotowe, zawierające amoniak z reakcji wodoru i azotu.

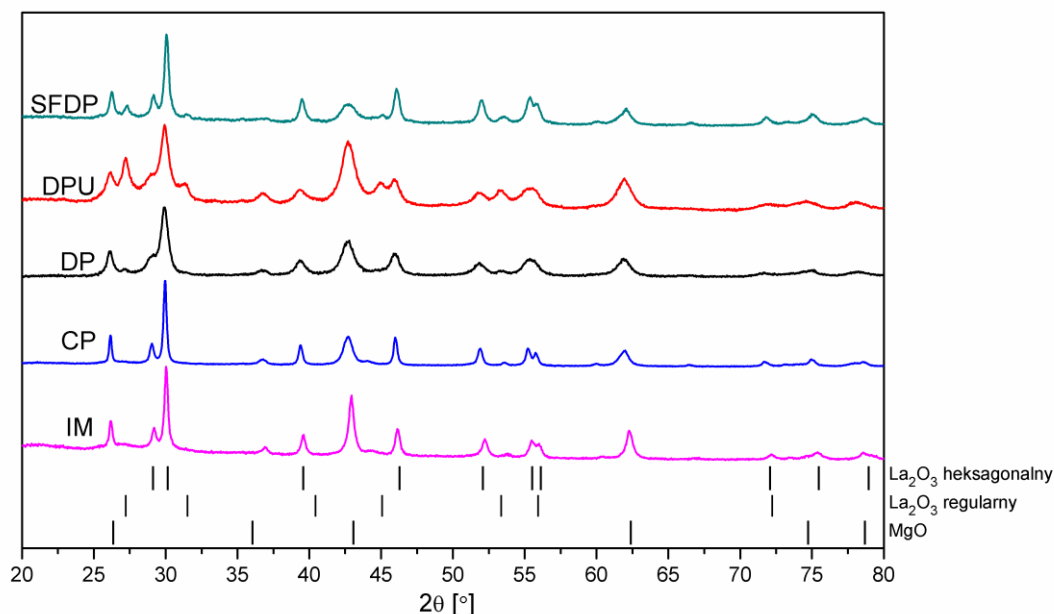
Opracowanie wydajnego i niedrogiego katalizatora do syntezy amoniaku wciąż pozostaje wyzwaniem dla naukowców. Trwają intensywne prace nad zastąpieniem konwencjonalnego katalizatora żelazowego przez katalizatory zawierające kobalt. Dużą rolę odgrywają układy nośnikowe, w których metaliczny kobalt stanowi fazę aktywną [1–4].

Rodzaj zastosowanego nośnika ma kluczowy wpływ na działanie katalizatorów nośnikowych. W sytuacji, gdy nośnik ma silny elektrodonorowy charakter, przewiduje się jego dużą aktywność w procesie syntezy amoniaku [5]. Nośnikami o taki właśnie charakterze są warstwowe tlenki pochodzenia hydrotalkitowego, zawierające Mg i La, które wykazują m.in. wysoko rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz silny elektrodonorowy charakter [6–7].

Charakterystyka prekursora katalizatora może być wykonana m.in. za pomocą technik dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Tak pierwsza metoda pozwala wyznaczyć obecność różnych faz krystalicznych w badanym materiale, a za pomocą dopasowania Rietvelda oszacować skład fazowy. Badanie XPS pozwala na wyznaczanie obecności różnych pierwiastków na powierzchni i określenie ich formy chemicznej oraz oszacowanie powierzchniowego składu pierwiastkowego. Dzięki wyposażeniu dyfraktometru rentgenowskiego w komorę reakcyjną oraz układ do kontroli przepływu gazów możliwe jest poznanie struktury krystalicznej katalizatora podczas jego pracy w warunkach zbliżonych do tych panujących w instalacjach przemysłowych. Z kolei obecność komory reakcyjnej w układzie do badań XPS pozwala zbadać skład powierzchni katalizatora w jego aktywnej formie, bez wychodzenia z warunków próżniowych.

Prezentujemy wyniki badań procesu aktywacji katalizatorów na nośniku Mg-La, różniących się metodą wprowadzania fazy aktywnej podczas preparacji. Wyniki analizy XRD próbek po redukcji przedstawiono na rys. 1.

* Adres do korespondencji: Adam Sarnecki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adam.sarnecki@zut.edu.pl



Rys. 1. Dyfraktogramy przedstawiające obecność faz krystalicznych w próbkach katalizatorów Co/Mg-La po redukcji

Badania XRD nie potwierdziły obecności kobaltu w badanych próbkach, jednak obecność kobaltu została potwierdzona w badaniach XPS. Zaobserwowano, że w największym stopniu redukcji uległa próbka przygotowana metodą impregnacji mokrej (IM). Testy aktywności katalitycznej wskazują na dużą aktywność katalizatora IM w procesie syntezy amoniaku.

LITERATURA

- [1] W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, L. Kępiński, Z. Kaszkur, K. Kielar, Z. Kowalczyk, *J. Catal.* 249 (2007) 24.
- [2] A. Sarnecki, P. Adamski, A. Albrecht, A. Komorowska, M. Nadziejko, D. Moszyński "XPS study of cobalt-ceria catalysts for ammonia synthesis – The reduction process", *Vacuum* (2018) 155, 434–438.
- [3] P. Adamski, D. Moszyński, A. Komorowska, M. Nadziejko, A. Sarnecki, A. Albrecht "Ammonolysis of Cobalt Molybdenum Oxides – In Situ XRD Study", *Inorganic Chemistry* (2018) 57, 9844–9850.
- [4] D. Moszyński, P. Adamski, M. Nadziejko, A. Komorowska, A. Sarnecki "Cobalt molybdenum nitrides co-promoted by chromium and potassium as catalysts for ammonia synthesis", *Chemical Papers* (2018) 72, 425–430.
- [5] K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.* 136 (1992) 126.
- [6] S. Podila, Y.A. Alhamed, A.A. Al-Zahrani, L.A. Petrov, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 15411.
- [7] S. Podila, H. Driss, S.F. Zaman, A.M. Ali, A.A. Al-Zahrani, M.A. Daous, L.A. Petrov, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 24213.

Paulina SIENKIEWICZ*, Manu JOSE, Sylwia MOZIA

WYTWARZANIE I CHARAKTERYSTYKA HYBRYDOWYCH NANOKOMPOZYTÓW $\text{Ag}_2\text{O-Mg(OH)}_2$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Obecność mikroorganizmów, w szczególności chorobotwórczych, w wodzie jest jednym z czynników limitujących jej przydatność do spożycia. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) ponad 80% przypadków zachorowań spowodowanych jest konsumpcją wody o złej jakości mikrobiologicznej [1]. Stąd konieczne jest rozwijanie nowych technologii mających na celu poprawę jakości wody pitnej. W ostatnich latach, dzięki rozwojowi nanotechnologii, obiecującym sposobem na walkę z zanieczyszczeniem mikrobiologicznym wód stało się zastosowanie nanomateriałów. Opracowanie tanich i stabilnych nanomateriałów o wysokiej hydrofilowości, istotnej w kontekście ich powinowactwa do drobnoustrojów oraz niskiej toksyczności, zapewniającej bezpieczeństwo ich stosowania [2], stwarza możliwość ich wykorzystania jako alternatywy dla powszechnie używanych środków bakteriobójczych. Wśród wielu różnych rodzajów nanomateriałów, na szczególną uwagę zasługują nanocząstki srebra, ze względu na ich właściwości biostatyczne wobec wielu gatunków bakterii i grzybów, w tym szczepów odpornych na antybiotyki [3, 4]. Stosunkowo tanim i skutecznym środkiem bakteriobójczym może być również tlenek magnezu (MgO) lub wodorotlenek magnezu Mg(OH)_2 . Brak szkodliwości dla środowiska i człowieka oraz ich duża dostępność w warunkach naturalnych, czyni je bardzo atrakcyjnymi materiałami [5]. Według Donga i in. [6,7] wodorotlenek magnezu (Mg(OH)_2) wykazuje właściwości bakteriostatyczne względem różnych grup mikroorganizmów, w tym bakterii *Escherichia coli*. Biorąc pod uwagę powyższe, w przedstawionej pracy zaproponowano metodę wytwarzania hybrydowych nanokompozytów $\text{Ag}_2\text{O-Mg(OH)}_2$ o właściwościach antybakteryjnych.

W pierwszym etapie przygotowano nanocząstki MgO metodą zol-żel, wykorzystując jako prekursor $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Otrzymany osad po wysuszeniu kalcynowano w temperaturze 450°C przez 2 h.

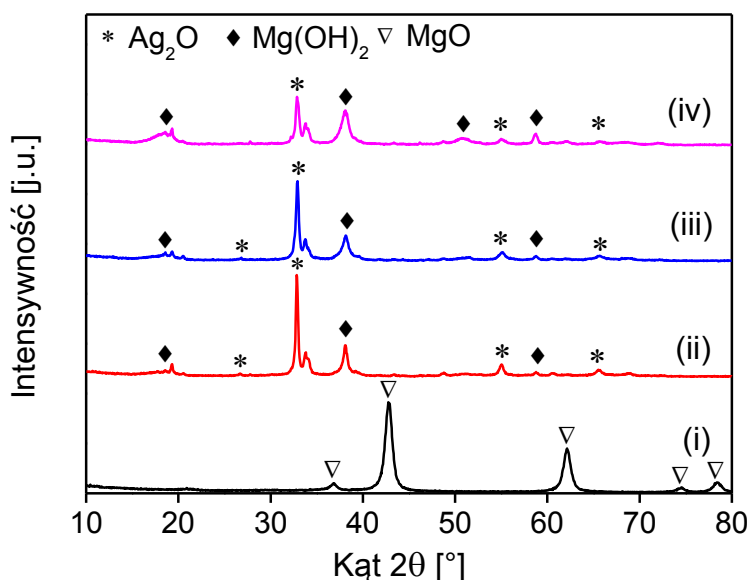
Do wytworzenia hybrydowych nanomateriałów $\text{Ag}_2\text{O-Mg(OH)}_2$ jako prekursor tlenku srebra(I) zastosowano AgNO_3 . W pierwszym etapie 0,5 g MgO wprowadzono do 50 cm^3 0,1 mol/dm³ AgNO_3 . Następnie do roztworu dodano NaOH lub NH_4OH w stosunku molowym NaOH : AgNO_3 lub NH_4OH : AgNO_3 równym 2, 3 lub 4 (tabela 1). Jako czynnik redukujący zastosowano formaldehyd w ilości $0,5\text{ cm}^3$.

*Adres do korespondencji: Paulina Sienkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: paulina.sienkiewicz@zut.edu.pl

Tabela 1. Skład mieszanin użytych do wytworzenia MgO modyfikowanego srebrem.

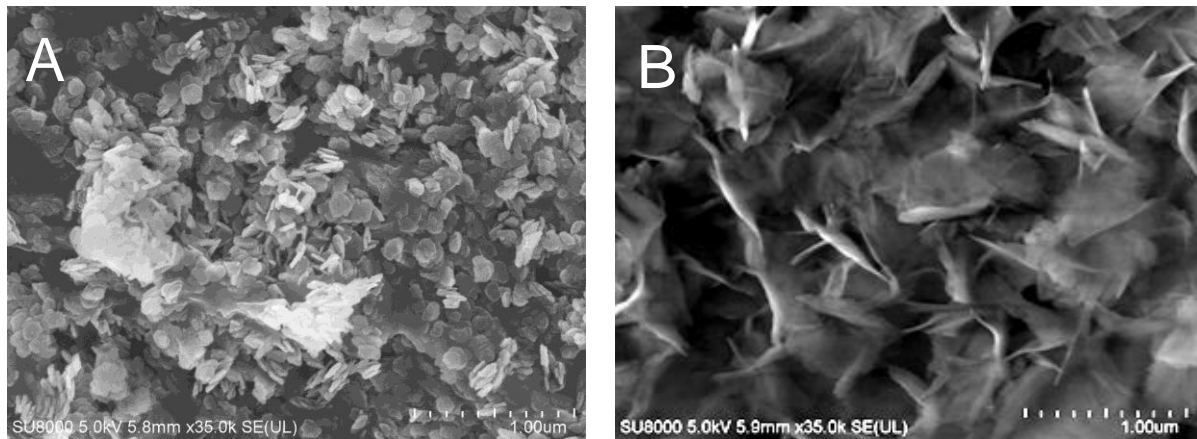
Nazwa próbki	Nanocząstki (A)	Modyfikator (B)	Czynnik alkali- lizujący (C)	Stosunek molowy C : B
MgO			-	-
$Ag_2O-Mg(OH)_2$			-	-
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NaOH)_2	MgO	$AgNO_3$	NaOH	2
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NaOH)_3			NaOH	3
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NaOH)_4			NaOH	4
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NH ₄ OH)_2			NH ₄ OH	2
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NH ₄ OH)_3			NH ₄ OH	3
$Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NH ₄ OH)_4			NH ₄ OH	4

Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazała (rys. 1), że materiał wyjściowy składał się tylko z fazy MgO krystalizującej w układzie regularnym (ICDD 04-002-2876). Zaobserwowano również, że dodatek modyfikatora w postaci $AgNO_3$ spowodował zanik refleksów charakterystycznych dla MgO oraz pojawienie się nowych refleksów odpowiadających tlenkowi srebra(I) oraz wodorotlenkowi magnezu, co potwierdza, że otrzymano hybrydowy materiał $Ag_2O-Mg(OH)_2$.



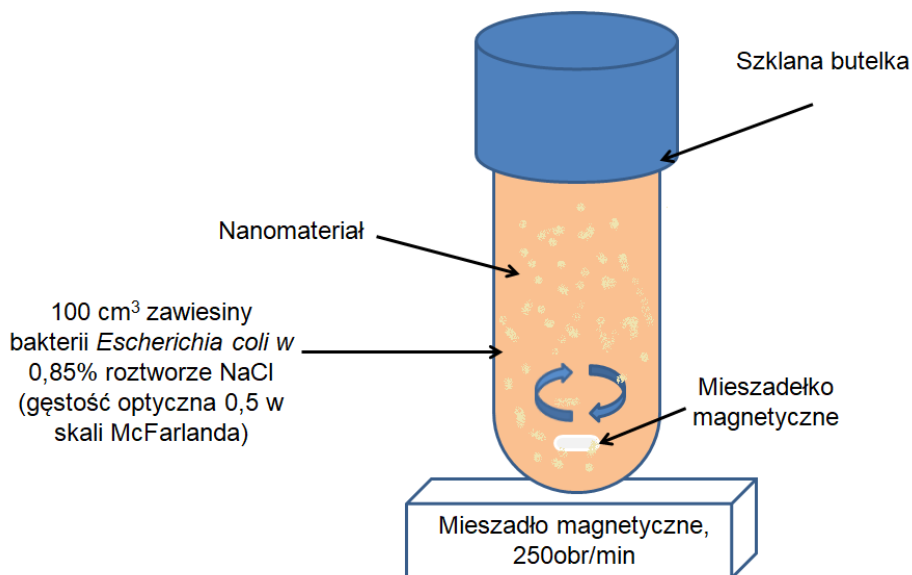
Rys. 1. Dyfraktogramy otrzymanych nanomateriałów: (i) MgO, (ii) $Ag_2O-Mg(OH)_2$, (iii) $Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NaOH)₂ oraz (iv) $Ag_2O-Mg(OH)_2$ (NH₄OH)₃

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia SEM wybranych nanomateriałów. Zaobserwowano, że nanocząstki MgO mają kształt dysków lub płatków o średnicy $0,13 \mu m \pm 0,02$. Natomiast materiał hybrydowy ma kształt cienkich płytek charakterystycznych dla nanometrycznego $Mg(OH)_2$ [7].



Rys. 2. Zdjęcia SEM nanopłatków MgO (A) oraz materiału hybrydowego Ag₂O–Mg(OH)₂ (B)

W celu określenia właściwości antybakteryjnych otrzymanych nanocząstek hybrydowych jako organizm modelowy zastosowano bakterie *Escherichia coli* szczep K12 (ATCC 29425, USA). Początkową ilość bakterii w medium doświadczalnym (NaCl, 0,85%) ustalono na poziomie 0,5 w skali McFarlanda. Następnie 100 cm³ zawiesiny bakterii umieszczono w szklanej butelce i inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C zapewniając ciągłe mieszanie z prędkością 200 obr/min. Schemat stanowiska doświadczalnego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3 Schemat stanowiska doświadczalnego

Po 24 h inkubacji określono liczbę kolonii *E. coli* stosując metodę rozcieńczeń dziesiętnych. Zaobserwowano, że otrzymane nanomateriały hybrydowe charakteryzowały się wyższym stopniem inaktywacji bakterii *E. coli* w stosunku do materiału wyjściowego (MgO).

LITERATURA

- [1] Kumar T.P., Mandlimath T.R., Sangeetha P., Sakthivel P., Revathi S.K., Kumar S.A., Sahoo S.K. Highly efficient performance of activated carbon impregnated with Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles as antimicrobial materials. *RSC Adv.* 5 (2015) 108034–108043.
- [2] Chang H.Y., Cang J., Roy P., Chang H.T., Huang Y.C., Huang C.C. Synthesis and Antimicrobial Activity of Gold/Silver–Tellurium Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 8305–8312.
- [3] Agarwal A., Weis T.L., Schurr M.J., Faith N.G., Czuprynski C.J., McAnulty J.F., Murphy C.J., Abbott N.L. Surfaces modified with nanometer-thick silver-impregnated polymeric films that kill bacteria but support growth of mammalian cells. *Biomaterials* 4 (2010) 680–690.
- [4] Cao H., Liu X., Meng F., Chu P.K. Biological actions of silver nanoparticles embedded in titanium controlled by micro-galvanic effects. *Biomaterials* 32 (2011) 693–705.
- [5] Pilarska A.A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T. Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO: A review. *Powder Technol.* 319 (2017) 373–407.
- [6] Dong C., He G., Li C., Zhao R., Han Y., Deng Y., Antifouling enhancement of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles. *J. Memb. Sci.* 387–388 (2012) 40–47.
- [7] Dong C., Cairney J., Sun Q., Lee Maddan Q., He G., Deng Y., Investigation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles as an antibacterial agent. *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 2101–2109.

Piotr STACIWA, Urszula NARKIEWICZ, Daniel SIBERA*

SFERY WĘGLOWE MODYFIKOWANE ETYLENODIAMINĄ DO ADSORPCJI CO₂

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

WPROWADZENIE

Aminy są szeroko stosowane w skali przemysłowej do absorpcji CO₂. Zaabsorbowany CO₂ reaguje z aminami dając w rezultacie karbaminiany i wodorowęglany. Proces ten charakteryzuje się dużą selektywnością w kierunku CO₂, jednakże efektem ubocznym jest korozja aparatury, także regeneracja złoża jest bardzo energochłonna [1, 2]. Z tego powodu trwają intensywne poszukiwania bardziej efektywnego sposobu wychwytywania CO₂. Jedną z możliwości jest zastosowanie stałych adsorbentów [3]. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne materiały węglowe są doskonałymi adsorbentami. Wykazują się one m.in. dużą wartością powierzchni właściwej oraz znaczną porowatością. Właściwości te zwiększają efektywność fizycznej adsorpcji gazów. Im większa wartość powierzchni właściwej materiału, tym większa powierzchnia styku z adsorbentem, natomiast obecność mikroporów warunkuje silniejsze oddziaływania van der Waalsa na cząsteczki adsorbentu [4]. Istotny wpływ na adsorpcję mają także właściwości chemiczne materiału. Poprzez wzbogacenie powierzchni materiału o odpowiednie grupy funkcyjne usprawnić można wartość adsorpcji gazów, jonów metali [5] oraz nadać materiałom właściwości antybakteryjne [6]. Zmodyfikowanie materiału węglowego za pomocą amin skutkuje zwiększeniem selektywności w stronę adsorpcji CO₂. Interesującą grupą materiałów węglowych są sfery. Ze względu na możliwość dopasowania ich rozmiaru, mają one liczne zastosowania m. in. w biomedycynie, procesach adsorpcyjnych, a także katalitycznych [7–9].

W pracy przeprowadzono modyfikację sfer węglowych za pomocą etylenodiaminy przy użyciu reaktora mikrofalowego. W celu zwiększenia powierzchni właściwej materiału przeprowadzono także aktywację chemiczną oraz fizyczną. Otrzymano materiały o dużej powierzchni właściwej, które z powodzeniem mogą być stosowane jako adsorbenty CO₂.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Źródłem atomów węgla była żywica rezorcynolowo – formaldehydowa przygotowana za pomocą zmodyfikowanej metody Stöbera. Aktywacja chemiczna została przeprowadzona poprzez wprowadzenie do układu jednowodnego szczawianu potasu, natomiast w celu wzbogacenia materiału w grupy aminowe do układu wkroplono etylenodiaminę. Reakcję

* Adres do korespondencji: Piotr Staciwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: piotr.staciwa@zut.edu.pl

przeprowadzono w reaktorze mikrofalowym w ciągu 15 minut. Na koniec materiał został skarbonizowany w 700°C w atmosferze argonu.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów

Próbka	S _{BET} [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Adsorpcja CO ₂ w 0°C
RF	444	0,25	3,25
RF + K ₂ C ₂ O ₄	645	0,43	3,67
RF + EDA	369	0,20	2,57
RF + K ₂ C ₂ O ₄ + EDA	1114	0,64	5,89

Tabela nr 1 prezentuje podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Zastosowanie szczawianu potasu poskutkowało znacznym zwiększeniem wartości powierzchni właściwej, porowatości i wartości adsorpcji CO₂ w 0°C w stosunku do próbki referencyjnej (RF). Modyfikacja samą etylenodiaminą spowodowała zmniejszenie powierzchni właściwej jak i całkowitej objętości porów. Natomiast próbka modyfikowana zarówno aktywatorem jak i etylenodiaminą wykazywała największe wartości adsorpcji CO₂. Aplikacja etylenodiaminy usprawniła proces aktywacji chemicznej.

W toku pracy otrzymano i scharakteryzowano porowate materiały węglowe wzbogacone o związki azotu. Jednoczesne zastosowanie etylenodiaminy i szczawianu potasu spowodowało znaczne zwiększenie powierzchni właściwej oraz wartości adsorpcji CO₂ w 0°C.

LITERATURA

- [1] Veawab A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Corrosion Behavior of Carbon Steel in the CO₂ Absorption Process Using Aqueous Amine Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (2002) 3917–3924.
- [2] Rochelle G.T., Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* 325 (2009) 1652–1654.
- [3] Samanta A., Zhao A., Shimizu G.K.H., Sarkar P., Gupta R. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463.
- [4] Presser V., McDonough J., Yeon S.H., Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066.
- [5] Zhang Y.J., Ou J.L., Duan Z.K., Xing Z.J., Wang Y. Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 481 (2015) 108–116.
- [6] Adolfsson K. H., Golda-Cepa M., Erdal N. B., Duch J., Kotarba A., Hakkarainen M. Importance of Surface Functionalities for Antibacterial Properties of Carbon Spheres. *Adv. Sustain. Syst.* (2019) 1800148-1800159.
- [7] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO₂ adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1849–1855.
- [8] Liu J., Wickramaratne N.P., Qiao S.Z., Jaroniec M. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres. *Nat. Mater.* 14 (2015) 763–774.
- [9] Li S., Pasc A., Fierro V., Celzard A. Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review. *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 12686–12713.

Kacper SZYMAŃSKI*, Karolina SZYMAŃSKA, Sylwia MOZIA

ULTRAFILTRACYJNE MEMBRANY Z POLIETEROSULFONU MODYFIKOWANE NANORURKAMI TYTANIANOWYMI

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

WSTĘP

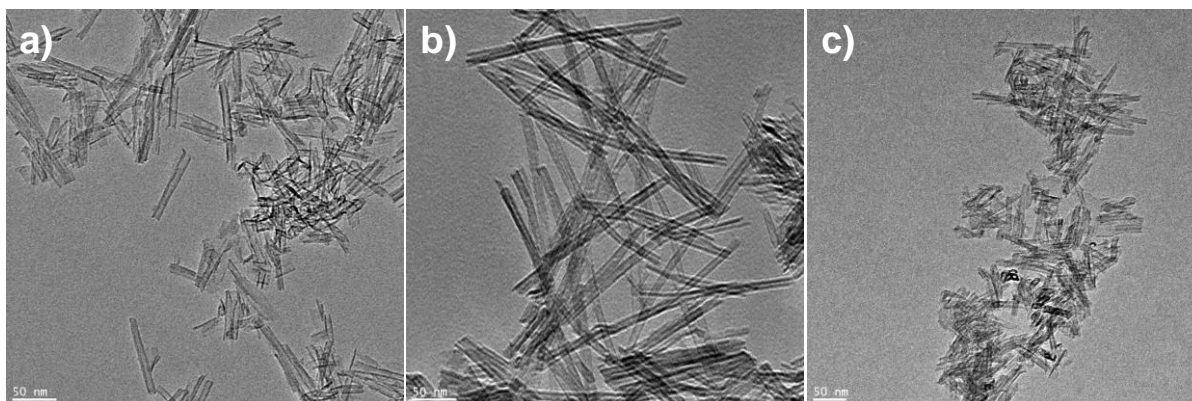
Normy prawne dotyczące jakości wody pitnej skłoniły naukowców do poszukiwania nowych, efektywnych metod uzdatniania wody. Procesy membranowe są jednym z rozwiązań, które znalazły zastosowanie w wielu zakładach uzdatniania wody jako alternatywna metoda dla tradycyjnych technologii oczyszczania wody, obejmujących rozbudowane ciągi technologiczne, często wymagające stosowania dużych ilości chemikaliów. Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie nanotechnologii oferują możliwości pokonania głównych problemów stojących przed technologiami membranowymi stosowanymi w oczyszczaniu wody i ścieków, w szczególności technikami ciśnieniowymi takimi jak mikro- i ultrafiltracja. Jednym z nich jest fouling, czyli blokowanie membran i związany z tym spadek wydajności w czasie. Ważnym kierunkiem badań mających na celu rozwiązanie problemu blokowania oraz poprawę właściwości transportowych membran jest ich modyfikacja poprzez wprowadzanie w strukturę różnego rodzaju nanocząstek. W ramach przedstawionej pracy zaproponowano zastosowanie nanorurek tytanianowych (TNT) jako modyfikatora podczas wytwarzania membran z polieterosulfonu (PES) w celu opracowania nowych, wysoce przepuszczalnych ultrafiltracyjnych membran polimerowych o podwyższonej odporności na blokowanie.

MATERIAŁY I METODYKA

W badaniach zastosowano nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną [1] z dwóch różnych prekursorów: (i) TiO_2 P25 (Evonik, Niemcy) oraz (ii) TiO_2 w postaci anatazu (Sigma-Aldrich, USA), a także komercyjne TNT XFJ46 (Jiangsu XFNANO Materials Tech Co.,Ltd, Chiny). W dalszej części pracy ww. rodzaje nanorurek nazwano, odpowiednio, P25/TNT, Anataz/TNT, XFJ/TNT. Membrany wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) z polieterosulfonu (15%mas). Jako rozpuszczalnik polimeru zastosowano *N,N*-dimetyloformamid (DMF), a jako nierozpuszczalnik wodę o przewodności 0,066 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dodatek nanomateriału wynosił 1%mas w stosunku do masy polimeru.

*Adres do korespondencji: Kacper Szymański, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kacper.szymanski@zut.edu.pl.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



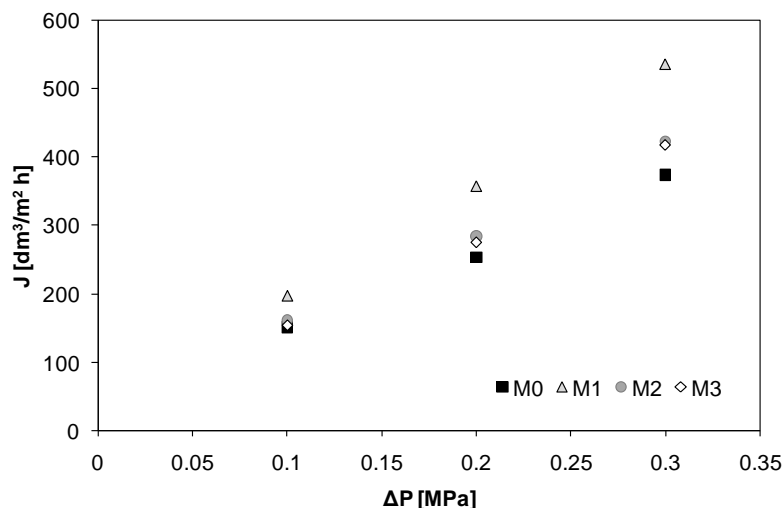
Rys. 1. Zdjęcia nanorurek tytanianowych: a) P25/TNT, b) Anataz/TNT, c) XFJ/TNT użytych do modyfikacji membran, wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM)

Morfologię nanorurek tytanianowych zbadano używając transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) (rys. 1). Zaobserwowano podłużne nanorurki o otwartych końcach. Najdłuższe były nanorurki Anataz/TNT (rys. 1b) o długości od ok. 100 do 200 nm. Długość P25/TNT mieściła się w zakresie od ok. 50 do 150 nm (rys. 1a), natomiast najkrótszą długością charakteryzowały się XFJ/TNT (30-80 nm, rys. 1c). Nanorurki Anataz/TNT wykazywały również największą średnicę – ok. 15 nm, z kolei pozostałe dwa rodzaje TNT miały zbliżoną średnicę równą ok. 10 nm.

W celu określenia właściwości transportowych otrzymanych membran zbadano maksymalny strumień permeatu (J_{\max}) przy ciśnieniu transmembranowym (ΔP) 0,1; 0,2 i 0,3 MPa (rys. 2). W przypadku membrany M1 zawierającej nanorurki tytanianowe P25/TNT maksymalny strumień permeatu zmierzony dla $\Delta P=0,3$ MPa osiągnął najwyższą wartość wynoszącą $536 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$. Dla pozostałych membran modyfikowanych zanotowane wartości J_{\max} były niższe o ponad $100 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ i wykazywały zbliżone wartości: $422 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ (M2) oraz $417 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ (M3) (tab. 1). Najniższy J_{\max} spośród wytworzonych membran osiągnęła membrana niemodyfikowana M0 ($374 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) (tab. 1).

Tabela 1. Zestawienie maksymalnych strumieni permeatu zmierzonych dla otrzymanych membran

Rodzaj TNT	–	P25/TNT	Anataz/TNT	XFJ/TNT
Membrana	M0 (niemodyfikowana)	M1	M2	M3
Maksymalny strumień permeatu [$\text{dm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$] dla 0,3 MPa	374	536	422	417



Rys. 2. Zależność maksymalnego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego dla membran: niemodyfikowanej (M0) oraz modyfikowanych M1, M2 i M3

Wprowadzenie TNT w strukturę membrany PES przyczyniło się do zwiększenia jej przepuszczalności w stosunku do wody. Odnotowano liniowy wzrost maksymalnego strumienia permeatu wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego. Poprawę właściwości transportowych membran opisuje zależność: $M0 < M3 \approx M2 < M1$ (rys. 2). Ponadto oceniono właściwości separacyjne membran wobec dekstranów o masach cząsteczkowych 70 kDa oraz 110 kDa. Nie zaobserwowano istotnych różnic w stopniu retencji tych związków modelowych dla badanych membran.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek TNT ma wpływ na właściwości transportowe membran z polietersulfonu. Dodatek nanomateriału w ilości 1% mas przyczynił się do poprawy właściwości transportowych o 11% i 10% w przypadku membran M2 i M3, z dodatkiem odpowiednio nanorurek Anataz/TNT i XFJ/TNT. Najwyższe strumienie permeatu, o 30% wyższe w porównaniu do membrany niemodyfikowanej M0, odnotowano w przypadku membran z dodatkiem P25/TNT.

PODZIĘKOWANIE

Badania zostały wykonane w ramach grantu Nr 2016/21/B/ST8/00317 (2017-2020) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- [1] Mozia S., Jose M., Sienkiewicz P., Szymański K., Darowna D., Zgrzebnicki M., Markowska-Szczupak A. Polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with hybrid Ag/titanate nanotubes: physicochemical characteristics, antimicrobial properties, and fouling resistance. *Desalin. Water Treat.* 128 (2018) 106–118.

ZIMNA PLAZMA ATMOSFERYCZNA W WALCE Z CHOROBAŹIEMNIAKA

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

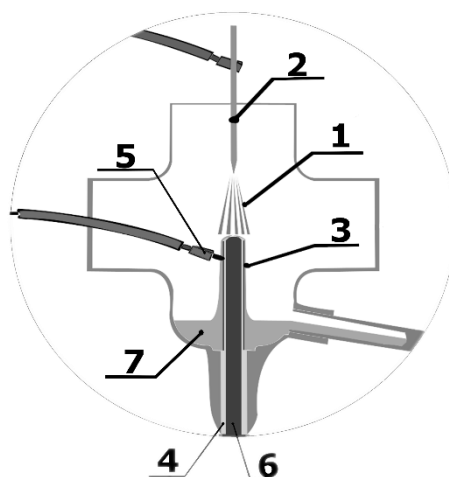
Wzrastająca populacja ludności na Ziemi, zmniejszanie powierzchni terenów uprawnych, zmieniający się klimat oraz wzrastająca lekooporność patogenów roślinnych, przyczyniają się do wzmożonych badań nad zwalczaniem patogenów roślin uprawnych, wspierając tym samym ich wzrost, rozwój, obniżając koszty magazynowania czy spożycia.

Bakterie pektynolityczne z rodzajów *Pectobacterium* i *Dickeya* zaliczane są do patogenów roślinnych odpowiadających za takie choroby ziemniaka jak czarna nóżka lub mokra zgnilizna. Wzrost przypadków występowania czarnej nóżki wśród upraw ziemniaka związany jest z wystąpieniem wilgotnego lata, gdzie na glebach ciężkich i nieprzepuszczalnych uzyskujemy dogodne warunki rozwojowe patogenów roślinnych. Rośliny porażone bakteriami pektynolitycznymi żółkną, przybierają mniejszą biomasę, a same liście zaczynają się zwijać. Charakterystycznym symptomem wystąpienia czarnej nóżki jest przybranie brunatnej barwy przez podstawy łodygi ziemniaka. Następujące w efekcie procesy gnilne przyczyniają się do znacznych strat plonów ziemniaka. Z drugiej strony mokra zgnilizna najczęściej obserwowana jest w trakcie magazynowania i przechowywania bulw ziemniaka. Tkanki porażonych bulw zmieniają barwę w kierunku kolorów brunatnych, natomiast sama bulwa przeistacza się w półpłynną masę. Procesowi degradacji bulw towarzyszy wydobywanie się zapachu zgnilizny. Wykorzystywane strategie ochronne ziemniaka polegają na wczesnym wykrywaniu bakterii, eliminacji zainfekowanego materiału nasiennego bądź dezynfekcji wszelkich obiektów mogących mieć kontakt z rośliną w trakcie uprawy [1]. Podjęto próby mające na celu poszerzenie wachlarza środków wspomagających walkę z bakteriami pektynolitycznymi, umożliwiając tym samym zatrzymanie wielomilionowych strat ekonomicznych ponoszonych przez producentów ziemniaka.

W tym celu przeprowadzono syntezę nanocząstek srebra (silver nanoparticles, Ag NPs) stabilizowanych pektynami lub laurylosiarczanem sodu. Do syntezy wykorzystano układ reakcyjno-wyładowczy generujący stałoprądowe wyładowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (direct-current atmospheric pressure glow discharge, dc-APGD) [2]. Roztwór prekursora nanocząstek srebra zmieszany z pektynami lub laurylosiarczanem sodu przepływając w sposób ciągły przez reaktor, pełnił rolę ciekłej anody w procesie generacji plazmy (flowing liquid anode, FLA). Zaproponowany układ reakcyjno-wyładowczy stanowi nowatorskie podejście do syntezy nanocząstek. Możliwość prowadzenia syntezy w trybie stałego przepływu roztworu prekursora nanocząstek, a także brak konieczności stosowania chemicznych środków redukujących stanowi o głównych zaletach technologii zimnej plazmy atmosferycznej. Wykorzystanie pektyn oraz laurylosiarczanu sodu do stabilizacji syntezowa-

*Adres do korespondencji: Dominik Terefinko, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, ul. Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw, Polska, e-mail: dominik.terefinko@pwr.edu.pl

nych nanocząstek korzystnie wpływa na zwiększenie biokompatybilności uzyskiwanych Ag NPs oraz możliwe wdrożenie do procesów przemysłowych. Z przeprowadzonych analiz spektroskopii UV-Vis, mikroskopii elektronowej TEM oraz dyfrakcji rentgenowskiej XRD stwierdzono uzyskanie dwóch morfologii Ag NPs. W pierwszym przypadku syntezowano Ag NPs o morfologii sferycznej o średnicy wynoszącej $(9,33 \pm 3,37)$ nm. W drugim przypadku uzyskano krystality Ag NPs w układzie sześciennym o rozmiarze $(28,3 \pm 11,7)$ nm. Stabilizowane nanostruktury srebra zostały przebadane pod względem właściwości antybakteryjnych względem szczepów bakterii *Dickeya* i *Pectobacterium*. Z uzyskanych wyników stwierdzono, zarówno nanocząstki srebra stabilizowane pektynami oraz laurylosiarczanem sodu wykazują aktywność bakteriobójczą względem badanych szczepów bakterii *Dickeya* i *Pectobacterium*. Potwierdzono tym samym możliwość wykorzystania źródła zimnej plazmy atmosferycznej w zwalczaniu patogenów roślinnych oraz syntezy nanostruktur metali szlachetnych w procesie przyjaznym dla środowiska [3].



Rys. 1. Układ reakcyjno-wyładowczy, operujący w trybie stałego przepływu roztworu prekursora nanocząstek srebra, pełniące rolę ciekłej anody. 1 – wyładowania jarzeniowe, 2 – wolframowa katoda, 3 – rurka grafitowa, 4 – kwarcowa kapilara, 5 – platynowy drut, 6 – cieklą anoda, 7 – zawieszina stabilizowanych Ag NPs

LITERATURA

- [1] Nasser W., Dorel C., Wawrzyniak J., Gijsegem F. V., Groleau M.-C., Deziel E., Reverchon S. Vfm a new quorum sensing system controls the virulence of *Dickeya dadantii*. *Environmental Microbiology* 15 (2013) 865–880.
- [2] Dzimitrowicz A., Jamroz P., Nyk M., Pohl P. Production of gold nanoparticles using atmospheric pressure glow microdischarge generated in contact with a flowing liquid cathode. A design of experiments study. *RCS Adv.* 5 (2015) 90534–90541.
- [3] Dzimitrowicz A., Motyka A., Jamroz P., Lojkowska E., Babinska W., Terefinko D., Pohl P., Sledz W. Application of Silver Nanostructures Synthesized by Cold Atmospheric Pressure Plasma for Inactivation of Bacterial Phytopathogens from the Genera *Dickeya* and *Pectobacterium*. *Materials* 11 (2018) 1–16.

Patrycja WILCZEWSKA^{*1}, Aleksandra BIELICKA-GIEŁDOŃ¹,
Karol SZCZODROWSKI², Ewa Maria SIEDLECKA¹

OTRZYMYWANIE JODKÓW BIZMUTYLU METODĄ SOLWOTERMALNĄ W ZALEŻNOŚCI OD ZASTOSOWANEGO pH

¹Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska

²Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Instytut Fizyki Doświadczalnej

Jodki bizmutyłu to grupa półprzewodników obejmująca prócz BiOI również takie fotokatalizatory ubogie w jod jak Bi₄O₅I₂, Bi₇O₉I₃ oraz Bi₅O₇I. Skład i struktura jodków wpływa między innymi na ich właściwości optyczne oraz utleniające, które są istotne w fotodegradacji mikrozanieczyszczeń. W skład pasma walencyjnego wchodzi orbitale I 5p oraz O 2p, natomiast pasmo przewodzenia jest zbudowane z orbitali Bi 6p [1]. Ubytki jodu w strukturze fotokatalizatorów skutkują zmianą położenia pasma walencyjnego, a co za tym idzie zmianą wartości przerwy wzbronionej (E_g). Obniżony stosunek Bi:I lub O:I powoduje, że wartości E_g Bi₄O₅I₂, Bi₇O₉I₃ oraz Bi₅O₇I wynoszą kolejno 2,39 eV; 2,14 eV; oraz 2.85 eV i są wyższe niż E_g BiOI (1,83 eV) [2]. Otrzymywanie pożądanego jodku bizmutyłu można uzyskać sterując takimi parametrami syntezy solwotermalnej jak: temperatura i długość reakcji, środowisko lub pH [1,3].

Celem pracy było ustalenie wpływu pH na otrzymywanie i właściwości fotokatalityczne jodków bizmutyłu, gdy syntezę prowadzono metodą solwotermalną w środowisku 0,1M mannitolu.

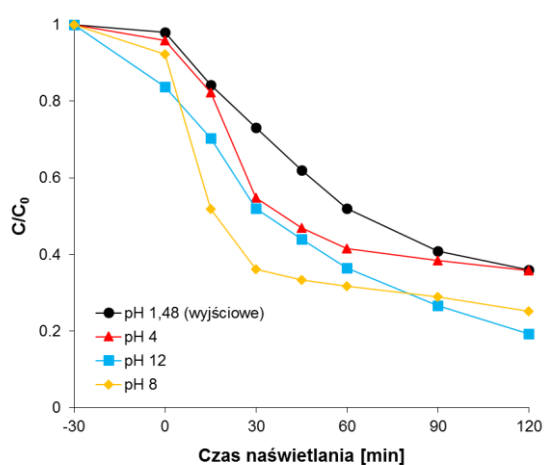
SYNTEZA JODKÓW BIZMUTYLU

Jodki bizmutyłu zostały otrzymane metodą solwotermalną w środowisku 0.1M mannitolu i w pH o wartości 1,48 (pH wyjściowe) oraz pH 4, 8, 12. W pierwszej zlewce zawierającej 20 ml 0.1 M mannitolu zawieszono 2 mmole Bi(NO₃)₃·5H₂O za pomocą łaźni ultradźwiękowej. Następnie w kolejnych 20 ml 0.1M mannitolu rozpuszczono 2 mmole KI. Roztwór z prekursorem jodków został powoli, kroplami, dodany do zawiesiny z azotanem bizmutu, który w tym czasie był energicznie mieszany na mieszadle magnetycznym. Po dodaniu roztworu jodków, ustalono pH za pomocą 1M KOH i pozostawiono mieszaninę na mieszadle magnetycznym na 30 minut. Następnie całość przeniesiono do 50 ml reaktora teflonowego. Naczynie teflonowe zostało umieszczone w obudowie ze stali nierdzewnej oraz szczelnie zamknięte. Reakcja solwotermalna trwała 16 godz. i była prowadzona w temperaturze 160°C. Po samoistnym ostudzeniu reaktora, uzyskany osad został przemyty kilkukrotnie bezwodnym alkoholem etylenowym oraz wodą dejonizowaną. Otrzymane fotokatalizatory suszono w 80°C przez całą noc.

*Adres do korespondencji: Patrycja Wilczewska, Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska, e-mail: p.wilczewska@gmail.com

AKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNA

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych fotokatalizatorów została oceniana na podstawie skuteczności usuwania 5-fluorouracylu (5-FU), który jest trudno biodegradowalnym lekiem przeciwnowotworowym. Stężenie fotokatalizatorów wynosiło 0.2 gL^{-1} , natomiast stężenie 5-FU było 15 mgL^{-1} . Całość procesu trwała 150 minut i obejmowała 30 minut adsorpcji w ciemności w celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej na powierzchni fotokatalizatorów oraz 120 minut naświetlania. Źródłem promieniowania była 150 W średnociśnieniowa lampa rtęciowa firmy Heraeus. Próbkę były pobierane w ustalonych interwałach czasowych, fotokatalizator oddzielano za pomocą $0,22 \mu\text{m}$ filtra strzykawkowego. Stężenie 5-fluorouracylu podczas procesu naświetlania analizowano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej.



Rys. 1. Rozkład fotokatalityczny 5-fluorouracylu w obecności zsyntezowanych fotokatalizatorów

Rysunek 1 przedstawia krzywe szybkości usuwania 5-fluorouracylu w obecności jodków bizmutylu. Otrzymane fotokatalizatory charakteryzują się różną efektywnością usuwania 5-FU. Wyraźnie widać, iż jodek otrzymany w pH 8 ma najwyższą aktywność fotokatalityczną.

Jednym z najważniejszych etapów badania jest określenie warunków syntezy, umożliwiając tym wybór optymalnych parametrów i uzyskanie fotokatalizatorów o najwyższej aktywności fotokatalitycznej.

LITERATURA

- [1] Lee W.W., Lu C-S., Chuang C-W., Chen Y-J., Fu J-Y., Siao C-W., Chen C-C., Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity and degradation mechanisms, *RSC Adv.* 5 (2015) 23450–23464.
- [2] Xiao X., Zhang W-D., Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano-architecture: facile synthesis, growth mechanism and high visible light photocatalytic performance, *RSC Adv.* 6 (2011) 1099–1105.
- [3] Li G., Qin F., Wang R., Xiao S., Sun H., Chen R., BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures: Mannitol-mediated microwave synthesis, visible light photocatalytic performance and Cr (VI) removal capacity, *J. Colloid Interface Sci.* 409 (2013) 43–51.

Michał ZGRZEBNICKI*, Rafał J. WRÓBEL

OTRZYMYWANIE WĘGLI AKTYWNYCH I ICH CHARAKTERYSTYKA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Węgiel aktywny jest materiałem o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, która przekłada się na dużą wartość powierzchni właściwej [1]. W efekcie materiał ten posiada znaczące zdolności sorpcyjne, dzięki czemu może być stosowany w adsorpcji zanieczyszczeń gazowych, takich jak na przykład odory i CO₂ (dwutlenek węgla jest zaliczany do gazów cieplarnianych i prowadzone są prace nad sposobami redukcji jego emisji do atmosfery). Ponadto, dzięki stosunkowo wysokiej stabilności chemicznej i termicznej, węgiel aktywny może być stosowany jako nośnik katalizatorów [2]. Dodatkowym atutem jest łatwa możliwość odzyskania osadzonego metalu poprzez wypalenie węglowej matrycy. Otrzymywanie tego materiału opiera się na dwóch kluczowych etapach i są nimi karbonizacja wyjściowego materiału w temperaturze 500°–700°C w atmosferze inerty oraz aktywacja (chemiczna, fizyczna lub mieszana) w temperaturze >600°C. Do wykorzystywanych surowców zalicza się wiele węglowych substancji, między innymi węgiel kamienny [3], drewno [4], melasę [5], polimery [6] ale i również bardziej wyszukane źródła jak odpadowy cukier z popularnych napojów [7]. Dobór surowca rzutuje na ostateczne właściwości węgla aktywnego, chociażby ze względu na ilość zawartych nieorganicznych zanieczyszczeń w materiale wyjściowym [8]. Jednakże to proces aktywacji ma największy wpływ na wytwarzanie porów i zwiększenie zdolności sorpcyjnych otrzymanego materiału.

Aktywacja chemiczna z wykorzystaniem wodorotlenku potasu jest znana jako najwydajniejszy sposób rozwijania struktury porowatej materiałów węglowych [9]. Przeprowadza się ją w następujących etapach: zmieszanie roztworu KOH z karbonizatem, odparowanie rozpuszczalnika oraz wygrzanie w piecu w zadanej temperaturze. Podczas ogrzewania i schładzania musi zostać zapewniona atmosfera inerty, aby zapobiec całkowitemu spalaniu materiału w tlenie z powietrza. Na samym końcu węgiel aktywny zostaje przemyty kwasem chlorowodorowym, w celu usunięcia pozostałych po aktywacji związków potasu. W ten właśnie sposób otrzymane zostało 6 węgli aktywnych, przy czym poddano analizie wpływ temperatury oraz ilości czynnika aktywującego. Mianowicie aktywację prowadzono w temperaturze 700°C i 800°C oraz stosowano stosunek potasu (przeliczonego na KOH) do węgla (K:C), który zmieniany był od 1 do 3. Czas aktywacji wynosił 2 godziny. Otrzymane materiały nazwano w analogiczny sposób, na przykład B_700_1 oznacza drewno buk, temperaturę 700°C i K:C = 1.

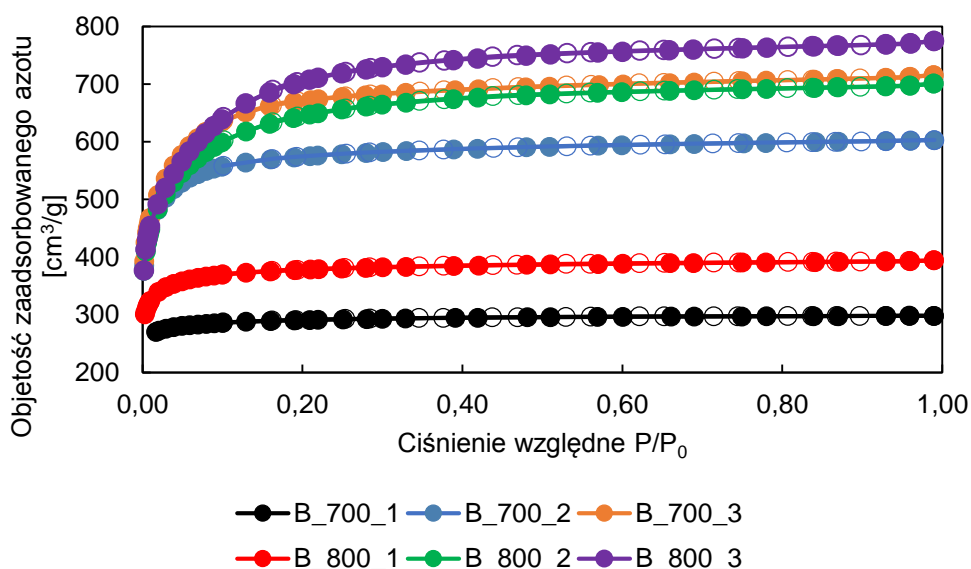
Pojemność sorpcyjną otrzymanych sorbentów względem CO₂ badano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz wyznaczono izotermę adsorpcji/desorpcji azotu w -196°C

*Adres do korespondencji: Michał Zgrzebnicki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: michal.zgrzebnicki@zut.edu.pl

do określenia właściwości strukturalnych. Pomiar sorpcji dwutlenku węgla przeprowadzono poprzez ogrzewanie badanej próbki do 250°C i schładzanie do 30°C w atmosferze adsorbentu. Obliczone zdolności sorpcyjne zostały przedstawione w tab. 1. Z kolei izotermy uzyskane na drodze fizysorpcji N₂ w temperaturze ciekłego azotu, zostały przedstawione na rys. 1.

Tabela 1. Zdolność sorpcyjna otrzymanych materiałów zmierzona z wykorzystaniem termogravimetru w 30°C przy ciśnieniu 1 bar

Próbka	Sorpcja w 30 °C [mmol/g]
B_wyjściowy	1,26
B_700_1	3,43
B_700_2	3,11
B_700_3	2,64
B_800_1	3,03
B_800_2	2,28
B_800_3	2,05



Rys. 1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w -196°C. Izotermy adsorpcji oraz desorpcji przedstawione odpowiednio przez krzywe z pełnymi oraz pustymi punktami

Największą wartość sorpcji CO₂ uzyskały próbki B_700_1, B_700_2 oraz B_800_1. Tak wysokie wartości zostały zapewnione przez mikropory [10], których obecność została potwierdzona dzięki analizie z wykorzystaniem aparatu wolumetrycznego.

Zgodnie z zasadami przyjętymi przez IUPAC [11], na podstawie kształtu uzyskanych izoterm można domniemywać struktury badanych materiałów. Stąd izotermy materiałów - B_700_1 oraz B_800_1 są typu Ia, co świadczy o niemalże całkowitej mikroporowatej strukturze, przy czym szerokości porów nie przekraczają 1 nm. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w stosunkowo szybkim osiągnięciu maksymalnej adsorpcji azotu (niski zakresy P/P₀). Z kolei reszcie izoterm, poza izotermą B_700_2, przypisany został typ Ib, który odpowiada

materiałom z dominującą ilością mikroporów, ale posiadającym w swojej strukturze wąskie mezopory (<2,5 nm szerokości). Izoterma B_700_2 wykazuje typ pośredni pomiędzy Ia i Ib.

Podsumowując, aktywacja drewna buku z wykorzystaniem KOH prowadzi do wytworzenia mikroporowatych materiałów. Największy wzrost zdolności sorpcyjnej (30°C, 1 bar), tj. o 172% względem wyjściowego karbonizatu, zmierzono dla próbki aktywowanej w 700°C i stosunku K : C=1.

LITERATURA

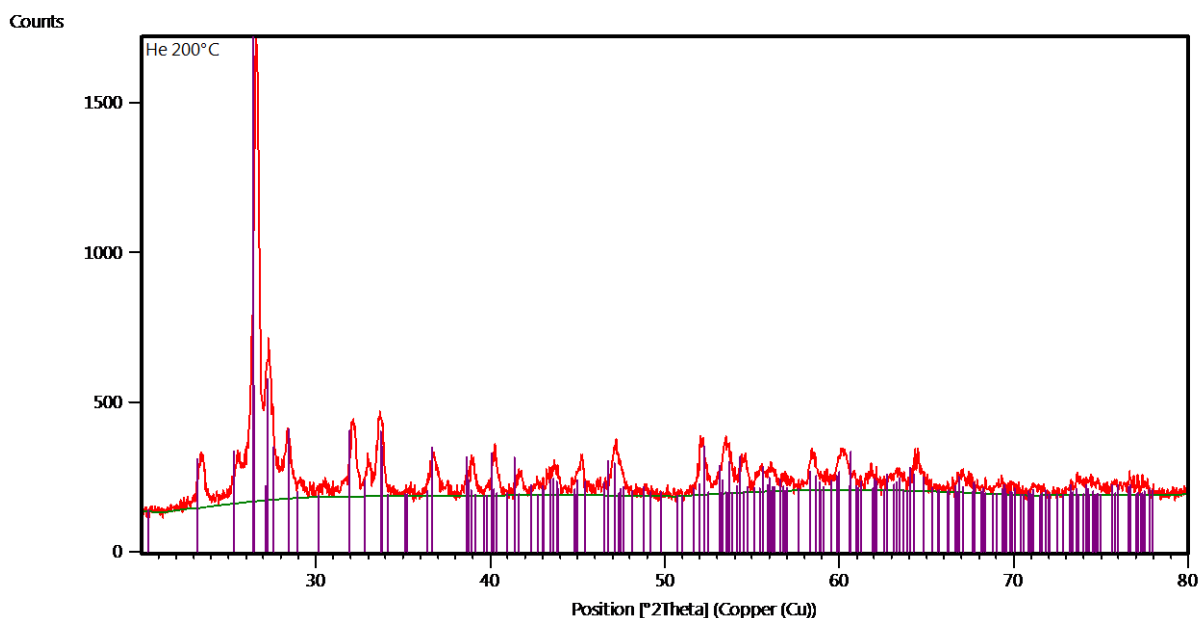
- [1] Bansal R.C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, New York, 2005.
- [2] Figueiredo J.L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 9351–9364.
- [3] Teng H, Yeh T.S., Hsu L.Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon* 36 (1998) 1387–1395.
- [4] Danish M., Ahmad T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 87 (2018) 1–21.
- [5] Młodzik J., Sreńscek-Nazzal J., Narkiewicz U., Morawski A.W., Wróbel R.J., Michalkiewicz B. Activated carbons from molasses as CO₂ sorbents. *Acta Phys. Pol. A*. 129 (2016) 402–404.
- [6] Mitra S. U.S. Patent No. 9938152, Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2016.
- [7] Boyjoo Y., Cheng Y., Zhong H., Tian H., Pan J., Pareek V.K., Jiang S.P., Lamonier J.F., Jaroniec M., Liu J. From waste Coca Cola® to activated carbons with impressive capabilities for CO₂ adsorption and supercapacitors. *Carbon* 116 (2017) 490–499.
- [8] Gęsikiewicz-Puchalska A., Zgrzebnicki M., Michalkiewicz B., Narkiewicz U., Morawski A.W., Wróbel R.J. Improvement of CO₂ uptake of activated carbons by treatment with mineral acids. *Chem. Eng. J.* 309 (2017) 159–171.
- [9] Ludwinowicz J., Jaroniec M. Effect of activating agents on the development of microporosity in polymeric-based carbon for CO₂ adsorption. *Carbon* 94 (2015) 673–679.
- [10] Presser V., McDonough J., Yeon S.H., Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066.
- [11] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.

Plakaty

OTRZYMYWANIE AZOTKÓW KOBALTU I MOLIBDENU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

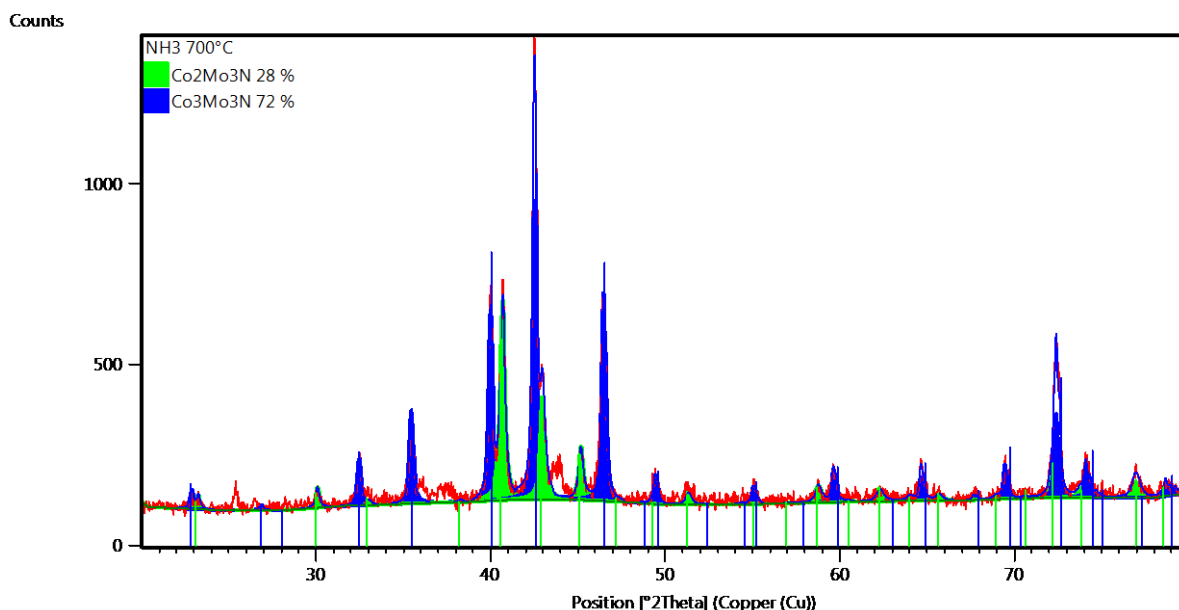
Bimetaliczne azotki kobaltu i molibdenu (CoMoN) otrzymuje się najczęściej poprzez strącenie molibdenianu(VI) kobaltu(II) CoMoO_4 , a następnie jego redukcję w atmosferze amoniaku w 700°C [1]. CoMoN można również uzyskać poprzez redukcję tlenku MoO_3 w amoniaku z utworzeniem Mo_2N , a następnie jego impregnację $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i ponowną redukcję w amoniaku [2]. Alternatywnymi metodami otrzymywania CoMoN są reakcje w atmosferze H_2 i N_2 : redukcja tlenkowego prekursora CoMoO_4 [3, 4] oraz reakcja mieszaniny proszków metalicznego kobaltu i metalicznego molibdenu [5]. CoMoN można otrzymać poprzez rozkład termiczny mieszaniny $(\text{HMT})_2(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, gdzie HMT to molibdenian heksametylenotetraminy [6, 7] w argonie. HMT spełnia rolę zarówno reduktora, jak i jest źródłem azotu. Na powyższy proces znacząco wpływa struktura prekursora oraz warunki rozkładu HMT [8]. CoMoN można otrzymać poprzez wygrzewanie w 1000°C CoMoO_4 z mocznikiem w stosunku molowym 1:2 [9] oraz reakcją chlorku kobaltu(II) z metalicznym molibdenem przy udziale azydki sodowej w 750°C [10].



Rys. 1. Dyfraktogram materiału w 200°C w helu. Fioletowe linie oznaczają refleksy pochodzące od fazy CoMoO_4 zgodnie ze wzorcem o numerze: PDF 04-017-6377

* Adres do korespondencji: Paweł Adamski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adamski_pawel@zut.edu.pl

Wymienione powyżej metody otrzymywania CoMoN są dość złożone i często wymagają kilku etapów syntezy. W niniejszej pracy otrzymano mieszaninę bimetalicznych azotków kobaltu i molibdenu składającą się z $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ i $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ poprzez redukcję w amoniaku mieszaniny azotanu kobaltu(II) i heptamolibdenianu amonu. Zaproponowana synteza jest prosta do wykonania i polega na: wymieszaniu fizycznym $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ w ilościach wagowych odpowiadających stechiometrycznemu stosunkowi molowemu $\text{Co}/\text{Mo}=1$. Następnie otrzymaną mieszaninę należy wygrzać w 700°C w gazie obojętnym i zredukować w amoniaku w tej samej temperaturze. Procedura ta została zbadana w warunkach *in-situ* z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego wyposażonego w komorę reakcyjną. Rysunek 1 przedstawia dyfraktogram uzyskany podczas procesu ogrzewania mieszaniny $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ w temperaturze 200°C . Już na tym etapie grzania próbki w atmosferze helu zaobserwowano utworzenie molibdenianu(VI) kobaltu(II) CoMoO_4 . Końcową temperaturą ogrzewania było 700°C , czyli temperatura wymaganą w procesie redukcji CoMoO_4 w amoniaku z utworzeniem bimetalicznych azotków. Rysunek 2 przedstawia dyfraktogram próbki po reakcji w atmosferze amoniaku, w 700°C . Na dyfraktogramie zidentyfikowano obecność mieszaniny bimetalicznych azotków kobaltu i molibdenu. Ich skład wagowy został oznaczony za pomocą szerokokątowego dopasowania profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda. Próbka po procesie redukcji w amoniaku zawiera 28%wag. azotku $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ oraz 72%wag. azotku $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$.



Rys. 2. Dyfraktogram materiału w 700°C w amoniaku z dopasowaniem metodą Rietvelda. Zielone linie oznaczają refleksy pochodzące od fazy $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ zgodnie ze wzorcem o numerze: PDF 04-010-6426 a niebieskie od $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$: 04-008-1301

PODZIĘKOWANIA

Paweł Adamski dziękuje za wsparcie finansowe ze środków budżetowych na naukę w latach 2016–2019 jako projekt badawczy w ramach programu „Diamentowy Grant” o numerze DI2015 019445.

LITERATURA

- [1] Jacobsen C.J.H., Novel class of ammonia synthesis catalysts, *Chem. Commun.*, (2000) 1057–1058.
- [2] Gurram V.R.B., Enumula S.S., Chada R.R., Koppadi K.S., Burri D.R., Kamaraju S.R.R., Synthesis and Industrial Catalytic Applications of Binary and Ternary Molybdenum Nitrides: A Review, *Catalysis Surveys from Asia*, 22 (2018) 166–180.
- [3] Liu Y., Liu C., Que G., Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Cobalt-Molybdenum Nitride Catalysts, *Energy Fuels*, 16 (2002) 531–535.
- [4] Liu Y., Liu C., Que G., CoMo bimetallic nitride with high surface area for dibenzothiophene HDS, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 44 (1999) 375–376.
- [5] Conway J.O., Prior T.J., Interstitial nitrides revisited - A simple synthesis of $MxMo_3N$ ($M = Fe, Co, Ni$), *J. Alloys Compd.*, 774 (2019) 69–74.
- [6] Wang H., Li W., Zhang M., New Approach to the Synthesis of Bulk and Supported Bimetallic Molybdenum Nitrides, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3262–3267.
- [7] Afanasiev P., New single source route to the molybdenum nitride Mo_2N , 41 (2002) 5317–5319.
- [8] Chouzier S., Afanasiev P., Vrinat M., Cseri T., Roy-Auberger M., One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 3314–3323.
- [9] Gomathi A., Ternary metal nitrides by the urea route, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 870–874.
- [10] Wang L., Xian W., Zhang K., Liu W., Qin H., Zhou Q., Qian Y., One-step solid state reaction for the synthesis of ternary nitrides Co_3Mo_3N and Fe_3Mo_3N , 4 (2017) 2055–2058.

Aleksandra ANTONIEWICZ, Małgorzata FRIEDRICH*

ZASTOSOWANIE TECHNIK OLFAKTOMETRYCZNYCH W NAUKACH CHEMICZNYCH

Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

WSTĘP

Techniki olfaktometryczne obejmują metody pomiarowe, w których podstawowym czujnikiem jest ludzki nos [1]. Z racji na wykorzystanie w pomiarach jednego ze zmysłów, bardzo często spotykane są opinie, że pomiary prowadzone z wykorzystaniem technik olfaktometrycznych są nieobiektywne i niedokładne. Jednak dostosowując się do znormalizowanych wytycznych, uwzględniających zasady przeprowadzania analizy sensorycznej można uzyskać powtarzalne, dokładne i odtwarzalne wyniki [2].

Zapach jest obecny w wielu dziedzinach nauki, dlatego też olfaktometria ma wiele zastosowań w naukowych pracach badawczych. Należą do nich m. in. progi wyczuwalności związków chemicznych, stężenie zapachowe, emisja zapachowa oraz skuteczność dezodoryzacji.

W niniejszej pracy skupiono uwagę na problemach badawczych, jakie można rozwiązać z wykorzystaniem technik olfaktometrycznych.

PROGI WYCZUWALNOŚCI ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Próg wyczuwalności związku chemicznego lub mieszaniny określa takie stężenie, w którym istnieje 50% prawdopodobieństwo, że zapach zostanie wyczuły przez oceniającego [3]. Jest cechą charakterystyczną dla każdego związku chemicznego. Progi wyczuwalności wyznacza się metodą olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z normą PN-EN 13725 „Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metoda olfaktometrii dynamicznej”.

Zmysł węchu oparty jest o skomplikowane i nie w pełni poznane mechanizmy [4]. Nie można przewidzieć jakie wrażenie węchowe będą wywoływać związki chemiczne lub ich mieszaniny. Wynika to z efektów jakie występują w mieszaninach (efekt synergii, maskowanie) [5]. Dlatego też od wielu lat trwają prace nad poszukiwaniem korelacji między składem mieszanin a ich progami wyczuwalności [6]. Wyznaczenie takiej korelacji znalazłoby zastosowanie np. przy monitoringu pracy instalacji oczyszczających gazy emitowane z obiektów przemysłowych do atmosfery [7].

*Adres do korespondencji: Aleksandra Antoniewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Aleksandra.Antoniewicz@zut.edu.pl.

Znajomość wartości progów wyczuwalności jest wykorzystywana również w laboratoriach analitycznych. Przykładem praktycznego zastosowania jest ustalanie poziomów alarmowych stężenia związków szkodliwych podczas wystąpienia awarii chemicznych [8].

STĘŻENIE ZAPACHOWE

Stężenie zapachowe określa stężenie odorantów. Jego miarą jest liczba jednostek zapachowych zawarta w 1 m³ czystego powietrza (ou/m³). Pomiar tej wielkości, podobnie jak pomiar progów wyczuwalności, jest wykonywany metodą olfaktometrii dynamicznej [3].

W związku z coraz większym naciskiem stawianym a ochronę środowiska duże znaczenie w przemyśle zyskują technologie bezodpadowe oraz prace nad nowymi produktami, których produkcja i eksploatacja będzie miała jak najmniej negatywny wpływ na środowisko.

Techniki olfaktometryczne dają możliwość oznaczenia stężenia zapachowego jakie jest emitowane na różnych etapach procesu produkcyjnego, tym samym mogą być pomocne w pracy technologów przy kontroli i optymalizacji procesów technologicznych [9].

EMISJA ZAPACHOWA

Emisję zapachową wyznacza się poprzez równoczesne pomiary strumienia objętościowego emitowanych gazów oraz stężenia zapachowego tych gazów [3]. Głównym celem oznaczania emisji zapachowej jest uzyskanie informacji na temat wskaźników emisji zapachowej, czyli wartości emisji zapachowej odniesionej do jednostkowej ilości wytwarzanego produktu czy jednostkowej ilości przetwarzanych w instalacji materiałów. Wyznaczane są na drodze licznych pomiarów, wykonywanych w różnych warunkach technologicznych.

W związku z rozwojem przemysłu, a także brakiem uregulowań prawnych dużym problemem stała się uciążliwość zapachowa obiektów przemysłowych. Do organów zajmujących się ochroną środowiska spływa co raz większa liczba skarg dotyczących złej jakości powietrza [10]. Narzędziem w rozwiązywaniu problemu uciążliwości zapachowej jest modelowanie dyspersji odorów. Pozwala ono na obliczenie stężenia zapachowego w powietrzu, jakie występuje w otoczeniu źródeł zapachowych [11]. Wykonuje się je korzystając z modelu referencyjnego, który jest powszechnie stosowany podczas modelowania zawartości pojedynczych związków w powietrzu [12]. Oprócz danych związanych z zastosowaną technologią produkcji, do wykonania modelowania niezbędny jest wskaźnik emisji zapachowej, wyznaczony metodą olfaktometrii dynamicznej.

Wykorzystując modelowanie dyspersji odorów można z powodzeniem dokonać prognozy oddziaływania zapachowego obiektów uciążliwych zapachowo. Metodyka ta ma zastosowanie zarówno przy istniejących obiektach jak również przy ich planowaniu. Wykonanie analizy rozprzestrzeniania się zapachu dla potencjalnej inwestycji pozwala określić wymaganą lokalizację obiektów w taki sposób, aby w przyszłości nie były one uciążliwe dla okolicznych mieszkańców. W przypadku istniejących obiektów, które wykazują uciążliwość zapachową, emisję zapachową wyznacza się w celu oceny skali problemu. Znajomość wielkości emisji zapachowej jest niezbędna do zaprojektowania skutecznych instalacji gwarantujących ochronę zapachowej jakości powietrza [14].

SKUTECZNOŚĆ DEZODORYZACJI

Ocenę skuteczności dezodoryzacji wykonuje się dla instalacji oczyszczających powietrze technologiczne pochodzące z obiektów uciążliwych zapachowo. Dobór skutecznej metody zależy przede wszystkim od parametrów procesu technologicznego (wielkość emisji zapachowej, charakter emitowanych gazów, temperatura, wilgotność i skład). Powinien opierać się na przeprowadzeniu pomiarów na danej instalacji lub na przeglądzie metod, jakie są stosowane na obiektach o zbliżonej działalności. Głównym problemem przy doborze odpowiedniej instalacji dezodoryzującej jest brak gwarancji ze strony producentów co do skuteczności projektowanego procesu [15].

PODSUMOWANIE

Techniki olfaktometryczne znajdują szerokie zastosowanie w naukach chemicznych, ochronie i inżynierii środowiska. Znajomość wartości takich jak progi wyczuwalności, stężenie zapachowe, emisja zapachowa czy skuteczność dezodoryzacji w połączeniu z dostępnymi technikami analitycznymi dają duże możliwości w projektowaniu i optymalizacji procesów czy przewidywaniu skutków prowadzonych działań.

LITERATURA

- [1] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B. *Odory*. Warszawa: PWN. (2002).
- [2] Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I. *Sensoryczne badanie żywności: Podstawy– Metody-Zastosowania*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe PTTŻ (2014).
- [3] Polski Komitet Normalizacyjny. PN-EN 13725: 2007: Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej. Warszawa (2007).
- [4] Potargowicz E. *Węch – niedoceniany zmysł człowieka*. Postępy Hig Med Dośw. 62 (2008) 87–93.
- [5] Blazy V., de Guardia A., Benoist J.C., Daumoin M.F., Guiziou F., Lemasle M., Wolbert D., Barrington S. Correlation of chemical composition and odor concentration for emissions from pig slaughterhouse sludge composting and storage. *Chem. Enginee. J.* 276 (2015), 398–409
- [6] Huang D., Guo H., Relationships between odor properties and determination of odor concentration limits in odor impact criteria for poultry and dairy barns. *Science of the Total Environment.* 630 (2018) 1484–1491.
- [7] Brattoli M., de Gennaro G., de Pinto V., Loiotile A.D., Lovascio S., Penza M. Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors. *Sensors.* 11 (5) (2011) 5290–5322.
- [8] Amooore J.H., Hautala E. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology.* 3 (1983) 272–290.
- [9] Gutiérrez M.C., Martínez M.A., Pagans E., Vera L., García-Olmo J., Chica A.F. Dynamic olfactometry and GC–TOFMS to monitor the efficiency of an industrial biofilter. *Science of the Total Environment* 512–513 (2015) 572–581.
- [10] Departament Ochrony Powietrza i Klimatu. *Kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej*. Warszawa (2016).
- [11] Friedrich M., Antoniewicz A. Sposoby interpretacji wyników modelowania dyspersji odorantów w powietrzu atmosferycznym. *Ochrona Środowiska.* 40 (3) (2018) 9–14.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu. *DzU* 16 (87) (2010).
- [13] Friedrich M. Zastosowanie oceny zapachowego oddziaływania w projektowaniu, optymalizacji i wyborze lokalizacji potencjalnie uciążliwej instalacji. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna.* 1 (2014) 19–20.
- [14] Kwarciak-Kozłowska A., Bańka B. Biofiltracja jako metoda unieszkodliwiania odorów powstających podczas kompostowania frakcji biodegradowalnej odpadów komunalnych i przemysłowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska.* 17 (4) (2014) 631–645.

Martyna BORYSIAK*, Elżbieta GABRUŚ

BADANIA WYDAJNOŚCI PROCESU SEPARACJI ZAWIESIN DROŹDŹY

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Niskociśnieniowe procesy membranowe, czyli mikrofiltracja i ultrafiltracja, mogą być stosowane do zateżniania zawiesin oraz usuwania związków wielkocząsteczkowych z roztworów ciekłych. Techniki te są stosowane w przemyśle spożywczym m.in. w młeczarstwie do frakcjonowania białek serwatkowych i „zimnej sterylizacji” mleka [1–3], w browarnictwie i winiarstwie do klarowania piwa i wina [4–7], w przetwórstwie owocowo-warzywnym do zagęszczania i klarowania soków owocowych [8–10], w przemyśle mięsnym do frakcjonowania białek krwi [11, 12], w przetwórstwie rybnym do recyklingu wody w wylęgarniach ryb oraz do recyklingu solanki [13, 14]. Zastosowanie znajdują tu głównie ceramiczne membrany porowate [15].

W pracy przedstawiono wyniki separacji membranowej zawiesin drożdży z gatunku *saccharomyces cerevisiae*. Głównym celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu parametrów operacyjnych na wydajność procesu mierzoną wartością strumienia permeatu J_v . Podczas procesu obserwowany jest spadek strumienia permeatu J_v do poziomu określonego wielkością strumienia pseudo-równowagowego J_s (*steady state flux*), który zależy od ciśnienia transmembranowego TMP , objętościowego natężenia przepływu nadawy V oraz stężenia modelowych roztworów zawiesin C_s .

Badania wstępne dla wody oraz zasadnicze dla roztworów drożdży przeprowadzone zostały w instalacji z systemem przepływu krzyżowego (*cross-flow*) wyposażonej w moduł rurowy z trójkanałową membraną ceramiczną (punkt odcięcia 150 kDa). Pomiary permeacji wody wykonano dla następujących parametrów operacyjnych: ciśnienie transmembranowe w zakresie $TMP=50-300$ kPa, objętościowe natężenie przepływu nadawy $V=200-400$ L/h. Wyniki pozwoliły na określenie oporów membrany zgodnie równaniem Darcy'ego (1) [16, 17]:

$$R_M = \frac{TMP}{\mu_w \cdot J_w} \quad (1)$$

gdzie R_M jest oporem czystej membrany (1/m), J_w strumieniem wody w permeacie ($m^3/(m^2s)$), a μ_w dynamicznym współczynnikiem lepkości wody (Pas).

Badania separacji zawiesin przeprowadzone zostały dla roztworów o stężeniach 21, 200 i 625 mg suchych drożdży w litrze wody zdemineralizowanej. Wynikiem były krzywe permeacji otrzymane dla trzech różnych stężeń, czterech ciśnień transmembranowych oraz trzech liniowych prędkości przepływu nadawy.

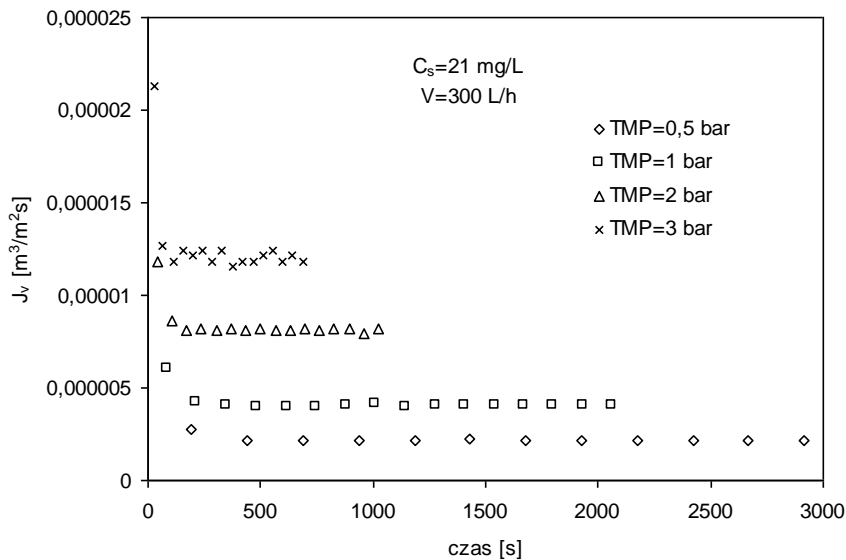
Przykładowe krzywe permeacji przedstawiono na rys. 1, na którym można zaobserwować szybki spadek strumienia permeatu spowodowany osadzaniem się cząsteczek zawiesin na

*Adres do korespondencji: Martyna Borysiak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: borysiak.martyna@zut.edu.pl

powierzchni membrany. Zjawisko to, niekorzystne dla wydajności procesu, zwane jest foulingiem, a jego wielkość zależy od parametrów operacyjnych i jest określana z modelu oporów szeregowych według równania (2):

$$R_t = R_M + R_F = \frac{TMP}{\mu_s \cdot J_v} \quad (2)$$

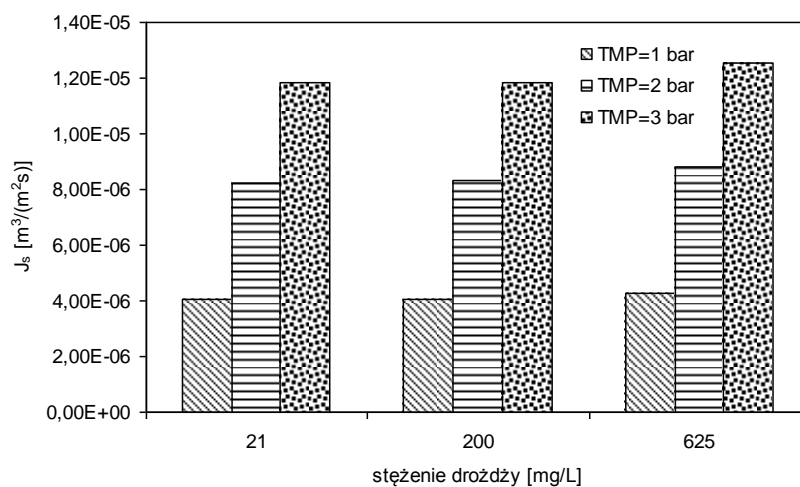
gdzie R_F jest oporem foulingu dla transportu masy przez membranę (1/m), a μ_s dynamicznym współczynnikiem lepkości zawiesiny (Pas).



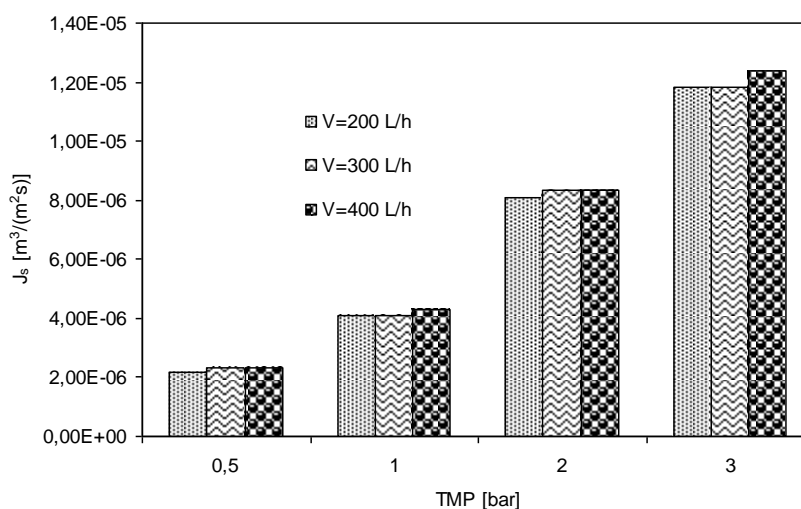
Rys. 1. Przykładowe krzywe permeacji zawiesin drożdży dla różnych ciśnień transmembranowych ($C_s=21$ mg/L i $V=300$ L/h)

Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń strumieni pseudo-równowagowych J_s i oporów transportu masy przez membranę R_t przedstawiono na rys. 2a–2c.

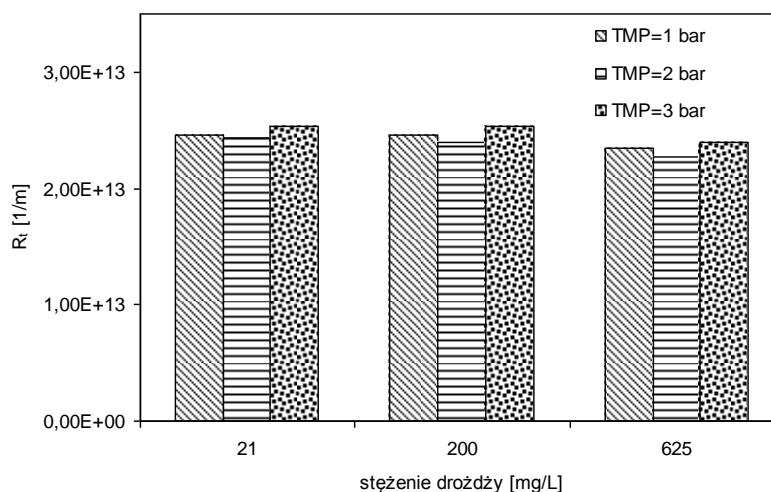
a)



b)



c)



Rys. 2. Zależność oporów całkowitych transportu przez membranę R_t (rys.2a) i wielkości strumienia permeatu J_s (rys. 2b) od ciśnienia transmembranowego TMP dla różnych stężeń zawiesiny drożdży C_s

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych na modelowych roztworach drożdży stwierdzono, że fouling powoduje znaczące ograniczanie strumienia permeatu J_v podczas mikrofiltracji cross-flow (rys. 1). Stwierdzono, że wzrost ciśnienia transmembranowego TMP powoduje wzrost wartości strumienia permeatu J_s , co zilustrowano na rys. 1, 2a i 2c. Jak widać na rys. 2b, stężenie zawiesiny nie ma praktycznie wpływu na wielkość oporów transportu masy przez membranę R_t , obliczonych na podstawie równania (2). Ponadto stwierdzono, że prędkości przepływu nadawy i stężenie roztworu modelowego drożdży nie wpływają znacząco na wielkość strumienia permeatu (rys. 2a i 2c) i opory transportu masy (rys. 2b).

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że kluczowym parametrem operacyjnym w permeacji zawiesin drożdży jest ciśnienie transmembranowe.

LITERATURA

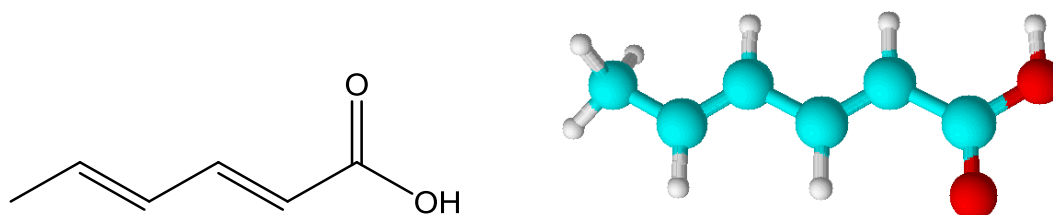
- [1] Svanborg S., Johansen A.-G., Abrahamsen R.K., Skeie S.B. Initial pasteurisation effects on the protein fractionation of skimmed milk by microfiltration, *Int Dairy J* 37(1) (2014) 26–30.
- [2] Jørgensen C.E., Abrahamsen R.K., Rukke E.-O., Johansen A.-G., Skeie S.B. Fractionation by microfiltration: Effect of casein micelle size on composition and rheology of high protein, low fat set yoghurt, *Int Dairy J* 74 (2017) 12–20.
- [3] Piry A., Heino A., Kühnl W., Grein T., Ripperger S., Kulozik U. Effect of membrane length, membrane resistance, and filtration conditions on the fractionation of milk proteins by microfiltration, *J Dairy Sci* 95 (4) (2012) 1590–1602.
- [4] El Rayess Y., Albasi C., Bacchin P., Taillandier P., Mietton-Peuchot M., Devatine A. Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine, *Innov Food Sci Emerg Technol* 16 (2012) 398–408.
- [5] Li M., Zhao Y., Zhou S., Xing W. Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis, *Desalination* 256 (1) (2010) 166–173.
- [6] dos Santos Bernardi G., Magro J.D., Mazutti M.A., Oliveira J.V., Di Luccio M., Zobot G.L., Tres M.V. 13 - Microfiltration for Filtration and Pasteurization of Beers, w: Grumezescu A.M., Holban A.M. (Eds.), *Engineering Tools in the Beverage Industry*, Woodhead Publishing (2019), 405–434.
- [7] Cristea S.P., Mazaeda R., Palacín L.G., de Prada C. Reduced Model of a Beer Microfiltration Plant, *IFAC Proceedings Volumes* 45 (15) (2012) 286–291.
- [8] Bhattacharjee C., Saxena V.K., Dutta S. Fruit juice processing using membrane technology: A review, *Innov Food Sci Emerg Technol* 43 (2017) 136–153.
- [9] de Barros S.T.D., Andrade C.M.G., Mendes E.S., Peres L. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *J Memb Sci* 215 (1) (2003) 213–224.
- [10] Chaparro L., Dhuique-Mayer C., Castillo S., Vaillant F., Servent A., Dornier M. Concentration and purification of lycopene from watermelon juice by integrated microfiltration-based processes, *Innov Food Sci Emerg Technol* 37 (2016) 153–160.
- [11] Kokkora M. I., Petrotos K. B., Gkoutos P. E., Mpoulmpos C. Application of Membrane Technology to Slaughterhouse Blood to Produce Edible Powdered Protein Mixture, *J Memb Separ Tech* 1 (2012) 35–42.
- [12] Selmane D., Christophe V., Gholamreza D. Extraction of proteins from slaughterhouse by-products: Influence of operating conditions on functional properties, *Meat Sci* 79 (4) (2008) 640–647.
- [13] Afonso M.D., Bórquez R. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes — prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry, *Desalination* 142 (1) (2002) 29–45.
- [14] Kuca M., Szaniawska D. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing, *Desalination* 241(1) (2009) 227–235.
- [15] Singh R., Purkait M.K., Chapter 4 - Microfiltration Membranes, w: Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D., Matsuura T. (Eds.), *Membrane Separation Principles and Applications*, Elsevier (2019) 111–146.
- [16] Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, Wiley (2004).
- [17] Muca R., Piątkowski W., Antos D., A shortcut method for evaluation of protein deposition onto the membrane surface in crossflow ultrafiltration, *Eng Life Sci* 17 (4) (2017) 370–381.

Daria CZURYSZKIEWICZ*, Damian Krystian KACZMAREK, Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK

KWAS SORBOWY JAKO ŹRÓDŁO ANIONU W SYNTYZIE CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Kwas sorbowy (kwas (2E,4E)-heksa-2,4-dienowy) należy do grupy nienasyconych kwasów tłuszczowych pochodzenia naturalnego. Kwas sorbowy dostępny w handlu występuje w postaci proszku lub granulek, ma charakterystyczny cierpki zapach i kwaśny smak. Grupa karboksylowa występująca w jego strukturze jest wysoce reaktywna, dzięki czemu możliwa jest synteza soli sorbinianowych. Kwas sorbowy występuje powszechnie w naturze – w owocach jarzębiny europejskiej *Sorbus aucuparia* oraz niektórych owocach i warzywach. Pozyskuje się go za pomocą ekstrakcji z owoców jarzębiny lub w wyniku kondensacji kwasu malonowego i *trans*-butenalu. Kwas sorbowy wykazuje właściwości przeciwbakteryjne, przeciwdrobnoustrojowe oraz przeciwgrzybicze. Z tego względu wykorzystuje się go w przemyśle spożywczym jako konserwant lub substancję utrzymującą wilgotność i oznacza się symbolem E200. Kwas sorbowy wykazuje także działanie inhibicyjne względem patogenów grzybowych rozwijających się na owocach, m.in. *G. candidum*, *P. digitatum*, *P. italicum*. Dodatkową jego zaletą jest wysoka aktywność przy małych stężeniach (roztwory wodne o stężeniu 2%), co jest wysoce korzystne pod względem ekonomicznym i środowiskowym. [1,2]



Rys. 1. Wzór strukturalny i model przestrzenny kwasu sorbowego

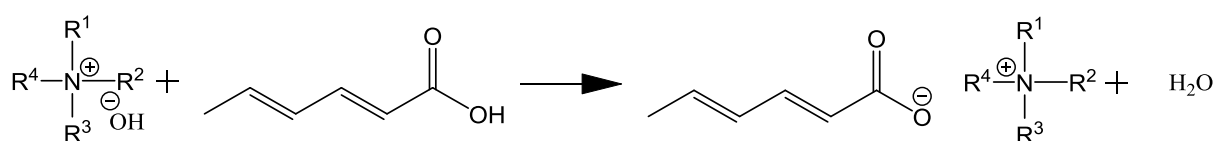
Czwartorzędowe sole amoniowe zaliczane są do grupy kationowych związków organicznych zawierających atom azotu. Liczba znanych czwartorzędowych soli amoniowych jest znaczna, a ich potencjał jest wciąż nie do końca wykorzystany. Czwartorzędowe sole amoniowe występujące w środowisku naturalnym stanowią klasę ponad stu poznanych metabolitów, biorących udział w reakcjach biochemicznych, niezbędnych do funkcjonowania organizmów żywych, np. bakterii, glonów, grzybów. Oprócz naturalnych soli czwartorzędowych istnieją także syntetyczne, które są powszechnie dostępne w handlu [3, 4].

*Adres do korespondencji: Daria Czuryshkiewicz, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: daria.m.czuryshkiewicz@doctorate.put.poznan.pl

Historia czwartorzędowych halogenków amoniowych rozpoczęła się w 1890 roku, kiedy to jako pierwszy otrzymał je Nikolai Menschutkin. Od czasu pierwszej syntezy naukowcy nieprzerwanie prowadzili badania nad czwartorzędowymi solami amoniowymi, odkrywając ich nowe właściwości i możliwości aplikacyjne.

Jedną z najważniejszych cech charakterystycznych dla czwartorzędowych soli amoniowych jest ich skuteczne oddziaływanie na strukturę i metabolizm bakterii, grzybów, pierwotniaków oraz glonów [5]. Związki te są wysoce efektywne przeciw drobnoustrojom, zatem w przeszłości stanowiły prawie 60% wszystkich zarejestrowanych substancji w preparatach dezynfekujących dla gospodarstw domowych. Tak duże znaczenie zawdzięczają swoim właściwościom, do których należy niska selektywność w zwalczaniu drobnoustrojów, mała toksyczność i brak silnego działania drażniącego wobec organizmów wyższych. Poziom aktywności przeciwdrobnoustrojowej czwartorzędowych soli amoniowych w dużym stopniu zależy od budowy kationu. Największą aktywność wykazują sole zawierające w swojej strukturze pierścień imidazolowy zawierający podstawnik alkilowy o długości od 10 do 16 atomów węgla [6–8].

Czwartorzędowe halogenki amoniowe są szczególnie efektywnymi antyelektrostatykami, dlatego też znajdują najszerokie zastosowanie w przemyśle, m.in. jako dodatek do tworzyw polimerowych, lakierów, tonerów oraz jako antystatyki zewnętrzne w środkach czyszczących [9]. Jednocześnie wykazują właściwości grzybobójcze. Cechy te są wykorzystywane w przemyśle drzewnym jako preparaty chroniące drewno [10]. Czwartorzędowe sole amoniowe uważane są za substancje o unikalnych właściwościach, które można dostosować do swoich potrzeb przez dobór odpowiedniego kationu i anionu. Celem pracy była synteza czwartorzędowych soli amoniowych z anionem sorbinianowym o potencjale fungistatycznym, potwierdzenie ich struktur za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR) oraz wyznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano 9 czwartorzędowych soli amoniowych z anionem sorbinianowym z wydajnościami mieszczącymi się w zakresie od 89 do 97%.



Rys. 1. Synteza sorbinianów tetraalkiloamoniowych, gdzie R¹-R⁴ oznacza od 1 do 22 atomów węgla lub podstawnik benzylowy

Sole z najdłuższymi podstawnikami alkilowymi w kationie były ciałami stałymi, topiącymi się w temperaturze przekraczającej 190°C. Sorbiniany tetraalkiloamoniowe z krótkimi łańcuchami węglowymi w kationie, charakteryzowały się ciekłym stanem skupienia w temperaturze 25°C, co pozwoliło na zaklasyfikowanie ich do grupy cieczy jonowych. Dla syntezowanych soli wykonano test rozpuszczalności w temperaturze 25°C, zgodnie z metodyką opisaną przez Vogel'a. Do badań wytypowano dziesięć najpopularniejszych rozpuszczalników protonowych i aprotonowych o zróżnicowanej polarności. Wszystkie otrzymane sole wyka-

zywały powinowactwo do wody oraz metanolu. Rozpuszczalność w pozostałych testowanych rozpuszczalnikach była uzależniona od budowy chemicznej kationu.

LITERATURA

- [1] Sofos J.N., Busta F.F. Antimicrobial Activity of Sorbate. *J. Food Protect.* 44 (1981) 614–622.
- [2] El-Mougy N.S. El-Gamal N.G. Abd-El-Kareem F. Use of organic acids and salts to control postharvest diseases of lemon fruits in Egypt. *Arch. Phytopathology Plant Protect.* 41 (2008) 467–476.
- [3] Wasserscheid P., Welton T. [ed.] *Ionic liquids in Synthesis.* Wiley-VCH (2008).
- [4] Obłąk E., Gamian A. Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amonowych CSA. *Postepy Hig. Med. Dosw.* 64 (2010) 201–211.
- [5] Considine G.D., Kulik P.H. Quaternary Ammonium Compounds, *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia.* John Wiley & Sons, Inc. (2006).
- [6] Wilkes J.S. Molten Salts and Ionic Liquids – Are They Not the Same Thing. *ECS Trans.* 3 (2007) 3–7.
- [7] Holbrey J.D., Seddon K.R. Ionic Liquids. *Clean Prod. Proc.* 1 (1999) 223–236.
- [8] Shen Y., Zhang Y., Han D., Wang Z., Kuehner D., Niu L. Preparation of colorless ionic liquids “on water” for spectroscopy. *Talanta.* 78 (2009) 805–808.
- [9] Clare B. *Ionic Liquids.* Springer Science & Business Media (2009).
- [10] Martinez-Palou R. Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Mol Divers.* 14 (2010) 3–25.

Projekt był realizowany z subwencji Politechniki Poznańskiej na badania naukowe Młodych Naukowców w roku 2019.

*Maciej JABŁOŃSKI, Alicja DZIENISZ**

ADSORPCJA WODY NA ZEOLICIE

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

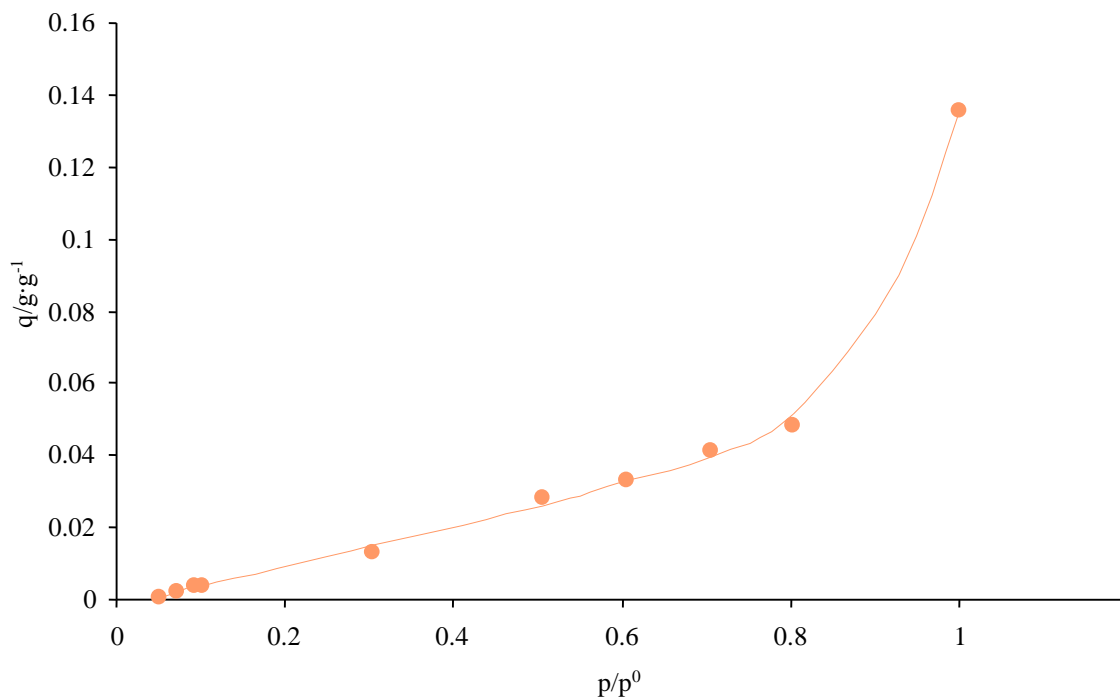
W badaniach adsorpcji jako adsorbent zastosowano zeolit HiSiv 3000 produkowany przez UOP LLC (USA). Adsorbent HiSiv 3000 jest organofilowym sitem molekularnym posiadającym strukturę porów do adsorbowania cząsteczek o krytycznych średnicach do 0,6 nm. Adsorbenty HiSiv są sitami molekularnymi o wysokiej zawartości krzemionki (określanymi również jako zeolity o wysokiej zawartości krzemionki). Wszystkie adsorbenty HiSiv są hydrofobowe i mogą być wykorzystywane do selektywnej adsorpcji substancji organicznych w obecności wody. Adsorbenty HiSiv są niepalne i nie reagują z większością związków [1]. Wartość powierzchni właściwej wyznaczona metodą BET wynosiła 375 m²/g [2]. Dokładniejszą charakterystykę zeolitu HiSiv 3000 można znaleźć w pracach [1] [3].

W pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcji wody na zeolicie.

Przeprowadzono badania derywatograficzne oraz badania z wykorzystaniem kalorymetrii skaningowej DSC próbek zeolitu z zaadsorbowaną wodą oraz czystego zeolitu. Zeolit był uprzednio poddany ogrzewaniu w temp. 250°C przez 4 godziny. Działanie to miało na celu wyeliminowanie z porów adsorbentu niepożądanych zanieczyszczeń oraz wilgoci. Tak przygotowany adsorbent był wykorzystany do badań izotermi adsorpcji pary wodnej metodą przepływową.

Obecność wody w gazie nośnym odgrywa bardzo ważną rolę w pomiarze adsorpcji. Obecność wody może silnie zakłócać proces adsorpcji i desorpcji. Z tego powodu zbadano izotermę adsorpcji wody na zeolicie. Wyniki badania przedstawiono na rys. 1.

*Adres do korespondencji: Alicja Dzienisz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.dzienisz@wp.pl, alicja.soltys@zut.edu.pl

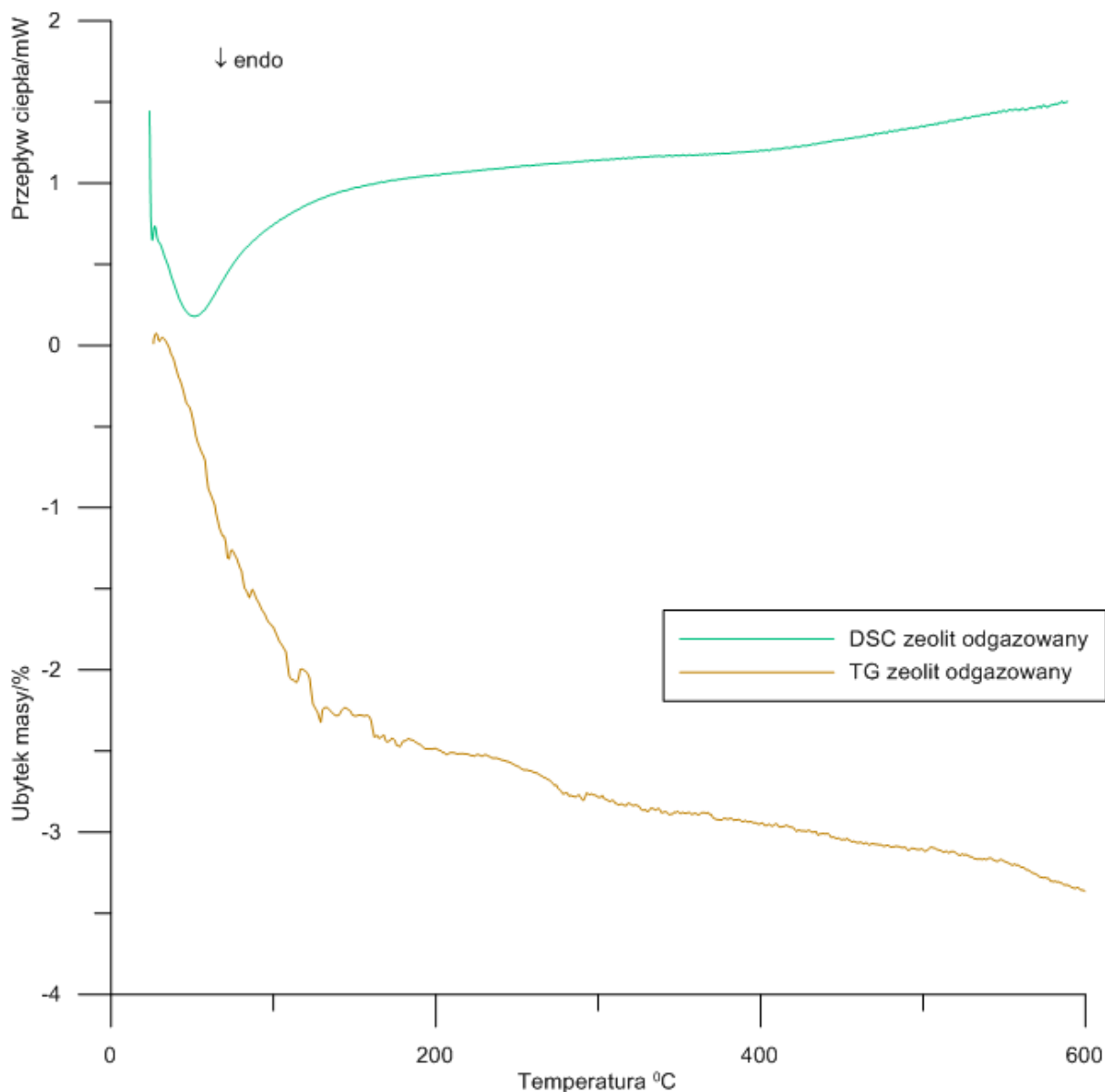


Rys. 1. Izoterma adsorpcji wody na zeolicie Hisiv 3000 w temperaturze 20°C wyznaczona metodą przepływową

Na podstawie kształtu izotermy adsorpcji wody można stwierdzić, że w początkowym zakresie stężeń do około 0,4 p/p^0 poziom adsorpcji jest stosunkowo niski. Wraz z dalszym wzrostem stężenia, adsorpcja wzrasta do najwyższego poziomu przy $p/p^0 = 1$. Kształt izotermy adsorpcji wody na zeolicie może wskazywać na słabe oddziaływanie wody z powierzchnią zeolitu. Z tego powodu przeprowadzono również pomiary kalorymetryczne i termogravimetryczne próbek czystego zeolitu oraz zeolitu z zaadsorbowaną wodą.

Do badań zeolitu metodą termogravimetryczną zastosowano derywatograf MOM 1500C (MOM, Węgry) oraz badań kalorymetrycznych kalorymetr DSC 2010 (TA Instruments, USA). Podczas badań derywatograficznych analizowano próbki o masie około 40 mg, które ogrzewano w atmosferze powietrza. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 2 K/min. w pomiarze DSC próbka o masie 15–24 mg była ogrzewana w atmosferze azotu. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 2 K/min. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur od 20^o C do 600^oC.

Na rysunku 2 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów termogravimetrycznych TG oraz kalorymetrii skaningowej DSC dla zeolitu Hisiv 3000.

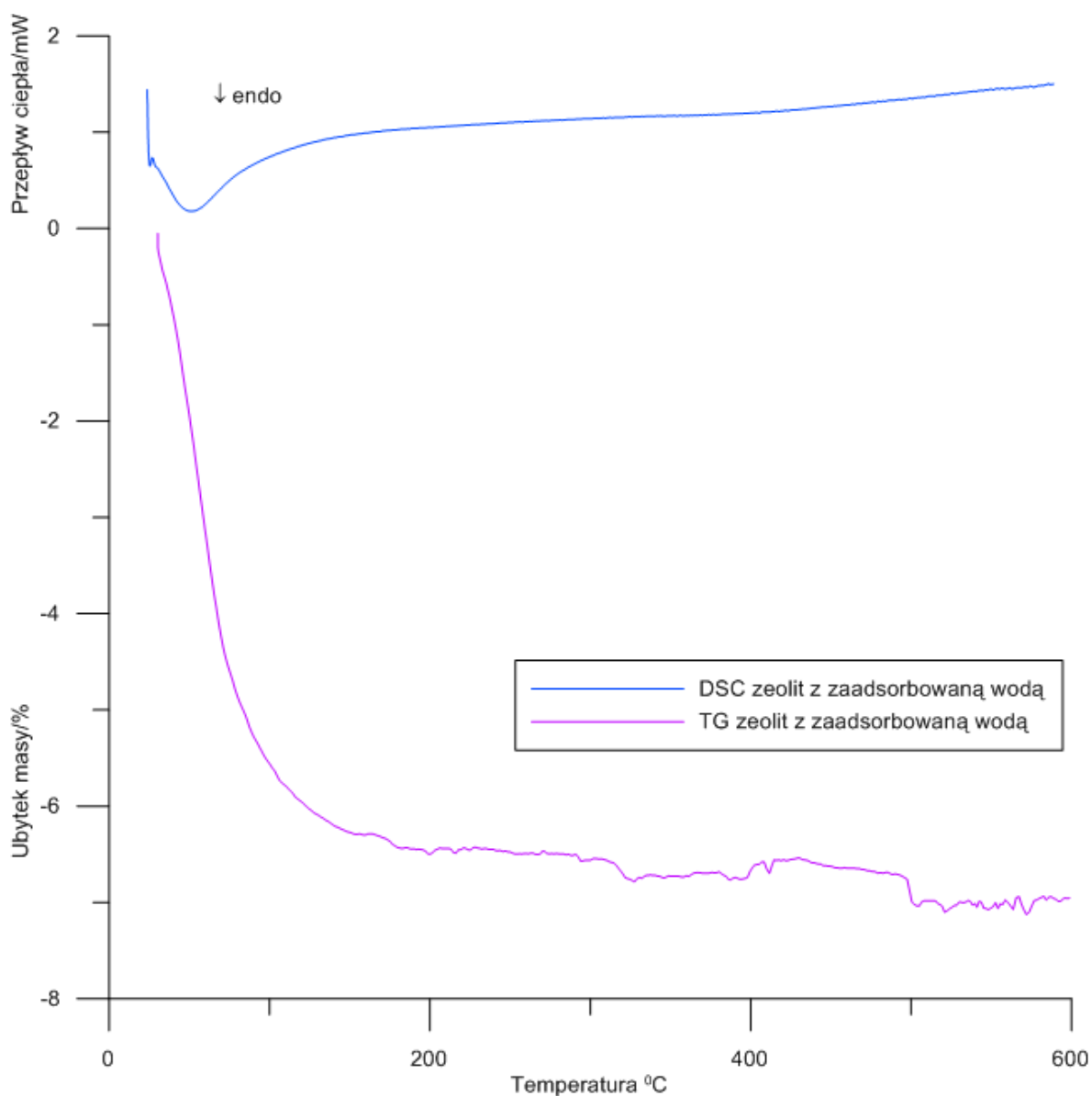


Rys. 2. Zestawienie wyników pomiarów termogravimetrycznych (TG) oraz kalorymetrii skaningowej (DSC) dla zeolitu Hisiv 3000 po uprzednim przygotowaniu adsorbentu (odgazowaniu)

Z derywatogramu czystego zeolitu wynika, że w wyniku podgrzewania następuje zmniejszenia masy próbki. Główny spadek masy występuje w zakresie temperatur od 20°C do 130°C i dalej do temperatury 600°C obserwuje się dalszy niewielki spadek masy próbki.

Z badań próbki zeolitu z wykorzystaniem kalorymetru skaningowego DSC wynika, że w początkowym okresie nagrzewania próbki występuje pik endo-termiczny, który pokrywa się z zakresem zmian masy próbki na krzywej TG. Obserwowany na wykresach proces jest najprawdopodobniej związany z uwalnianiem się wody związanej ze strukturą zeolitu.

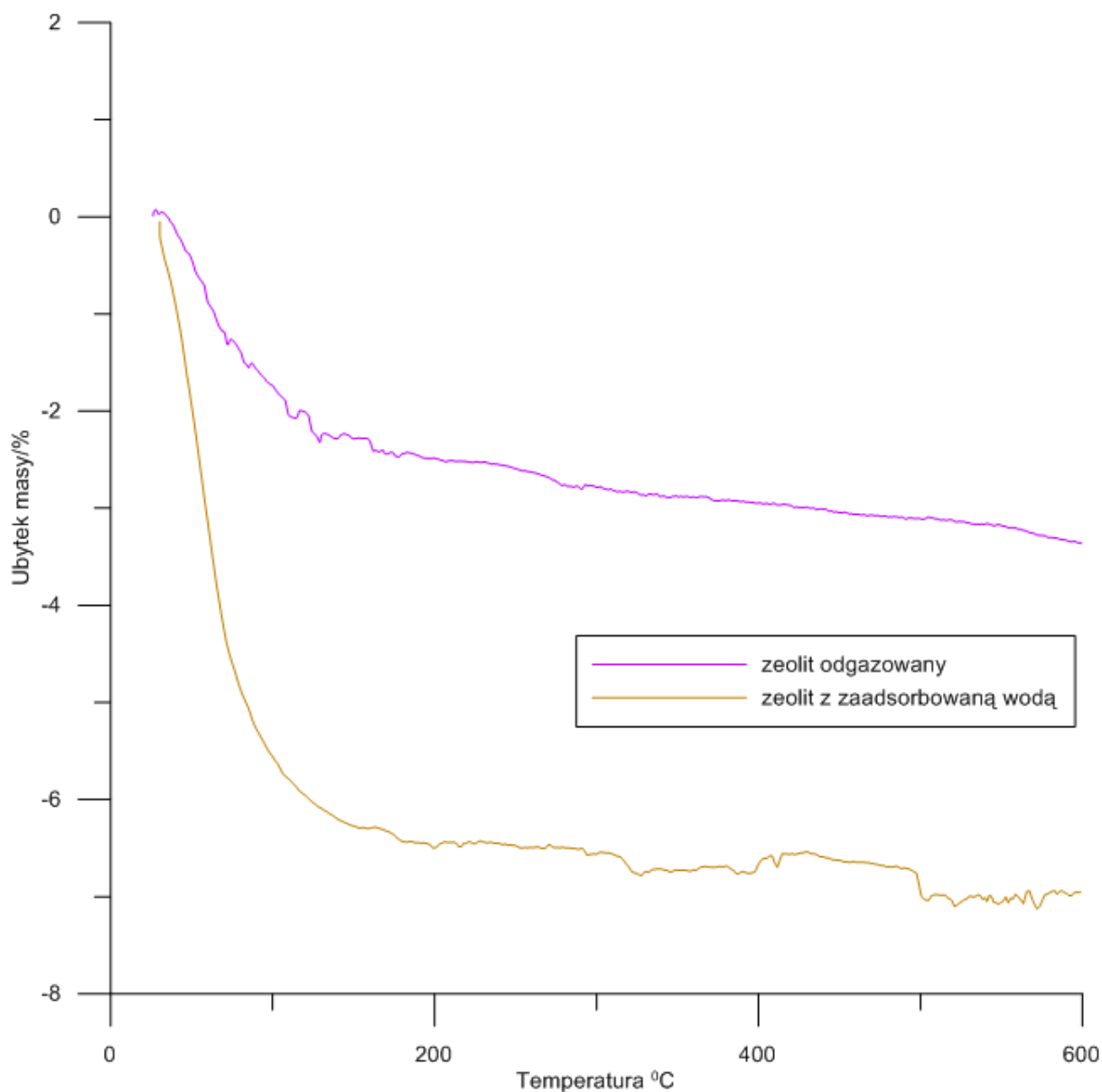
Na rysunku 3 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów termogravimetrycznych TG oraz kalorymetrii skaningowej DSC dla zeolitu Hisiv 3000 z zaadsorbowaną wodą.



Rys. 3. Zestawienie wyników pomiarów termogravimetrycznych (TG) oraz kalorymetrii skaningowej (DSC) dla zeolitu Hisiv 3000 z zaadsorbowaną wodą

Z derywatogramu próbki zeolitu nasyconej wodą wynika, że wraz ze zmianą temperatury następuje dość gwałtowny ubytek masy próbki do temperatury około 130°C. Przy dalszym podwyższaniu temperatury ubytek masy jest wolniejszy i praktycznie można uznać, że powyżej 200°C dalsza zmiana masy próbki jest już niewielka. Z termogramu DSC wynika, że w początkowym okresie nagrzewania próbki występuje pik endotermiczny, w tym samym zakresie temperatur w jakim obserwuje się ubytek masy próbki na krzywej TG.

Na rysunku 4 przedstawiono krzywe termogravimetryczne czystego zeolitu oraz zeolitu z zaadsorbowaną wodą.

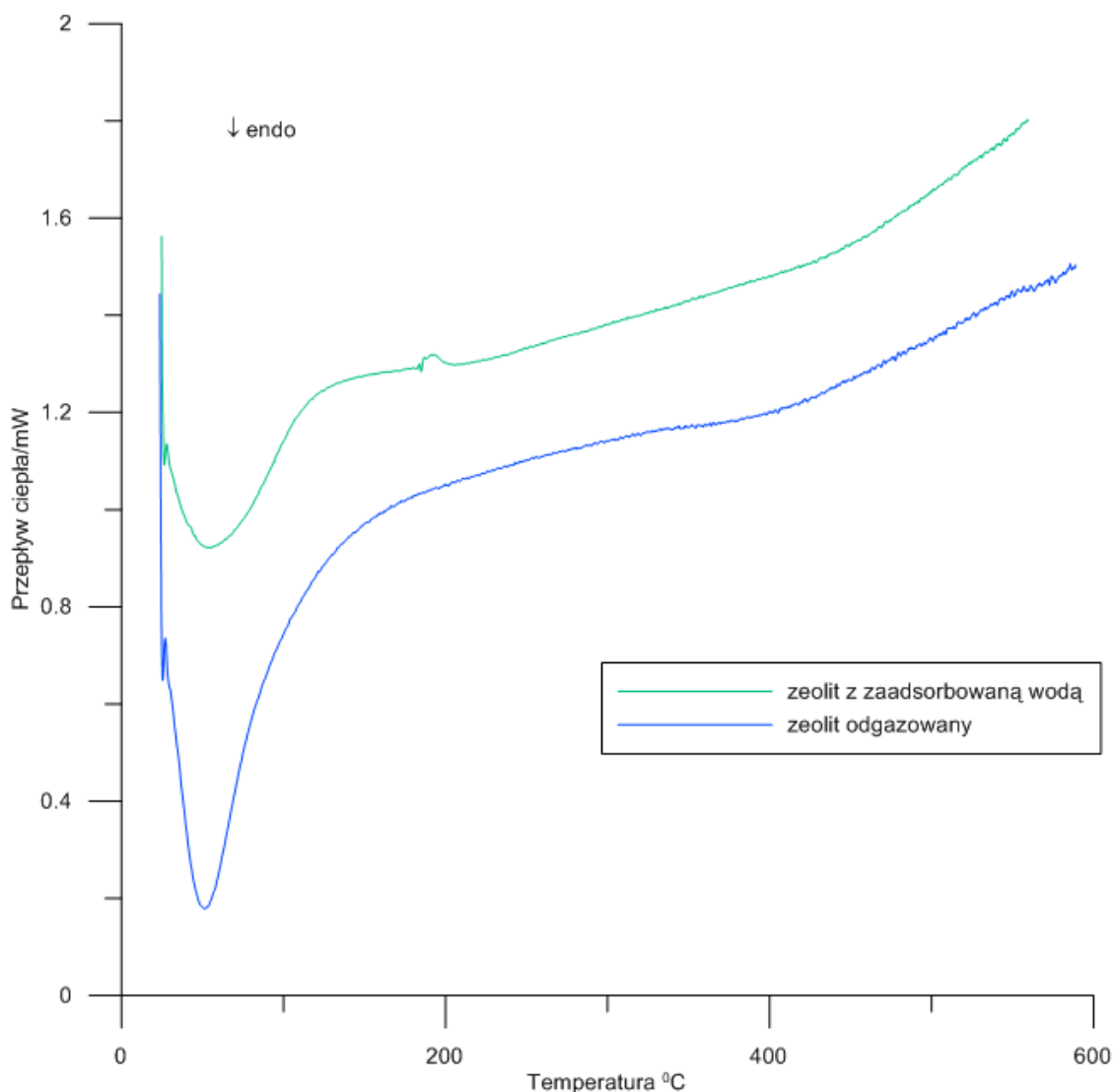


Rys. 4. Krzywa TG określona metodą termogravimetryczną czystego zeolitu oraz zeolitu z zaadsorbowaną wodą

Ubytek masy próbki z zaadsorbowaną wodą, pokrywa się z zakresem zmian masy próbki czystego zeolitu i może wskazywać, że w przypadku czystego zeolitu w trakcie nagrzewania próbki uwalniana jest woda.

Kształt krzywych TG wskazuje, że desorpcja wody z powierzchni zeolitu nie wymaga stosowania wysokich temperatur, a tym samym wskazuje na stosunkowo słaby jej związek z powierzchnią zeolitu.

Na rysunku 5 przedstawiono termogramy DSC próbki czystego zeolitu oraz zeolitu z zaadsorbowaną wodą.



Rys. 5. Termogramy DSC próbki czystego zeolitu oraz zeolitu z zaadsorbowaną wodą

Z termogramu DSC czystego zeolitu wynika, że w początkowym okresie nagrzewania próbki występuje pik endotermiczny, w tym samym zakresie temperatur obserwuje się analogiczny pik w przypadku zeolitu z zaadsorbowaną wodą. Fakt ten może potwierdzać przypuszczenia iż w strukturze adsorbentu znajduje się woda która jest uwalniana w trakcie podgrzewania.

LITERATURA

- [1] UOP LLC advertising materials, https://www.chemia.ch/upload/files/pdf/gb%20industrie/1445/PD_HiSiv3000.pdf.
- [2] Bläker Ch., Pasel Ch., Luckas M., Dreisbach F., Bathen D., Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 241, pp. 1–10, 15th March 2017.
- [3] Harlick P. J.E., Teze F. H., An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 76, Issues 1–3, pp. 71–79, 1st December 2004.

*Paula FELCZAK, Izabella KOWALSKA, Małgorzata FRIEDRICH**

POSZUKIWANIE KORELACJI MIĘDZY OCENĄ JAKOŚCI HEDONICZNEJ ZAPACHU, A WRAŻLIWOŚCIĄ WĘCHOWĄ OCENIAJĄCYCH

Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Związki chemiczne lub ich mieszaniny, które poprzez reakcję z receptorami węchowymi wywołują wrażenie zapachu, nazywane są substancjami zapachowymi. Takie substancje można ocenić pod względem różnych wielkości zapachowych (m.in. rodzaj, intensywność i jakość hedoniczna zapachu oraz stężenie zapachowe), stosując pomiary olfaktometryczne [1].

W ocenie wielkości obiektywnych stosowana jest „jednostka zapachowa” oparta na progu węchowej wyczuwalności [2]. Próg ten jest jednoznaczny z prawdopodobieństwem wycucia zapachu równym 50% w warunkach pomiaru. Zarówno pomiary progów wyczuwalności, jak i liczby jednostek zapachowych w metrze sześciennym (stężenie zapachowe, c_{od} [ou_E/m^3]) lub czasie (emisja zapachowa, q_{od} [ou_E/s]) są znormalizowane w Europie. Ich metodykę określa norma PN-EN 13725:2007 (EN 13725:2003) [2]. Wielkości te są wykorzystywane przede wszystkim przy rozwiązywaniu problemu uciążliwości zapachowej instalacji chemicznych i wieloprzemysłowych zakładów, a także przy projektowaniu instalacji dezodoryzujących – czyli wszędzie tam, gdzie mowa o emisji substancji zapachowych do powietrza atmosferycznego [3].

Substancje zapachowe jednak nie zawsze stanowią zanieczyszczenie gazów odlotowych. Są również bardzo popularnym substratem w przemyśle kosmetycznym (np. perfumy), chemicznym (produkcja środków czystości) czy spożywczym [4]. Odgrywają też pierwszorzędną rolę w marketingu zapachowym oraz w aromaterapii. W tych przypadkach zastosowanie substancji zapachowych ma na celu wywołanie u odbiorcy określonego wrażenia węchowego, wpływającego na jego nastrój i decyzje. Zwykle pożądanym wrażeniem jest wrażenie przyjemne – im bardziej przyjemne, tym lepiej. Zatem ważną funkcję pełnią tu pomiary jakości hedonicznej zapachu. Niestety, wciąż nie opracowano procedury pomiarów jakości hedonicznej zapachu, która ograniczałaby subiektywizm ocen do minimum oraz gwarantowałaby powtarzalność i odtwarzalność wyników. Dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę znalezienia zależności między oceną jakości hedonicznej zapachu, a wrażliwością węchową osób oceniających. Znalezienie jakiegokolwiek korelacji między subiektywną opinią oceniającego a obiektywnie określaną wrażliwością węchową umożliwiłoby opracowanie procedury selekcji osób do zespołu oceniającego jakość

*Adres do korespondencji: Małgorzata Friedrich, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Małgorzata.Friedrich@zut.edu.pl

hedoniczną zapachu.

Badania przeprowadzono dla pięciu związków z grupy nienasyconych alkoholi terpenowych: geraniolu, nerolu, linalolu, cytralu oraz ocymenu, będących popularnymi substancjami zapachowymi, wykorzystywanymi w przemyśle kosmetycznym [5]. Jakość hedoniczną tych związków oceniono odrębnie dla każdego z nich. Ocenie poddano dziesięć różnych stężeń przedstawionych w tabeli 1. Każde stężenie było oceniane dziesięciokrotnie przez każdego z oceniających. W analizie sensorycznej wzięło udział dziesięć osób – członków SKN Zapachowej Jakości Powietrza, o różnym doświadczeniu w badaniach olfaktometrycznych (tab. 2). Łącznie dla każdego ze związków zebrano po tysiąc indywidualnych ocen jakości hedonicznej (w tym po sto ocen dla każdego oceniającego).

Tabela 1. Substancje zapachowe i ich stężenia

Lp.	GERANIOL		OCYMEN		NEROL		LINALOL		CYTRAL	
	c [ppm]	C _{od} [ouE/m ³]	C [ppm]	C _{od} [ouE/m ³]	C [ppm]	C _{od} [ouE/m ³]	C [ppm]	C _{od} [ouE/m ³]	C [ppm]	C _{od} [ouE/m ³]
1	0,002	1	0,028	3	0,010	3	0,0001	3	0,002	3
2	0,004	3	0,048	5	0,020	7	0,0003	6	0,004	5
3	0,008	5	0,097	10	0,044	15	0,0007	14	0,008	11
4	0,015	10	0,218	23	0,083	28	0,0013	26	0,018	23
5	0,034	23	0,413	44	0,166	56	0,0025	53	0,033	45
6	0,065	44	0,823	88	0,301	101	0,0046	95	0,066	89
7	0,129	88	1,481	158	0,601	201	0,0091	190	0,119	160
8	0,234	160	2,975	318	1,203	402	0,0182	380	0,240	321
9	0,467	319	5,951	635	2,390	799	0,0363	755	0,479	643
10	0,933	639	11,282	1 262	4,780	1 598	0,0725	1 510	0,953	1 277

c – stężenie substancji zapachowej w powietrzu, C_{od} – stężenie zapachowe

Tabela 2. Zespół oceniający zapach

Lp.	Oceniający	Wiek	Płeć	Doświadczenie	Pochodzenie
1	BUK	27	K	10 m-cy	Miasto
2	AA	27	K	84 m-ce	Wieś
3	KM	26	K	88 m-cy	Wieś
4	BG	24	M	9 m-cy	Miasto
5	WOS	22	M	10 m-cy	Wieś
6	AH	22	K	12 m-cy	Miasto
7	FL	20	M	9 m-cy	Miasto
8	PF	20	K	17 m-cy	Miasto
9	AKU	20	K	10 m-cy	Miasto
10	IK	19	K	2 m-ce	Miasto

Dla każdej substancji zapachowej oraz oceniającego wyznaczono indywidualny próg wyczuwalności węchowej (najmniejsze stężenie, przy którym oceniający jeszcze czuje zapach) oraz określono ogólne wrażenie węchowe (tj. czy dana substancja zapachowa jest uznawana za przyjemną). Zbadano również jak zmienia się indywidualna opinia o zapachu w zależności od stężenia substancji zapachowej.

Zgromadzony zbiór danych przeanalizowano także pod kątem istnienia zależności

pomiędzy:

- indywidualnym progiem wyczuwalności danej substancji zapachowej lub
- indywidualnym progiem wyczuwalności odorantu odniesienia (n-butanolu), wykorzystywanego do selekcji osób oceniających zapach metodą olfaktometrii dynamicznej zgodnie z PN-EN 13725), a ocenami jakości hedonicznej. Ponadto sprawdzono, czy jest jakaś korelacja pomiędzy indywidualną zmiennością ocen jakości hedonicznej, a zmiennością wrażliwości węchowej na odorant odniesienia (n-butanol).

Pomiary indywidualnych progów wyczuwalności węchowej przeprowadzono metodą olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z PN-EN 13725. Do pomiarów zastosowano olfaktometr dynamiczny TO9 (rys. 1).

Oceny jakości hedonicznej dokonywano z użyciem dziewięciopunktowej skali pokazanej na rys. 2. Podczas pomiarów był prowadzony monitoring warunków panujących w laboratorium (kontrola temperatury, wilgotności i stężenia CO₂).



Rys. 1. Pomiar z zastosowaniem olfaktometru dynamicznego TO9

- 4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
ekstremalnie nieprzyjemny				obojętny				ekstremalnie przyjemny

Rys. 2. Skala jakości hedonicznej

Gazowe próbki o określonym stężeniu substancji zapachowej przygotowywano w workach z folii z politereftalanu etylenu za pomocą olfaktometru dynamicznego, poprzez odpowiednie rozcieńczenie próbki podstawowej. Próbkę podstawową przygotowywano poprzez nastrzyknięcie określonej objętości substancji zapachowej do określonej objętości czystego powietrza (po odparowaniu uzyskiwano gazową próbkę o oczekiwanym stężeniu substancji zapachowej).

Próbka o określonym stężeniu była prezentowana oceniającym bezpośrednio z worka (rys. 3), przy czym oceniający nie znali jej stężenia. Próbki prezentowano w seriach (jedna seria to dziesięć stężeń wybranej substancji zapachowej), w kolejności rosnących stężeń lub losowo. Pomiedzy poszczególnymi prezentacjami oraz seriami robiono niezbędne przerwy.

Liczba serii pomiarowych oraz substancji poddawanych analizie w ciągu jednego dnia była różna (zależała od dyspozycyjności osób oceniających).



Rys. 3. Ocena jakości hedonicznej

W wyniku przeprowadzonych badań nie zaobserwowano wyraźnej korelacji między wrażliwością węchową oceniających, a oceną jakości hedonicznej. Spostrzeżenia płynące z przeprowadzonej analizy pozwoliły na zaplanowanie dalszych badań zmierzających do opracowania procedury pomiarów jakości hedonicznej ograniczającej subiektywizm do minimum.

LITERATURA

- [1] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wszyński B. *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN (2002).
- [2] Polski Komitet Normalizacyjny. PN-EN 13725:2007 „Jakość powietrza – Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej”. Warszawa (2007).
- [3] Szynkowska M.I., Zwoździak J., *Współczesna problematyka odorów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (2010).
- [4] Brud, W., Konopacka-Brud I. *Podstawy perfumerii*. Oficyna Wydawnicza MA. Łódź (2009).
- [5] Mączka W., Wińska K., Grabarczyk M., Anioł M. *Właściwości biologiczne geraniolu*. Post Fitoter (2016).

Artur FRĄCKOWIAK*, Piotr TABERO

PODOBIENSTWA I RÓŻNICE W REAKTYWNOŚCI Li_2O z Al_2O_3 i z Fe_2O_3

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

WSTĘP

Faza LiCoO_2 powszechnie wykorzystywana, jako komponent do produkcji elektrod w akumulatorach litowo-jonowych jest coraz częściej zastępowana tańszymi i mniej uciążliwymi dla środowiska zamiennikami takimi jak LiNiO_2 , LiMn_2O_4 czy LiFePO_4 [1–8]. Przegląd literatury wykazał, że także fazy tworzące się w układach $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ mogą znaleźć zastosowanie do produkcji elektrod w akumulatorach litowo-jonowych [1–8]. Z analizy danych literaturowych wynika, że w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ tworzy się pięć związków chemicznych o następujących wzorach sumarycznych: Li_5AlO_4 , Li_3AlO_3 , $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$, LiAlO_2 oraz LiAl_5O_8 . Związki Li_5AlO_4 , LiAlO_2 i LiAl_5O_8 występują w postaci odmian niskotemperaturowych i wysokotemperaturowych, których zakresy termodynamicznej trwałości nie zostały jednoznacznie zdefiniowane [1–5]. Znana jest też wysokociśnieniowa odmiana LiAlO_2 , a wykorzystując metody soft-chemisty otrzymano kolejną odmianę polimorficzną tej fazy. Prace dotyczące reaktywności faz w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej pozwoliły między innymi na opracowanie nowych metod syntezy niskotemperaturowej odmian LiAlO_2 i wysokotemperaturowej odmiany LiAl_5O_8 .

Przeprowadzone studia literaturowe wykazały, że w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ tworzą się trzy związki chemiczne o sumarycznych wzorach Li_5FeO_4 , LiFeO_2 i LiFe_5O_8 [6–8]. Fazy Li_5FeO_4 i LiFe_5O_8 występują w postaci odmian niskotemperaturowych i wysokotemperaturowych, które są izostrukuralne z odpowiednikami tworzącymi się w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Na uwagę zasługuje bogaty polimorfizm LiFeO_2 , który obejmuje aż dziewięć odmian polimorficznych [6–8]. Odmianę $\alpha\text{-LiFeO}_2$ można otrzymać prażąc Li_2CO_3 i Fe_2O_3 w temperaturach wyższych niż 600°C [6–8]. Z kolei w wyniku długotrwałego ogrzewania $\alpha\text{-LiFeO}_2$ w temperaturze 400°C otrzymuje się odmianę $\beta\text{-LiFeO}_2$. Wygrzewanie $\alpha\text{-LiFeO}_2$ w temperaturze 480°C prowadzi do otrzymania odmiany $\gamma\text{-LiFeO}_2$. Z uwagi na małą termiczną stabilność pozostałych odmian LiFeO_2 ich otrzymanie możliwe było tylko metodami soft chemisty, w temperaturach nieprzekraczających najczęściej 200°C [6]. Pomimo licznych prac na temat układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ nadal istnieją różnice zdań badaczy dotyczące optymalnych metod syntezy i właściwości otrzymywanych faz. Celem przedstawionej pracy była weryfikacja danych literaturowych na temat układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, zbadanie właściwości otrzymanych faz oraz porównanie reaktywności Li_2O , którego prekursorem był Li_2CO_3 , z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

*Adres do korespondencji: Artur Frąckowiak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-065 Szczecin, Polska, e-mail: Artur.Frackowiak@zut.edu.pl

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań porównawczych wytypowano sześć próbek pogrupowanych w pary, o składach odpowiadających opisanym w literaturze fazom o sumarycznych wzorach Li_5MO_4 (Li_5AlO_4 i Li_5FeO_4), LiMO_2 (LiAlO_2 i LiFeO_2) oraz LiM_5O_8 (LiAl_5O_8 i LiFe_5O_8). Substratami użytymi do syntez faz były $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz Li_2CO_3 . Fazy otrzymywano prażąc odważone w odpowiednich proporcjach substraty w niezależnych eksperymentach w wybranych temperaturach z zakresu 600–1000°C. Do ustalenia składu fazowego próbek po poszczególnych etapach prażenia oraz charakteryzowania właściwości otrzymanych produktów zastosowano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na materiałach krystalicznych XRD, (Dyfraktometr Empyrean II, PANanalytical, Holandia), różnicową analizę termiczną DTA i analizę termogravimetryczną TGA (Derywatograf Paulik-Paulik-Erdey, MOM, Węgry), spektroskopię w podczerwieni IR (Spektrometr IR Specord M80, Niemcy) i spektroskopię UV-Vis-NIR/DRS (Spektrometr Jasco 670 ze sferą całkującą PIN 757, Japonia).

WYNIKI I DYSKUSJA

Badania mieszanin reakcyjnych zawierających Li_2CO_3 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o składach odpowiadających fazom LiFeO_2 i LiFe_5O_8 przeprowadzone metodą TGA wykazały, że wyraźne ubytki masy związane z uwalnianiem się CO_2 podczas reakcji pomiędzy substratami rozpoczynają się w temperaturze 500°C. Temperatura ta jest o 100°C niższa niż w przypadku analogicznych reakcji prowadzonych z użyciem Li_2CO_3 i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ponieważ postęp reakcji w temperaturze 500°C był niewielki, badania dotyczące porównania reaktywności przeprowadzono w zakresie temperatur 600–1000°C. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykazały, że w przypadku próbki o składzie odpowiadającej fazie LiFeO_2 w początkowym stadium reakcji tworzą się fazy LiFe_5O_8 , $\alpha\text{-LiFeO}_2$ i $\gamma\text{-LiFeO}_2$. Na dyfraktogramie zarejestrowanym po etapie prażenia w temperaturze 700°C zarejestrowano tylko zbiór refleksów charakterystycznych dla $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Prażenie w temperaturze 800°C nie zmieniło składu fazowego próbki. W wyniku długotrwałego ogrzewania próbki $\alpha\text{-LiFeO}_2$ w temperaturze 400°C nie udało się otrzymać fazy $\beta\text{-LiFeO}_2$ [6-8]. W początkowym etapie syntezy LiAlO_2 w mieszaninie reakcyjnej identyfikowano $\alpha\text{-LiAlO}_2$ i $\gamma\text{-LiAlO}_2$, jednakże czystą fazę $\gamma\text{-LiAlO}_2$ otrzymano dopiero po etapie prażenia w temperaturze 950°C. Z kolei w przypadku próbki o składzie odpowiadającej fazie LiFe_5O_8 już w początkowym etapie syntezy w mieszaninie reakcyjnej identyfikowano fazę LiFe_5O_8 , ale jednofazową próbkę otrzymano dopiero po etapie prażenia w 800°C. Proces syntezy LiAl_5O_8 ma bardziej złożony przebieg. W początkowym stadium reakcji w mieszaninie reakcyjnej identyfikowano $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Po etapie ogrzewania w temperaturze 700°C mieszanina reakcyjna zawierała dodatkowo wysokotemperaturową odmianę fazy LiAl_5O_8 a po etapie w 750°C także fazę $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Jednofazową próbkę wysokotemperaturowej odmiany LiAl_5O_8 otrzymano po etapie prażenia w temperaturze 900°C. Z kolei w przypadku próbki o składzie Li_5FeO_4 w początkowym etapie reakcji w mieszaninie reakcyjnej identyfikowano fazę $\gamma\text{-LiFeO}_2$. Po podwyższeniu temperatury do 650°C próbka zawierała dodatkowo

α -LiFeO₂. W temperaturze 750°C próbka uległa stopieniu, a jej dyfraktogram zawierał zbiór refleksów dyfrakcyjnych o dużej intensywności charakterystyczny dla α -LiFeO₂ i refleksy o małej intensywności, które przypisano Li₂CO₃. W przypadku syntezy Li₅AlO₄ w początkowym stadium reakcji w mieszaninie reakcyjnej identyfikowano α -LiAlO₂. Wraz ze wzrostem temperatury rosła wyraźnie zawartość fazy γ -LiAlO₂. Podobnie jak w przypadku syntezy Li₅FeO₅, w temperaturze 750°C próbka uległa stopieniu, a na jej dyfraktogramie zarejestrowano refleksy dyfrakcyjne charakterystyczne dla α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂ i Li₂CO₃.

W ramach pracy nie udało się otrzymać faz o sumarycznych wzorach Li₅FeO₄ i Li₅AlO₄, a ponadto nie identyfikowano ich w mieszaninach reakcyjnych po żadnym etapie syntezy.

Dyfraktogramy proszkowe α - i γ -LiAlO₂ oraz α - i γ -LiFeO₂ poddano wskaźnikowaniu i potwierdzono, że fazy te nie są izostrukuralne [6-8]. Wyniki wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych LiAl₅O₈ i LiFe₅O₈ wykazały, że fazy te krystalizują w kładzie regularnym i są izostrukuralne. Duża różnica wielkości promieni jonowych Al³⁺ i Fe³⁺ powoduje, że wartości parametrów komórek elementarnych i położenia kątowne refleksów na dyfraktogramach tych faz różnią się znacznie.

W ramach pracy zarejestrowano widma IR i UV-Vis-NIR/DRS jednofazowych próbek α - i γ -LiAlO₂, α -LiFeO₂ oraz wysokotemperaturowych odmian LiAl₅O₈ i LiFe₅O₈. Zarejestrowane widma IR otrzymanych faz różnią się znacznie, co pozwala na zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do identyfikowania tych faz.

LITERATURA

- [1] Fouad O. A., Farghaly F. I., Bahgat M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78 (2007) 65–69.
- [2] Gao J., Xiao S. Shi, R., Li H. Synthesis and ionic transport mechanisms of α -LiAlO₂, *Solid State Ionics*, 286 (2016) 122–134.
- [3] Özkan G., Incirkuş Ergençoglu V., Özkan G. Synthesis and characterization of solid electrolyte structure material (LiAlO₂) using different kinds of lithium and aluminum compounds for molten carbonate fuel cells, *Indian J. Chem. Techn.*, 23 (2016) 227–231.
- [4] Dhabekar B., Raja E. A., Gundu Rao T. K., Kher R. K., Bhatt B. C. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and ESR studies on LiAl₅O₈:Tb, *Indian J. Pure Ap. Phys.*, 47 (2009) 426–428.
- [5] Byker H. J., Eliezer I., Eliezer N., Howald R. A. Calculation of a Phase Diagram for LiO_{0.5}-AlO_{1.5} System, *J. Phys. Chem.*, 83 (18) (1979) 2349–2355.
- [6] Berbenni A., Marini A., Capsoni D. Solid State Reaction Study of the System Li₂CO₃/Fe₂O₃. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A J. Phys. Sci.*, 12 (1988) 997–1003.
- [7] Jiangang Li1, Jianjun Li 2, Jing Luo1, Li Wang2, Xiangming He2, Recent Advances in the LiFeO₂-based Materials for Li-ion Batteries *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1550–1561.
- [8] Demoisson G., Jeannot F., Gleizer C., Aubry J. C. R. Acad. Sci. Paris 272 (1971) 458.

Amanda GRYLEWICZ*, Manu JOSE, Sylwia MOZIA

WPŁYW NANORUREK HALOIZYTU MODYFIKOWANYCH SREBREM NA WŁAŚCIWOŚCI MEMBRAN Z POLIETEROSULFONU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

WSTĘP

Membrany polimerowe stosowane w oczyszczaniu wody i ścieków narażone są nie tylko na fouling, ale również na zjawisko biofoulingu, związane z powstawaniem na ich powierzchni biofilmu [1, 2]. Jedną z metod umożliwiających ograniczenie tego niekorzystnego zjawiska jest wprowadzanie w strukturę membran nanocząstek o właściwościach hydrofilowych i bakteriostatycznych. Wśród wielu nanomateriałów na szczególną uwagę zasługują nanorurki haloizytu (HNT), będące niedrogim napełniaczem pochodzenia naturalnego. Jednakże nanorurki haloizytu, pomimo iż poprawiają hydrofilowość membran oraz ich odporność na fouling, nie wykazują aktywności antybakteryjnej. W celu nadania im takich właściwości wprowadza się do ich struktury np. miedź [3] lub srebro [4]. Najczęściej stosowaną metodą osadzania nanocząstek srebra na HNT jest redukcja AgNO_3 za pomocą NaBH_4 [4,5]. Wprowadzenie tak modyfikowanego haloizytu do matrycy membran zwiększyło ich hydrofilowość, co przyczyniło się do wzrostu przepuszczalności oraz poprawy odporności na blokowanie. Ponadto badania mikrobiologiczne przeprowadzone z użyciem bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus* wykazały prawie całkowitą inaktywację modelowych mikroorganizmów w obecności modyfikowanych membran [4, 5]. Podobny efekt uzyskano również przy zastosowaniu odczynnika Tollensa jako prekursora srebra oraz aldehydu glutarowego jako reduktora i jednocześnie środka sieciującego [6].

Celem pracy było określenie wpływu modyfikowanych nanorurek haloizytu na właściwości membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu. Membrany otrzymano metodą inwersji faz przy użyciu *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika. Wprowadzane nanorurki HNT modyfikowano srebrem za pomocą prostych metod polegających na impregnacji i kalcynacji, bez użycia czynnika redukującego. Określono wpływ metody modyfikacji haloizytu na właściwości fizykochemiczne i antybakteryjne otrzymanych membran.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Nanorurki haloizytu modyfikowano srebrem metodą impregnacji. Przygotowano dwarodzaje modyfikowanego materiału: HNT-2hx0 oraz HNT-2hx3. W tym celu komercyjne nanorurki haloizytu (Sigma Aldrich, USA) dodano do 100mmol/dm^3 roztworu AgNO_3 i mieszano przez 2 h. Następnie otrzymany materiał wysuszono w 80°C przez 12h, po czym podzielono

*Adres do korespondencji: Amanda Grylewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10,70-322 Szczecin, e-mail: amanda.grylewicz@zut.edu.pl

na dwie części, z których jedną przemyto trzykrotnie wodą dejonizowaną. Obie próbki kalcynowano w piecu muflowym w temperaturze 400°C przez 2 h. Materiał bezpośrednio kalcynowany określono jako HNT-2hx0, natomiast przemywany wodą jako HNT-2hx3.

Analizę zawartości srebra w strukturze HNT przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) przy użyciu analizatora PANalytical Epsilon3 w atmosferze helu przy wykorzystaniu krzywej wzorcowej srebra w zakresie stężeń 0–5% wag.

Ultrafiltracyjne membrany z polietersulfonu przygotowano metodą inwersji faz przez żelowanie nierozpuszczalnikiem (wariant mokry). Membranę niemodyfikowaną (NM) oraz modyfikowane przygotowano poprzez rozpuszczenie 15%wag. polietersulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie. Nanomateriał wprowadzany był w ilości 1%wag. w stosunku do polimeru na etapie przygotowania roztworu błonotwórczego. W celach porównawczych przygotowano membranę zawierającą niemodyfikowany HNT (PES/HNT) oraz dwie membrany zawierające haloizyt modyfikowany srebrem: PES/HNT-2hx0 oraz PES/HNT-2hx3.

W celu określenia właściwości fizykochemicznych membran zmierzono ich porowatość oraz kąty zwilżania. Porowatość membran zbadano metodą grawimetryczną na podstawie różnic masy membrany mokrej i suchej. Kąty zwilżania wyznaczono metodą siedzącej kropli przy użyciu goniometru model 260 (ramé-hart instruments co., USA). Na powierzchnię membrany nanoszona była kropla wody (0,066 μ S/cm, Elix 3, Milipore) o objętości 10 μ l.

Badania właściwości antibakteryjnych membran przeprowadzono wykorzystując bakterie *Escherichia coli*. Zawiesinę bakterii o gęstości optycznej 0,5 w skali McFarlanda wraz z próbką membrany (12,5 cm x 4,5 cm) mieszano przez 24h w temperaturze 37°C z prędkością 250 obr/min.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Analiza XRF wykazała, że materiał HNT-2hx0 zawierał w swojej strukturze ok. 10-krotnie więcej Ag (4,1%wag.) niż materiał HNT-2hx3, przemywany wodą dejonizowaną (0,4% wag.).

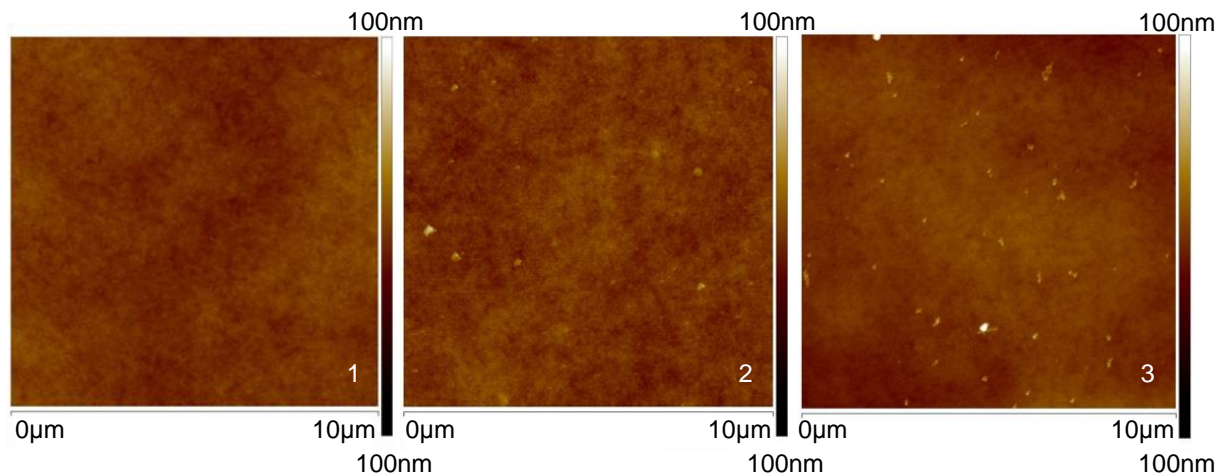
W tabeli 1 przedstawiono porowatość membran oraz wartości kątów zwilżania. Wprowadzenie nanomateriału spowodowało nieznaczny wzrost porowatości membrany oraz zmniejszenie wartości kąta zwilżania. Nie zaobserwowano natomiast istotnych różnic między kątami zwilżania zmierzonymi dla membrany z dodatkiem czystego haloizytu i HNT modyfikowanego srebrem.

Tabela 1. Właściwości otrzymanych membran

Parametr	Nazwa membrany			
	NM	PES/HNT	PES/HNT-2hx3	PES/HNT-2hx0
Porowatość [%]	70	72	72	72
Kątzwilżania [°]	53	49	48	48
Chropowatość [nm]	4,6	5,1	5,1	5,1

Rysunek 1 przedstawia zdjęcia AFM powierzchni membrany niemodyfikowanej (rys. 1. 1), membrany zawierającej czysty HNT (rys. 1.2) oraz membran z dodatkiem haloizytu modyfikowanego srebrem (rys. 1.3). Wprowadzony napelniaz był dobrze zdyspergowany na

powierzchni membrany, a rozmiar widocznych nanocząstek nie przekraczał 150 nm. Chropowatość powierzchni membran wzrosła po wprowadzeniu napełniacza z 4,6 nm do 5,1 nm.



Rys. 1. Zdjęcia AFM powierzchni membran 1-NM, 2-PES/HNT, 3-PES/HNT-2hx0

Wprowadzenie w strukturę membran haloizytu zawierającego Ag spowodowało wzrost ich właściwości antybakteryjnych. Zahamowanie wzrostu bakterii w przypadku membrany PES/HNT-2hx0 było wyższe (17%) niż w obecności membrany PES/HNT-2hx3 (9%). Wyniki uzyskane podczas badań mikrobiologicznych wskazują na znaczący wpływ zawartości Ag w nanomateriale na właściwości bakteriostatyczne membran. Materiał zawierający 4,1% wag. srebra (HNT-2hx0) po wprowadzeniu do membrany nadawał jej większą zdolność do zahamowania wzrostu bakterii, niż materiał zawierający 0,4% wag. srebra (HNT-2hx3).

WNIOSKI

Wprowadzenie nanorurek haloizytu do ultrafiltracyjnej membrany polimerowej z polietersulfonu wpłynęło na właściwości fizykochemiczne otrzymanych membran. Zastosowanie 1% wag. HNT oraz modyfikowanego HNT przyczyniło się do zwiększenia porowatości membran z poziomu 70% do 72% oraz zmniejszenia kąta zwilżania z 53° do 48°. Analiza powierzchni membran metodą mikroskopii AFM wykazała dobrą dyspersję modyfikatora. Wprowadzenie srebra do struktury HNT nadało nanocząstkom właściwości biobójcze. Membrana modyfikowana napełniaczem HNT-2hx0 ze względu na większą zawartość srebra w tym nanomateriale (4,1% wag.) wykazywała lepsze właściwości antybakteryjne niż membrana PES/HNT-2hx3.

LITERATURA

- [1] Qin J.J., Oo M.H., Li Y. Development of high flux polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes from a low critical solution temperature dope via hypochlorite treatment. *J. Membr. Sci.* 247 (2005) 137–142.
- [2] Singh A.K., Singh P., Mishra S., Shahi V.K. Anti-biofouling organic-inorganic hybrid membrane for water-treatment. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1834–1844.

- [3] Duan L., Zhao Q., Liua J., Zhang Y. Antibacterial behavior of halloysite nanotubes decorated with copper nanoparticles in a novel mixed matrix membrane for water purification. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 1 (2015) 874–881.
- [4] Chen Y., Zhang Y., Zhang H., Liu J., Song C. Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyether-sulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 12–20.
- [5] Zhao Q., Hou J., Shen J., Liua J., Zhang Y. Long-lasting antibacterial behavior of novel mixed matrix water purification membrane. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 18696–18705.
- [6] Liang X., Qin L., Wang J., Zhu J., Zhang Y., Liu J. Facile construction of long-lasting antibacterial membrane by using an orientated halloysite nanotubes interlayer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 3235–3245.

Konrad GZIUT*

WPŁYW MONOMERÓW WIELOFUNKCYJNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI KLEJÓW BAZUJĄCYCH NA SYROPACH POLIMEROWYCH, OTRZYMANYCH NA DRODZE FOTOPOLIMERYZACJI W MASIE

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Indukowana światłem reakcja polimeryzacji jest szeroko stosowana w przemyśle i stanowi przedmiot badań wielu ośrodków naukowych. Rozwój technologii UV nastąpił w latach 90. XX wieku. W 1995 roku światowy rynek systemów utwardzanych promieniowaniem UV osiągnął poziom miliarda dolarów [1]. W ostatnich latach technologia ta szybko rozprzestrzeniła się w przemyśle materiałów adhezyjnych (w tym, klejów) za sprawą swych wyjątkowych zalet, takich jak możliwość wykluczenia rozpuszczalników z procesów czy niskie zużycie energii. W procesach fotopolimeryzacji szczególnie szeroko stosowane są monomery, oligomery oraz polimery akrylanowe, ze względu na ich doskonałe właściwości fizyczne i starzeniowe, wysoką reaktywność oraz szeroką gamę tych materiałów co daje możliwość uzyskiwania produktów o zróżnicowanych cechach. W składzie fotopolimeryzujących kompozycji znajdują się najczęściej monomery czy oligomery (mono- bądź wielofunkcyjne), fotoinicjatory (choć znane są układy bez fotoinicjatora) oraz różnego rodzaju dodatki [2, 3]. Fotopolimeryzację cechuje więc duża szybkości reakcji, niższe koszty energii czy w końcu możliwość prowadzenia polimeryzacji bez użycia rozpuszczalników. Wymienione korzyści powodują, że jest uznawana za metodę proekologiczną, chętnie stosowaną w wielu gałęziach przemysłu (np. farbiarskim, lakierniczym, klejowym, stomatologicznym czy drukarskim) oraz intensywnie rozwijaną przez ośrodki badawcze [4–6].

Najczęściej technika fotopolimeryzacji wykorzystywana jest do sieciowania cienkich warstw materiałów polimerów. Można jednak znaleźć doniesienia literaturowe o metodzie fotopolimeryzacji w masie, która służy do otrzymywania surowców bądź półproduktów, znajdujących zastosowanie jako spoiwa do produkcji farb, lakierów czy klejów. Takie półprodukty, określa się w literaturze jako syropy polimerowe - będące roztworami polimerów w pozostałych (nieprzereagowanych) monomerach. Uzyskane syropy o odpowiedniej lepkości mogą być gotowymi produktami do aplikacji (po ewentualnym wymieszaniu z dodatkami) i sieciowania [7–9]. Ostatnio ukazały się także doniesienia naukowe o wykorzystaniu fotopolimeryzacji w masie do otrzymywania klejów. W odniesieniu do klejów samoprzylepnych, jest to technika nie stosowana przemysłowo, chociaż ze względu na swoje liczne zalety, bardzo interesująca dla przemysłu. Jak wiadomo, kleje samoprzylepne są szeroko stosowane od końca XIX wieku [10]. Początkowo używano ich do wytwarzania taśm medycznych, opatrunkowych. Pierwszy amerykański patent, w którym opisano zastosowanie materiału samoprzylepnego w miękkich, przylegających bandażach pojawił się w 1846 roku [10]. Dziś stosowane

* Adres do korespondencji: Konrad Gziut, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: konrad.gziut@gmail.com

są do wytwarzania różnorodnych wyrobów: od taśm montażowych, etykiet i folii ochronnych – po produkty medyczne w postaci plastrów, bandaży czy elektrod biomedycznych [11]. Głównymi właściwościami klejów samoprzylepnych są: adhezja (odporność na odrywanie od powierzchni), kohezja (zwana też wytrzymałością wewnętrzną kleju) oraz kleistość/ lepność (miara samoprzylepności) [12]. W projektowaniu tego typu materiałów niezwykle istotne jest aby zachować odpowiednie proporcje między siłami kohezji i adhezji usieciowanego kleju [13]. Jednym ze sposobów uzyskania wysokiej kohezji filmów klejowych jest wprowadzenie do receptury kleju monomerów wielofunkcyjnych. Związki te pozwalają na uzyskanie odpowiedniej gęstości sieci, która decyduje o wewnętrznej sile spójności kleju. Jest to szczególnie istotne przy otrzymywaniu tego typu materiałów z syropów polimerowych, których stopień konwersji monomerów wynosi zazwyczaj ok. 40–70%. Sieciowanie jest więc procesem, na etapie którego można w znaczący sposób manipulować właściwościami materiałów samoprzylepnych, co czyni go bardzo istotnym elementem w procesie wytwarzania tego typu wyrobów.

W pracy przedstawiono wpływ trzech wybranych wielofunkcyjnych akrylanów na właściwości samoprzylepne klejów, które poddano sieciowaniu promieniowaniem UV. Bazę wytworzonych klejów otrzymano na drodze fotopolimeryzacji w masie trzech monomerów: akrylanu butylu (BA), metakrylanu butylu (BMA) oraz akrylanu 2-hydroksyetylu (EHA) inicjowanej UV przez rozpad ketonu 1-hydroksy-cykloheksylofenylu (Omnirad 184, IGM Resins). Zbadano przebieg procesu fotopolimeryzacji w/w monomerów metodą różnicowej fotokalorymetrii skaningowej, określono zawartość nieprzereagowanych monomerów w uzyskanym syropie metodą termogravimetryczną oraz masę cząsteczkowo uzyskanego polimeru metodą chromatografii żelowej. Wytworzony syrop polimerowy wymieszano następnie z dodatkami (fotoinicjator, wielofunkcyjny monomer oraz środek pomocniczy poprawiający zwilżalność podłoża) i poddano sieciowaniu przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej. Testowanymi monomerami wielofunkcyjnymi (w ilości 1, 2, 3% wag.) były: diakrylan heksanodiolu (HDDA), diakrylan glikolu dipropylenowego (DPGDA) oraz metakrylan allilu (AMA). Gotowe kompozycje aplikowano na folię poliestrową (filmy klejowe o gramaturze ok. 100g/m²) i sieciowano promieniowaniem UV o łącznej dawce ok. 8J/cm². Zbadano wpływ czasu naświetlania filmów klejowych na jego właściwości, tj. adhezję, kohezję oraz lepność. Ponadto oznaczono procentową zawartość żelu, powstałą w wyniku sieciowania.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż dodatek wielofunkcyjnych akrylanów znacząco poprawia kohezję filmów klejowych, która rośnie wraz z ilością modyfikatora w próbce oraz wydłużeniem czasu naświetlania. Wyższe wyniki uzyskano dla próbek zawierających HDDA. W przypadku adhezji, wyraźna jest zależność jej spadku wraz z rosnącą zawartością wielofunkcyjnego monomeru – ta prawidłowość wystąpiła dla wszystkich układów. Najniższą adhezję cechował się film klejowy zawierający 3% wag. HDDA – 2,07 N/25 mm (próbka bez rozcieńczalnika – 14 N/25mm). Natomiast najwyższą adhezję odnotowano dla próbki z 1% wag. dodatkiem DPGDA (38,3 N/25mm).

Z kolei w przypadku badań lepności stwierdzono, iż materiały z DPGDA w ilości 2 i 3% wag. wykazały wyższe wartości tego parametru niż przy 1% dodatku. Jest to odwrotna tendencja niż w przypadku próbek z pozostałymi rozcieńczalnikami. Najwyższą wartość odnotowano dla materiału o 1% wag. zawartości AMA – 10,7 N. Przeprowadzone badania pozwa-

lają stwierdzić, że wprowadzenie środków sieciujących w ilości pozwalającej na otrzymanie usieciowanej struktury (materiał po usunięciu nie zostawia śladów na podłożu) wpływa na obniżenie adhezji oraz kleistości (w porównaniu z klejem bez modyfikatorów) podwyższając kohezję, co jest zgodne z wiedzą literaturową. Spośród testowanych monomerów wielofunkcyjnych, tylko diakrylan heksanodiolu pozwala na otrzymanie usieciowanej struktury materiału już przy 1% wag. dodatku.

LITERATURA

- [1] A.B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer. Photopolymerization: fundamentals and application, ACS symposium series, 673, Waszyngton 1997.
- [2] S.S. Baek, S.J. Jang, S.H. Hwang, Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives: effects of substituent structure of acrylate monomer, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2016, 64, 72–77.
- [3] X. Pan, N. Malhotra, S. Dadashi-Silab, K. Matyjaszewski, A Simplified Fe-Based PhotoATRP Using Only Monomers and Solvent, *Macromol. Rapid Commun.* 2017, 38, 1600651.
- [4] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog. Polym Sci.* 1996, 21, 593–650.
- [5] J. Pączkowski, *Fotochemia polimerów: teoria i zastosowanie*, Toruń 2003.
- [6] E. Andrzejewska, A. Marcinkowska, M. Podgórska, I. Stępnia, M. Sądej, Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały, *Polimery* 2009, 54, 327–334.
- [7] S.S. Baek, S.J. Jang, S.W. Lee, S.H. Hwang, Effect of Chemical Structure of Acrylate Monomer on the Transparent Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Optical Applications, *Polymer Korea*, 2014, 38 (5) 682–686.
- [8] S.S. Baek, S.H. Hwang, Eco-friendly UV-curable pressure sensitive adhesives containing acryloyl derivatives of monosaccharides and their adhesive performances, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2016, 70, 110–116.
- [9] P. Bednarczyk, K. Gziut, A. Kowalczyk, Preparation and properties of urethane acrylate varnishes obtained by bulk photopolymerization, *Przem. Chem.*, 2018, 97(11), 1000–1002.
- [10] I. Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, Marcel Dekker, New York 2004, Introduction.
- [11] A.K. Antosik, Z. Czech, P. Bednarczyk, Samoprzylepne etykiety dyspergowalne w wodzie – otrzymywanie i badanie, *Elastomery* 2015, 19, 4, 18–21.
- [12] Z. Czech, A. Kowalczyk, Fotoreaktywne termotopliwe kleje samoprzylepne na bazie poliakrylanów, *CHEMIK* 2014, 68, 1, 53–60.
- [13] Z.Czech, J.Kabatc, P. Ragańska, K.Jurek, 2-Methylbenzothiazolium derivatives as cationic photoreactive crosslinker for acrylic pressure-sensitive adhesives containing oxirane groups from glycidyl methacrylate, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2018, 80, 39–42.

Patrycja IDZIASZEK*

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POLIPROPYLENOWYCH MEMBRAN ZASTOSOWANYCH W KONTAKTORZE MEMBRANOWYM DO ROZDZIELENIA ŚCIEKÓW ZAOLEJONYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Biotechnologii

Mieszanki wodno-olejowe zawierające w składzie oleje rozproszone i zawieszane substancje organiczne pochodzą z różnych źródeł przemysłowych i procesów technologicznych. Do niektórych z nich zaliczamy: transport morski oraz wydobycie surowców (ropa naftowa, gaz ziemny), jak również mogą być skutkiem uszkodzeń i awarii urządzeń. Wody zaolejone pochodzące z morskich i lądowych instalacji stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Stężenie substancji ropopochodnych w tych ściekach często przekracza 1000 ppm. Z tego względu konieczne muszą być one poddane procesowi wieloetapowego oczyszczania przed ich odprowadzeniem do środowiska. Nawet niewielkie zanieczyszczenia, na poziomie powyżej 10 ppm oleju, niszczą i oblepiają rury, zawory, a także inne urządzenia hydrauliczne, ponadto tworząc placek filtracyjny powodują zwiększone zużycia energii maszyn. Ze względu na coraz bardziej restrykcyjne wymagania ochrony środowiska ścieki zaolejone muszą być poddawane oczyszczeniu w celu zmniejszenia zawartości oleju do maximum 5 ppm [1].

Złożony skład ścieków zaolejonych, właściwości fazy olejowej oraz obecność w ściekach różnego rodzaju związków powierzchniowo-czynnych powoduje, że usunięcie oleju i innych zanieczyszczeń do poziomu wymaganego prawem może być niewystarczające podczas pojedynczego procesu separacji. Z tego względu proces technologiczny oczyszczania takich ścieków jest skomplikowany i wieloetapowy. Zazwyczaj składają się na niego: obróbka wstępna (grawitacyjne oddzielenie i filtracja), usuwanie emulsji (flotacja i koagulacja), i końcowe dokładne doczyszczanie ścieków na przykład przez zastosowanie procesów membranowych.

Procesy membranowe klasyfikuje się umownie według wielu kryteriów, takich jak: wielkości rozdzielanych cząsteczek, rodzaju i struktur membran. Jednym z kilku znanych procesów rozdzielania jest destylacja membranowa. MD jest to proces odparowania składników roztworu zasilającego przez wypełnione fazą gazową pory membrany, za którą ma miejsce kondensacja wydzielonych składników. Proces ten przebiega z przemianą fazową, transportem masy oraz ciepła. Destylacja membranowa jest procesem o znacznie mniejszych wymaganiach dotyczących wstępnej obróbki wody zasilającej [2].

Niniejsza praca prezentuje przeprowadzone badania procesu separacji rzeczywistych ścieków zaolejonych, w której zastosowano wariant bezpośredniej kontaktowej destylacji

* Adres do korespondencji: Patrycja Idziaszek, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: wesolowska.patrycja@zut.edu.pl

membranowej, realizowany za pomocą modułów kapilarnych. Do przeprowadzania badań wykorzystano polipropylenowe membrany kapilarne Accurel PP V8/2 HF niemieckiej firmy Membrana GmbH. Do badań zastosowano membrany z/bez dodatkowej warstwy siatki oplatającej powierzchnię kapilary. Membrany zostały zainstalowane w modułach zanurzeniowych (bez obudowy zewnętrznej), które zostały zamontowane wewnątrz szklanego reaktora i umieszczone na mieszadle magnetycznym. Destylat pompowano pompą perystaltyczną wewnątrz membran kapilarnych, a następnie zawracano. Zbiornik wody destylowanej był schładzany wodą wodociągową. Roztwór zasilający stanowił ściek zaolejony. W badanym przypadku ściek zawierał niewielką ilość substancji olejowych (ok.10 ppm), jednakże podczas ciągłego procesu destylacji membranowej, wskutek systematycznego zatężania, stężenie oleju w roztworze nadawy wzrastało. Zaobserwowano niewielki wpływ wzrastającego stężenia na spadek wydajności procesu. Stwierdzono, że głównym powodem był fouling membran. Podczas prowadzenia badań zauważono na powierzchni membran brązowy osad. Po przeszło 250 godzin pracy, membrany zostały wypłukane w wodzie destylowanej, co spowodowało usunięcie większości osadu z powierzchni membran. W efekcie płukania wydajność procesu MD ponownie wzrosła do początkowej wielkości.



Rys. 1. Instalacja destylacji membranowej (MD): 1 – zbiornik nadawy z zanurzonymi modułami membranowymi, 2 – płyta grzewcza z mieszaniem, 3 – pompa perystaltyczna, 4, 5 – zbiornik destylatu wraz z chłodnicą

W badaniach potwierdzono możliwość wykorzystania membran Accurel PP do rozdzielania ścieków zaolejonych. Zastosowane membrany wykazały dobrą odporność na zwilżanie. Zwiększenie stężenia oleju w nadawie zmniejszyło wydajność procesu, co wynikało z obniżenia prężności pary nad roztworem oraz blokowania powierzchni przez wytrącony brunatny osad.

LITERATURA

- [1] Międzynarodowa Konwencja o Zapobieganiu Zanieczyszczeniu Morza przez Statki MARPOL 73/78, Jednolity tekst wg stanu na 31.12.1996 r., Polski Rejestr Statków, Gdańsk 1997.
- [2] El-Bourawi, Ding Z., Khayet M., 2006, A framework for better understanding membrane separation process, Journal Membrane Science, Vol.285, No.(1–2).

REAKTYWNOŚĆ TLENKU WANADU(V) WOBEC WĘGLANU MANGANU(II)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Z dostępnej literatury wiadomo, że w układzie $\text{MnO}-\text{V}_2\text{O}_5$ tworzą się cztery wanadany(V) manganu(II): MnV_2O_6 , $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_3$ i $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [1–6]. W większości, publikacje dotyczą właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania metawanadanu(V) manganu(II) i diwanadanu(V) manganu(II) [2–4]. Ortowanadan(V) manganu(II) został zbadany w ograniczonym zakresie [5, 6]. Nieliczne prace związane z $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ dotyczą, przede wszystkim jego struktury i właściwości magnetycznych [5, 6]. Otrzymywanie nanooksodiwanadanute-tramanganu zostało opisane tylko w jednej pracy [6]. W dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych informacji na temat struktury i właściwości fizykochemicznych $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Biorąc pod uwagę sprzeczne informacje co do liczby istniejących związków w układzie $\text{MnO}-\text{V}_2\text{O}_5$ celem tej pracy było ustalenie jakie wanadany(V) manganu(II) można otrzymać w atmosferze powietrza, a jakie w atmosferze argonu.

Uwzględniając fakt, że tlenek manganu(II) nie jest związkiem stechiometrycznym do syntez wanadanów(V) tworzących się z jego udziałem użyto tlenek V_2O_5 i MnCO_3 jako prekursora MnO .

Mieszanki substratów o wybranych składach ujednorodniano, pastylkowano, a następnie ogrzewano w atmosferze powietrza lub argonu w dwudziestogodzinnych etapach. Po zakończonej syntezie, próbki chłodzono do temperatury otoczenia, ponownie ważono, rozcierano w moździerzu oraz sprawdzano ich skład fazowy metodą XRD. Wybrane próbki poddawano badaniom metodą DTA-TG. Otrzymywane dyfraktogramy porównywano z kartami PDF, a efekty odczytywane z derywatogramów konfrontowano z danymi literaturowymi. Syntezę prowadzono do czasu, aż próbki osiągnęły oczekiwany stan równowagi. Do syntezy w atmosferze powietrza wykorzystano piec komorowy. Ogrzewanie próbek w argonie odbywało się w piecu rurowym.

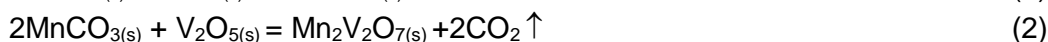
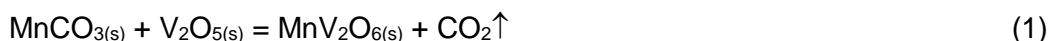
W celu otrzymania wanadanów(V) manganu(II) badania rozpoczęto od przygotowania czterech próbek, których skład odpowiadał składowi stechiometrycznemu znanych z literatury czterech związków: MnV_2O_6 , $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ i $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

Skład mieszanin wyjściowych, etapy ogrzewania oraz wyniki XRD po kolejnych etapach ogrzewania próbek zostały przedstawione w tab. 1. Po każdym etapie ogrzewania kontrolowano zmianę masy próbek.

Wyniki analizy metodą XRD wskazały, że w wyniku syntezy metodą konwencjonalnego prażenia próbek w atmosferze powietrza, otrzymano tylko: metawanadan(V) manganu(II)

* Adres do korespondencji: Karolina Jamróz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al.Piastów 42, 71-065 Szczeci, Polska, e-mail: karloninajamroz.1900@wp.pl

oraz wysokotemperaturową odmianę diwanadanu(V) manganu(II). Związki te otrzymano zgodnie z równaniami:



W warunkach prowadzonych syntez nie udało się otrzymać ortowanadanu(V) manganu(II) i nanooksodiwanadanutetramanganu. Po ostatnim etapie ogrzewania na dyfraktogramach próbek, których skład mieszanin wyjściowych odpowiadał $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ i $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (tab. 1. próbka nr 3 i 4), zidentyfikowano jedynie $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ i Mn_2O_3 .

Tabela 1. Skład mieszanin wyjściowych oraz związki zidentyfikowane po poszczególnych etapach prażenia próbek w atmosferze powietrza

Lp.	Skład mieszanin wyjściowych [% mol]		Wyniki analizy XRD					
	MnCO_3	V_2O_5	I etap 550°C	II etap 600°C	III etap 750°C	IV etap 850°C	V etap 900°C	VI etap 925°C
1	50,00	50,00	MnV_2O_6 , V_2O_5	MnV_2O_6	-	-	-	-
2	66,67	33,33	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, MnV_2O_6	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, MnV_2O_6	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, MnV_2O_6	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$	-
3	75,00	25,00	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3
4	80,00	20,00	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3

W następnym etapie badań sporządzono ponownie cztery mieszaniny o składach tak dobranych, aby skład ich reprezentował, znane z literatury, wanadany(V) manganu(II). Próbkę ogrzewano w atmosferze argonu. Etapy ogrzewania oraz wyniki badań próbek metodą XRD po każdym etapie ogrzewania przedstawiono w tab.1 i 2.

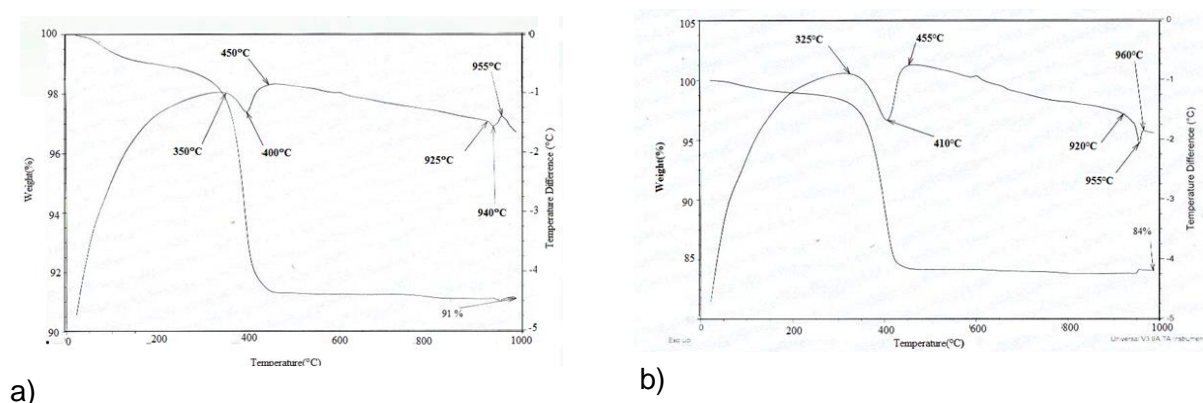
Tabela 2. Skład mieszanin wyjściowych oraz związki zidentyfikowane po poszczególnych etapach prażenia próbek w atmosferze argonu

Lp.	Skład mieszanin wyjściowych [% mol]		Wyniki analizy XRD					
	MnCO_3	V_2O_5	I etap 550°C	II etap 600°C	III etap 700°C	IV etap 800°C	V etap 900°C	VI etap 925°C
1	50,00	50,00	MnV_2O_6	-	-	-	-	-
2	66,67	33,33	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$	-	-	-
3	75,00	25,00	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4
4	80,00	20,00	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4	$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_6$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4

W wyniku syntezy przeprowadzonej w atmosferze argonu czysty MnV_2O_6 powstał już w pierwszym etapie prażenia (550°C– 20h), natomiast $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ otrzymano po trzecim etapie prażenia w temperaturze 700°C w ciągu 20 h . Na dyfraktogramach próbek, których skład odpowiadał wanadom: $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ i $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (tab. 2 próbki nr 3 i 4), nie znaleziono zbioru

linii XRD charakteryzujących ortowanadan(V) manganu(II) lub nanooksodiwanadan-tetramanganu. Na dyfraktogramach tych próbek po kolejnym etapie ich ogrzewania w temperaturze 700°C zarejestrowano zbiór linii charakteryzujących dwa związki tj. β - $Mn_2V_2O_7$ i Mn_2O_3 . Dyfraktogramy próbek po ich ogrzewaniu w kolejnych etapach, oprócz zbiorów linii charakteryzujących diwanadan(V) manganu(II) i tlenku manganu(III), zawierały dodatkowo linie związane z obecnością niewielkiej ilości Mn_3O_4 .

Następnym etapem badań było sprawdzenie, czy związki $Mn_3(VO_4)_2$ i $Mn_4V_2O_9$ można otrzymać w wyniku reakcji $Mn_2V_2O_7$ z $MnCO_3$. W tym celu sporządzono dwie mieszaniny o składach: $Mn_2V_2O_7 + MnCO_3$ i $Mn_2V_2O_7 + 2MnCO_3$. Na podstawie wyników pomiarów metodą DTA-TG (rys.) mieszanin węglanu manganu(II) i diwanadanu(V) manganu(II) o składach odpowiadającym tym dwóm wanadanom, ustalono temperatury ogrzewania próbek, dobierając temperaturę tak, aby była znacznie wyższa niż temperatura końca pierwszego, endotermicznego efektu związanego z rozkładem węglanu manganu(II), a zarejestrowanego podczas pomiaru i jednocześnie była niższa niż temperatura początku drugiego efektu.



Rys.1. Krzywe DTA-TG mieszanin $MnCO_3$ z $Mn_2V_2O_7$ o składach odpowiadającym a) $Mn_3(VO_4)_2$, b) $Mn_4V_2O_9$ (atmosfera argonu)

Obie próbki były ogrzewane w dwóch etapach: 900°C i 930°C, w atmosferze argonu. Na dyfraktogramach obu próbek, po pierwszym etapie ogrzewania został zarejestrowany zbiór linii dyfrakcyjnych należący do diwanadanu(V) manganu(II) i tlenku manganu(III). W 930°C próbki były nadtopione. Analiza XRD próbek wykazała obecność ortowanadanu(V) manganu(II), obok $Mn_2V_2O_7$ i MnO_2 . Ponownie naważono próbki o składach odpowiadających $Mn_3(VO_4)_2$ i $Mn_4V_2O_9$, a następnie ogrzewano je w temperaturze 990°C, a więc w temperaturze wyższej niż drugi efekt endotermiczny rejestrowany na krzywych DTA mieszanin (rys. 1). Próbki po tym etapie ogrzewania były stopione. Na dyfraktogramach obu próbek, obok linii charakteryzujących β - $Mn_2V_2O_7$, zarejestrowane były także wyraźne linie XRD odpowiadające związkom: $Mn_3(VO_4)_2$ i $Mn_4V_2O_9$.

Przedstawione w pracy wyniki badań stanowią podstawę do sformułowania następujących wniosków:

- W fazie stałej $MnCO_3$ i V_2O_5 , zarówno w atmosferze powietrza, jak i argonu, nie są inertne wobec siebie, lecz reagują z utworzeniem dwóch związków: metawanada-

nu(V) manganu(II) oraz diwanadan(V) manganu(II). W atmosferze argonu, diwanadan(V) manganu(II) otrzymano w temperaturze o 200°C niższej niż w przypadku syntezy w powietrzu.

- Czystego ortowanadanu(V) manganu(II) oraz nanooksodiwanadantetramanganu nie otrzymano, zarówno w wyniku reakcji węgla manganu(II) z tlenkiem wanadu(V), jak i na drodze syntezy zachodzącej pomiędzy MnCO_3 , a otrzymanym $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Badania są kontynuowane w celu opracowania metod syntezy zarówno $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ i $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

LITERATURA

- [1] Fiotiev A., Slobodin B., Khodos M. Vanadaty, sostav, sintez, strukturam svoistva. Izd. Nauka, Moskwa (1988).
- [2] Kim S., Ikuta H., Wakitara M. Synthesis and characterization of MnV_2O_6 as a capacity anode material for a lithium secondary battery *Solid State Ionics* 139 (2001) 57–65.
- [3] Muller-Buschbaum H., Kobel M. Zur Kristallchemie von Oxovanadaten $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ und MnV_2O_6 . *J. Alloys Compd.* 176 (1991) 39–46.
- [4] Liao J., Leroux F., Payen C., Guyomard D., Piffard Y. Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese(II) Divanadate: $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. *J. Solid Chem.* 121 (1996) 214–224.
- [5] Wang X., Liu Z., Ambrosini A. Crystal growth, structure, and properties of manganese orthovanadate $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$. *Solid State Sci.* 2 (2000) 99–107.
- [6] Clark G., Morley R., Pick A. Manganese orthovanadate $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1841–1843.

Artur JANISZEWSKI*, Konrad WITKIEWICZ

METODY GRANULACJI WIELOSKŁADNIKOWYCH NAWOZÓW MINERALNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

Nawozy mineralne stanowią podstawowe źródło makroelementów takich jak azot, fosfor, potas, siarka, wapń czy magnez oraz mikroelementów (bor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, molibden, cynk) niezbędnych do uzyskania jak najwyższych plonów w produkcji roślinnej [1]. Nawozy produkowane w zakładach chemicznych mogą zawierać jeden składnik pokarmowy lub są wieloskładnikowymi mieszaninami dostarczającymi roślinom na przykład azot i fosfor (nawozy NP), azot, fosfor i potas (nawozy NPK), itp.

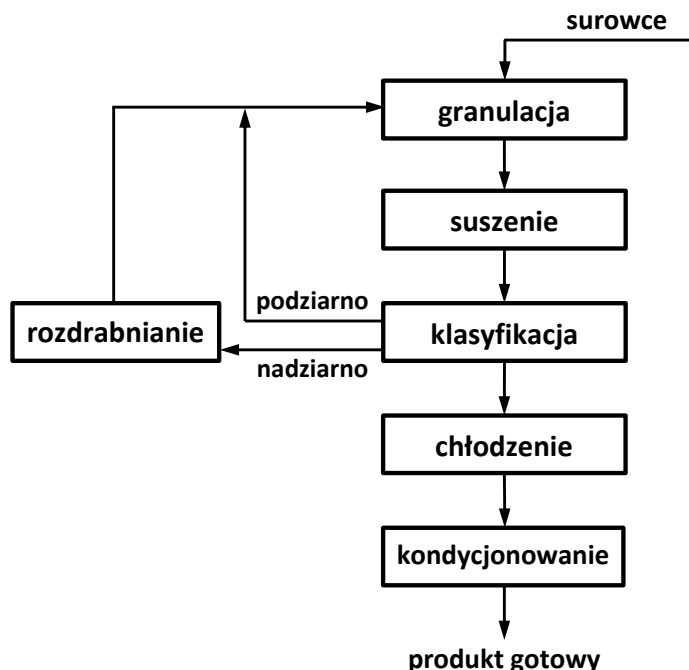
Produkowane obecnie mineralne nawozy wieloskładnikowe w zdecydowanej większości posiadają postać granulowaną. Taka postać produktów determinuje sposób ich wytwarzania i aplikowania na polach uprawnych. Aby produkt mógł być dopuszczony do obrotu handlowego powinien spełniać szereg wymogów prawnych obowiązujących w Polsce jak i w Unii Europejskiej. Podstawowe wymagania dotyczące między innymi sposobu oznaczania składu nawozów, ich oznakowania i pakowania zawarto w Rozporządzeniu (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady [2]. W Polsce obowiązującym aktem prawnym w tym zakresie jest Ustawa o nawozach i nawożeniu [3] oraz Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczenia informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego [1].

Nawóz o dobrej jakości, w myśl powyższych uregulowań prawnych, powinien posiadać zgodną z deklarowaną zawartość składników pokarmowych i ewentualnych zanieczyszczeń oraz odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Tak zwany „nawóz kompleksowy” zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady [2] jest nawozem wieloskładnikowym, otrzymanym w wyniku reakcji chemicznej w procesie rozpuszczania, albo w stanie stałym w wyniku granulacji. Sposób prowadzenia procesu granulacji wpływa na właściwości chemiczne produktu (skład chemiczny) oraz właściwości fizyczne ziarna takie jak: rozmiar, kształt, powierzchnia właściwa, struktura, wytrzymałość mechaniczna, ścieralność, higroskopijność czy tendencja do zbrylania.

Podczas granulacji zachodzą procesy fizykochemiczne, których celem jest uformowanie cząstki (granuli) produktu spełniającej określone przez producenta wymogi jakościowe. Przedstawiony na rys. 1 proces granulacji obejmuje nie tylko fazę tworzenia się granul, lecz również etap przygotowania surowca (rozdrabnianie nadziarna, zawrót podziarna) oraz czynności związane z utrwaleniem i wyodrębnieniem gotowego produktu (suszenie, klasyfikacja, chłodzenie i kondycjonowanie) [4–6].

*Adres do korespondencji: Artur Janiszewski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: artur.janiszewski@grupazoty.com

Cechą charakterystyczną procesów wytwarzania nawozów jest zawrót podziarna (frakcji drobnej), rozdrobnionego nadziarna (frakcji ziarna o zbyt dużych rozmiarach) oraz niekiedy części frakcji właściwej produktu do węzła granulacji.



Rys. 1. Schemat ideowy granulacji nawozów [5]

Rozpatrując sposób i postać podawanych surowców można wskazać trzy zasadnicze metody granulacji. Pierwsza metoda polega na poddawaniu surowca w postaci stopu, który rozpylany jest w górnej części wieży granulacyjnej, a powstałe krople ulegają zestaleniu do postaci granul w strumieniu powietrza wtłaczanego do wieży w przeciwnym kierunku.

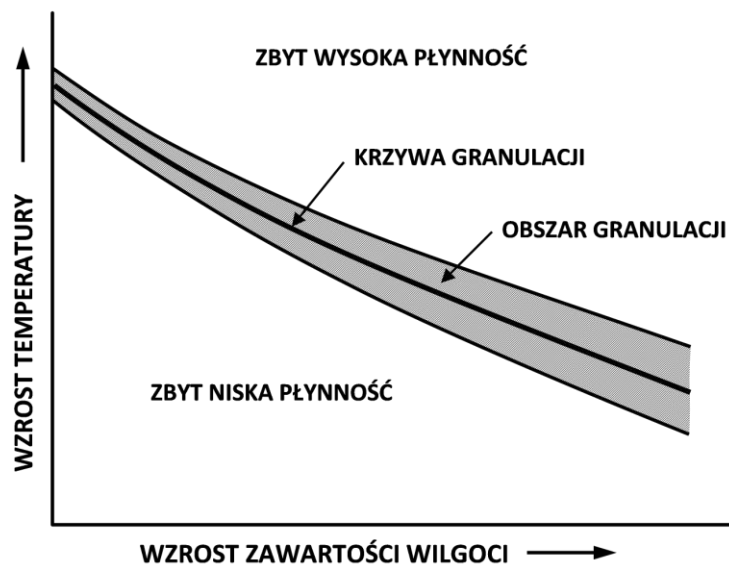
W drugiej metodzie jeden z podstawowych składników nawozu wprowadzany jest do granulatora w postaci płynnej (zawiesiny), która w kontakcie z cząstkami stałymi pozostałych surowców oraz zawrotu części granulatu powoduje uformowanie się granul. Jest to podstawowa metoda wytwarzania wieloskładnikowych nawozów mineralnych.

Trzeci sposób polega na wprowadzaniu do surowców w postaci stałej, substancji ciekłych (np. woda, kwasy) i gazowych (np. para wodna, amoniak) w ilościach niezbędnych do wytworzenia spoiwa wiążącego pyliste składniki w trwałe granule. Tą metodą granuluje się na przykład superfosfaty. W porównaniu z wieżową granulacją stopu, w przypadku granulacji zawiesiny lub stałych surowców można w większym zakresie regulować uziarnienie uzyskiwanego nawozu, które najczęściej zawiera się w granicach 2–5 mm.

Biorąc pod uwagę rozwiązania aparaturowe można wyszczególnić następujące główne typy stosowanych granulatorów:

- mieszarkowy (pugmill),
- talerzowy,
- bębnowy,
- fluidalny,
- Spherodizer® (C&I Girdler, USA),
- wieża granulacyjna.

Dla każdej granulowanej mieszanki istnieje optymalny zakres wilgotności i temperatury, w którym proces granulacji odbywa się w sposób niezakłócony, a uzyskiwany granulat odznacza się pożądanym uziarnieniem. Idealne warunki granulacji będą leżały na tak zwanej krzywej granulacji (rys. 2), a niewielkie odstępstwa znajdujące się w obszarze granulacji nie będą miały istotnego wpływu na jakość uzyskiwanego produktu [5].



Rys. 2. Wpływ temperatury oraz zawartości wilgoci na proces granulacji nawozów [5]

Temperatura w granulatorze zależy głównie od temperatury surowców i zawrotu, wielkości ciepła wytwarzanego w wyniku zachodzących reakcji chemicznych oraz ilości wprowadzanej wody i surowców. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rozpuszczalność substancji, co z kolei zwiększa ilość fazy ciekłej. Należy przy tym pamiętać, że woda krystalizacyjna, a nawet konstytucyjna wprowadzona w postaci stałego dodatku do granulatora może brać udział w tworzeniu fazy ciekłej. Ponadto w układzie granulowanych składników mogą zachodzić różnego typu reakcje chemiczne, których wynikiem może być tworzenie się produktów ciekłych, zmieniających płynność granulowanej mieszanki oraz tworzenie się produktów gazowych. Procesy tego typu mogą w dużym stopniu zakłócać pracę węzła granulacji nawozów [4].

Proces granulacji prowadzony jest podczas szeregu operacji jednostkowych. Dwa etapy tego procesu zasługują na szczególną uwagę biorąc pod uwagę ich energochłonność: jest to proces suszenia oraz proces chłodzenia. Oczywiście sprawność obu węzłów oraz parametry zawracanej nadawy w kluczowym stopniu determinują właściwe warunki formowania granulat. Wydaje się być oczywistym dążenie do optymalizacji tych dwóch operacji jednostkowych w procesie granulacji tak aby ograniczyć koszty produkcji. W tym celu zasadne jest poszukiwanie i doskonalenie metod intensyfikacji procesów wymiany ciepła i masy. Należy również pamiętać aby do zagadnienia optymalizacji procesów podchodzić w sposób kompleksowy, traktując instalację jako całość. Takie podejście zapewni wymierne korzyści finansowe nie powodując generowania nieprawidłowości w innych obszarach nie będących przedmiotem optymalizacji.

LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego, Dz.U. 2010 nr 183 poz. 1229.
- [2] Rozporządzenie (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, Dz.U. L 304 z 21.11.2003.
- [3] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033.
- [4] Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A. Zapewnienie Jakości Produkcji Granulowanych Nawozów Mineralnych. XXII Konferencja Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji, Zakopane 24-26.02.2019, 308–319.
- [5] Kongshaug G., Brentnall B.A., Chaney K., Gregersen J.-H., Stokka P., Persson B. Phosphate Fertilizers w: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2005).
- [6] Biskupski A., Picher W. Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz właściwości uzyskiwanych produktów. Materiały VIII Ogólnopolskiego Sympozjum GRANULACJA 2008 – Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatury do granulacji, Puławy 22–24.10.2008, 49–69.

KATALIZATOR ŻELAZOWY O STRUKTURZE WUSTYTU DOTOWANY MAGNEZEM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

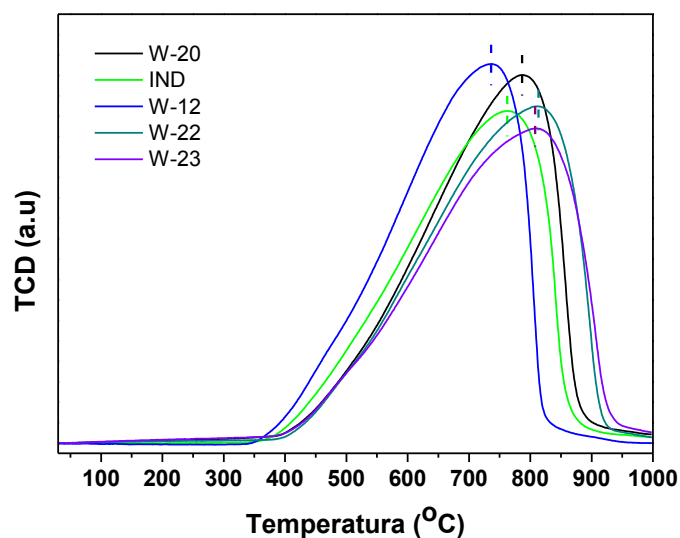
Katalizator żelazowy otrzymany poprzez redukcję wustytu (Fe_{1-x}O) jest uznawany za nową generację katalizatora używanego w reakcji syntezy amoniaku w warunkach przemysłowych. Wykazuje on wyższą aktywność niż tradycyjne katalizatory otrzymane w wyniku redukcji magnetytu (Fe_3O_4) [1]. Odmienna budowa krystaliczna pomiędzy prekursorami wustytowymi oraz magnetowymi wpływa na różny stopień wbudowania się promotorów w strukturę katalizatora [2, 3]. Jony magnezu wyniku podobnej walencyjności do jonów Fe^{2+} , wbudowują się w większym stopniu w strukturę wustytu niż w strukturę magnetytu. Zwiększając w ten sposób jego odporność na przegrzewanie oraz aktywność w reakcji syntezy amoniaku. W literaturze brakuje jednak danych na temat optymalnej ilości magnezu w katalizatorach wustytowych przy której uzyskuje się największy wzrost aktywności.

Badane katalizatory zostały otrzymane poprzez stopienie magnetytu wraz z promotorami w postaci tlenku glinu, wapnia, magnezu, azotanem (V) potasu oraz metalicznego żelaza. Skład otrzymanych katalizatorów oznaczono przy użyciu techniki ICP-OES, stosunek molarowy jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} oznaczono techniką miareczkowania manganometrycznego. Początkową temperaturę oraz maksymalną temperaturę redukcji określono przy zastosowaniu techniki temperaturowo programowanej redukcji (TPR). Aktywność katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku była testowana pod ciśnieniem 10 MPa, w zakresie temperatur od 350°C do 500°C stosując różne temperatury redukcji.

Tabela 1. Skład chemiczny oraz stosunek molarowy jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} prekursorów katalizatorów

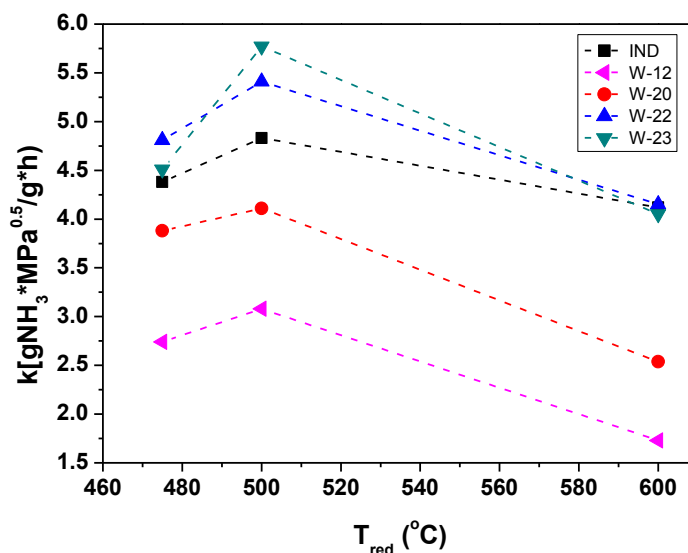
Próbka	R= $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Stężenie procentowe (% mas.)			
		Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO
W-12	5.21	2.25	1.74	0.43	0
W-20	8.80	2.01	2.02	0.45	0.23
W-22	9.46	1.80	1.75	0.37	1.14
W-23	8.99	2.45	2.19	0.44	1.25
IND	5.34	2.25	2.04	0.49	0.97

* Adres do korespondencji: Artur Jurkowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Arur.jurkowski@zut.edu.pl



Rys. 1. Krzywe TPR prekursorów katalizatorów, narost temperatury 10°C/min

Krzywe TPR przedstawione na rys. 1 pozwoliły na określenie szybkości redukcji otrzymanych prekursorów katalizatorów. Najszybciej redukował się katalizator W-12, wpływa na to niskie R oraz brak obecności tlenku magnezu. Dodatek magnezu w prekursorze IND spowodowało przesunięcie maksimum redukcji w stronę temperatur wyższych. Podobne zależności można zauważyć dla katalizatorów W-20, W-22 oraz W-23. Prekursory posiadają zbliżone R, natomiast maksymalną temperaturę redukcji przesuwają w stronę temperatur wyższych wraz z zawartością tlenku magnezu w prekursorze.



Rys. 2. Wpływ temperatury redukcji na aktywność katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku w temperaturze 450°C

Aktywność katalizatorów, wyrażona stałą szybkości k w zależności od temperatury redukcji rys. 2 wskazuje, że katalizatory z dodatkiem magnezu wykazują wyższą aktywność w ca-

łym zakresie badanych temperatur redukcji. Katalizatory W-12 oraz przemysłowy (IND) mają podobny skład chemiczny oraz R, natomiast różnią się zawartością tlenku magnezu. Dodatek tlenku magnezu spowodował wzrost aktywności w reakcji syntezy amoniaku w badanych warunkach.

LITERATURA

- [1] Liu Huazhang, Li Xiaonian, Relationship between Precursor Phase Composition and Performance of Catalyst for Ammonia Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 335–341.
- [2] Zofia Lendzion-Bieluń, Roman Jędrzejewski, Determination of the content of promoters in magnetite and wustite phases in the fused iron catalyst. *Polish Journal of Chemical Technology* 15 (2013), 27–29.
- [3] Huazhang Liu, Wenfeng Han, Wustite-based catalyst for ammonia synthesis: Structure, property and performance, *Catalysis Today*, 297 (2017) 276–291.

Kamila KAMIŃSKA, Anna BŁOŃSKA-TABERO*

BADANIE RÓWNOWAG FAZOWYCH W STANIE STAŁYM W UKŁADZIE Cr(PO₃)₃–CoCr₂O₄

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Pigmenty, zawierające w swoim składzie ołów, kadm i chrom na szóstym stopniu utlenienia, są obecnie wycofywane z użycia ze względu na swoją toksyczność. Obszarem poszukiwań nowych pigmentów, które mogą w przyszłości zastąpić te wycofywane, jest m.in. trójskładnikowy układ tlenków CoO–P₂O₅–Cr₂O₃. Z przeglądu literatury wynika jednak, że układ ten został poznany dotychczas tylko częściowo. Do roku 2017 znany był tylko jeden związek tworzący się w tym układzie, a mianowicie Co₃Cr₄(PO₄)₆ [1]. Badania przeprowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej ZUT pozwoliły na otrzymanie i scharakteryzowanie drugiego, nowego związku o wzorze CoCr₂(P₂O₇)₂ [2]. Wyniki kolejnych prac [3] świadczą o tym, że obydwie związki wykazują właściwości odpowiednie do zastosowania ich jako pigmenty ceramiczne do szkła lub farb akrylowych. W świetle tych informacji, badania układu CoO–P₂O₅–Cr₂O₃ powinny być kontynuowane.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie równowag fazowych w jednym z przekrojów układu CoO–P₂O₅–Cr₂O₃, tj. w układzie Cr(PO₃)₃–CoCr₂O₄, a w szczególności ustalenie czy w układzie tym tworzy się nieznana dotąd faza, określenie jakie fazy i w jakim zakresie stężeń składników tego układu współlistnieją w równowadze w stanie stałym, a także zbadanie stabilności termicznej mieszanin faz współlistniejących w równowadze. Informacje takie są niezwykle istotne z punktu widzenia poszukiwania nowych potencjalnych pigmentów, którymi mogą być zarówno osobne związki, jak i ich mieszaniny.

W badaniach wykorzystano dwie techniki badawcze, tj. metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz różnicową analizę termiczną połączoną z termogravimetrią (DTA-TG).

Do badań przygotowano sześć mieszanin CoCO₃, (NH₄)₂HPO₄ i Cr₂O₃, których skład (w przeliczeniu na tlenki) przedstawiono w Tabeli. Mieszaniny te, po ujednorodnieniu w mechanicznym młynku agatowym, były ogrzewane w atmosferze powietrza w kilku dwudziestogodzinnych etapach w zakresie temperatur 350–1100°C (w zależności od składu). Po każdym etapie ogrzewania próbki były rozcierane i badane z wykorzystaniem metody XRD w celu ustalenia ich składu fazowego. Ogrzewanie danej próbki kończono, gdy stwierdzono, że jej skład, po dwóch kolejnych etapach ogrzewania, nie uległ zmianie, tj. gdy stwierdzono osiągnięcie w próbce stanu równowagi. Skład próbek równowagowych, tj. po ostatnim etapie ich ogrzewania, przedstawiono w tab.1.

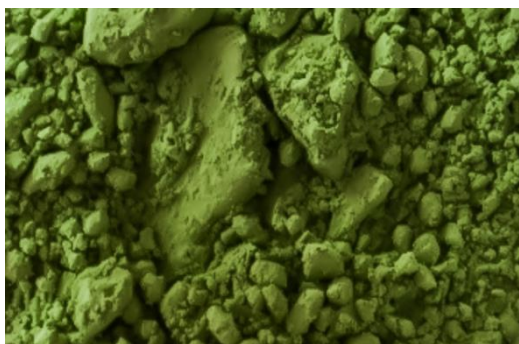
* Adres do korespondencji: Kamila Kamińska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: kamila.kam48@o2.pl

Tabela 1. Skład mieszanin wyjściowych i wyniki analizy metodą XRD tych próbek w stanie równowagi

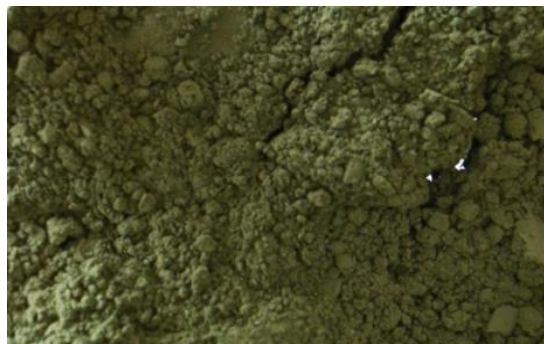
Skład mieszanin wyjściowych	1	2	3	4	5	6
% mol CoO	5,00	12,50	15,00	20,00	25,00	40,00
% mol P ₂ O ₅	67,50	56,25	52,50	45,00	37,50	15,00
% mol Cr ₂ O ₃	27,50	31,25	32,50	35,00	37,50	45,00
Fazy identyfikowane w próbkach	Cr(PO ₃) ₃	CoCr ₂ (P ₂ O ₇) ₂	CrPO ₄	CoCr ₂ (P ₂ O ₇) ₂	CrPO ₄	Cr ₂ O ₃
w stanie równowagi	CoCr ₂ (P ₂ O ₇) ₂	Cr ₂ P ₄ O ₁₃	CoCr ₂ (P ₂ O ₇) ₂	CrPO ₄	Cr ₂ O ₃	Co ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆
	Cr ₂ P ₄ O ₁₃	Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Co ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆	Co ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆	faza X

Zaprezentowane w tab. 1. wyniki badań pozwoliły na wyodrębnienie w trójskładnikowym układzie tlenków CoO–P₂O₅–Cr₂O₃ pięciu układów cząstkowych, w których w stanie równowagi współistnieją trzy fazy stałe (próbki 1–5). Dyfraktogram próbki 6 zawierał zbiór linii, których nie można było przyporządkować żadnej ze znanych faz tworzących się w układzie trójskładnikowym tlenków, ani w żadnym z jego układów bocznych. Stwierdzono zatem, że zarejestrowany zbiór linii dyfrakcyjnych charakteryzuje nową fazę X o nieznanym składzie. Badania zmierzające do ustalenia składu tej fazy będą kontynuowane.

Wszystkie otrzymane próbki zbadano z wykorzystaniem metody DTA-TG. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że charakteryzują się one stosunkowo wysoką stabilnością termiczną, tj. powyżej 1100°C. Wszystkie próbki mają intensywną zieloną barwę o różnych odcieniach. Na rys. 1 i 2 przedstawiono przykładowo barwę próbki 1 i 2.



Rys. 1. Barwa próbki 1 w stanie równowagi



Rys. 2. Barwa próbki 2 w stanie równowagi

Wysoka trwałość termiczna otrzymanych próbek i ich ciekawa barwa wskazują na możliwość ich zastosowania jako pigmenty ceramiczne m.in. do barwienia komercyjnych glazur.

LITERATURA

- [1] Belik A.A., Pokholok K.V., Malakho A.P., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Synthesis and structure of phosphates M₃R₄(PO₄)₆ (M = Cu, Co; R = Fe, Cr, Ga, In) and their interaction with hydrogen. Zh. Neorg. Khim. 45 (2000) 1633–1648.
- [2] Bosacka M., Błońska-Tabero A., Filipek E., Luxova J., Sulcova P. J. Therm. Anal. Calorim. High-temperature reactions in the Co₃Cr₄(PO₄)₆–Cr(PO₃)₃ system. New compound CoCr₂(P₂O₇)₂ and its properties. 130 (2017) 95–101.
- [3] Bosacka M., Błońska-Tabero A., Filipek E., Luxova J., Tesitelova K., Sulcova P. Wybrane związki z układu CoO–Cr₂O₃–P₂O₅ jako pigmenty nieorganiczne. VII Międzyuczelniane Forum Hydrometalurgii i Procesów Wysokotemperaturowych, Stara Morawa (2017), Książka Abstraktów, str. 10

Marta KAROLEWICZ*

NOWE POTENCJALNE MATERIAŁY LASEROWE DOMIESZKOWANE JONAMI Nd³⁺ i Mn²⁺

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Materiały domieszkowane jonami Nd³⁺ stosowane są w produkcji różnego typu urządzeń laserowych. Lasery neodymowe są doskonałym źródłem światła ciągłego i impulsowego. Powszechnie stosowane są one w badaniach spektroskopowych, medycynie (głęboka penetracja, przecinanie stosunkowo twardej tkanki) oraz technice wojskowej. Stosowane są również do pompowania innych laserów (np. barwnikowych). Zaletą laserów neodymowych jest również fakt, że wiązka laserowa może być prowadzona przez światłowody [1, 2].

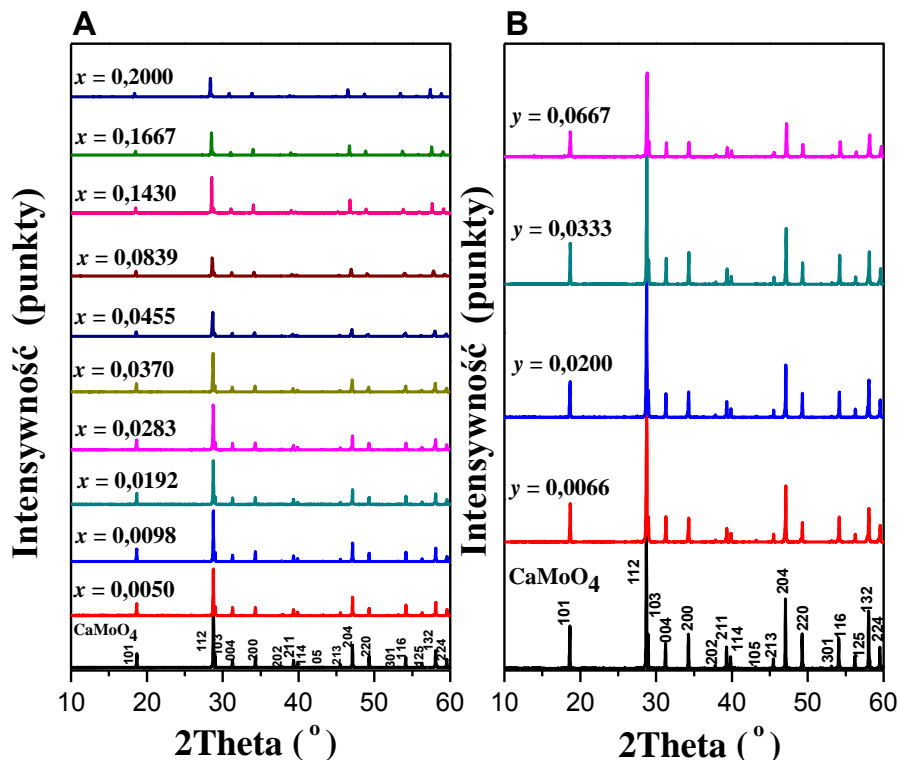
Głównym celem prezentowanych badań była synteza i charakteryzacja nowych materiałów o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice jako materiały laserowe. Nowe, domieszkowane jonami Mn²⁺ oraz Nd³⁺ ceramiki otrzymano stosując metodę wysokotemperaturowego spiekania. W syntezie zastosowano następujące substraty: molibdenian(VI) wapnia (CaMoO₄), wolframian(VI) neodymu(III) (Nd₂(WO₄)₃) oraz molibdenian(VI) manganu (MnMoO₄). Mieszanki zawierające w/w związki zmieszane ze sobą w odpowiednich stosunkach molowych ogrzewano w 12-godzinnych etapach, w atmosferze powietrza i w wybranych temperaturach z zakresu 950–1150°C. Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia i homogenizowano w moździerzu agatowym. Po ostatnim etapie spiekania materiały poddano badaniom metodami: dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz UV-vis. Zbadano również ich gęstość.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowy, pustowęzłowy i substytucyjny roztwór stały, któremu przypisano wzór: Ca_{1-3x-y}Mn_y□_xNd_{2x}(MoO₄)_{1-3x}(WO₄)_{3x}, gdzie □ oznacza wakancje w sieci krystalicznej CaMoO₄. Wyznaczono zakres homogeniczności tego roztworu, tj. $0 < x \leq 0,2000$ gdy $y = 0,0200$ i $0 < y \leq 0,0667$ gdy $x = 0,0283$ (rys. 1). Otrzymane nowe materiały krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę matrycy, tj. CaMoO₄ (struktura typu szelitu, grupa przestrzenna *I4₁/a*). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości jonów Nd³⁺ przy stałej zawartości jonów Mn²⁺ wzrastają wartości obu parametrów komórki elementarnej każdej z otrzymanych próbek roztworu, przy czym parametr *c* zmienia się parabolicznie. W przypadku próbek roztworu, w których wzrasta zawartość jonów Mn²⁺, a stała jest zawartość jonów Nd³⁺ obie stałe sieciowe maleją liniowo.

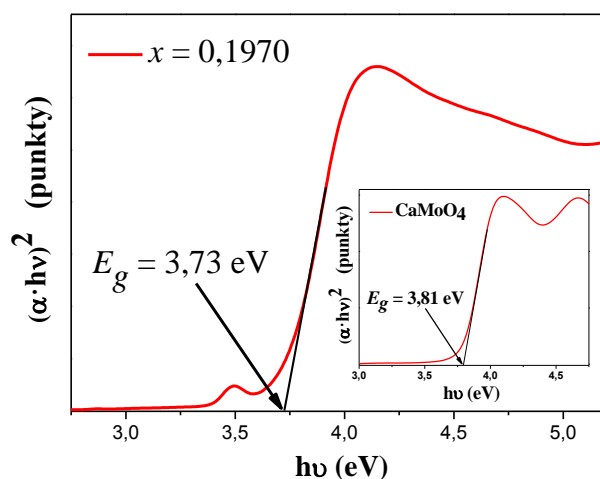
Na podstawie wyników badań metodą IR stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości jonów Nd³⁺ w analizowanych próbkach roztworu następuje stopniowa deformacja

*Adres do korespondencji: Marta Karolewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: marta_pawlikowska@op.pl

tetraedrycznego kształtu grup MoO_4 i WO_4 w porównaniu do regularnego kształtu tych grup w czystym CaMoO_4 i CaWO_4 . Otrzymane materiały są izolatorami o prostej przerwie energetycznej $E_g > 3,5$ eV, której wartość zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia obu domieszek (rys. 2).

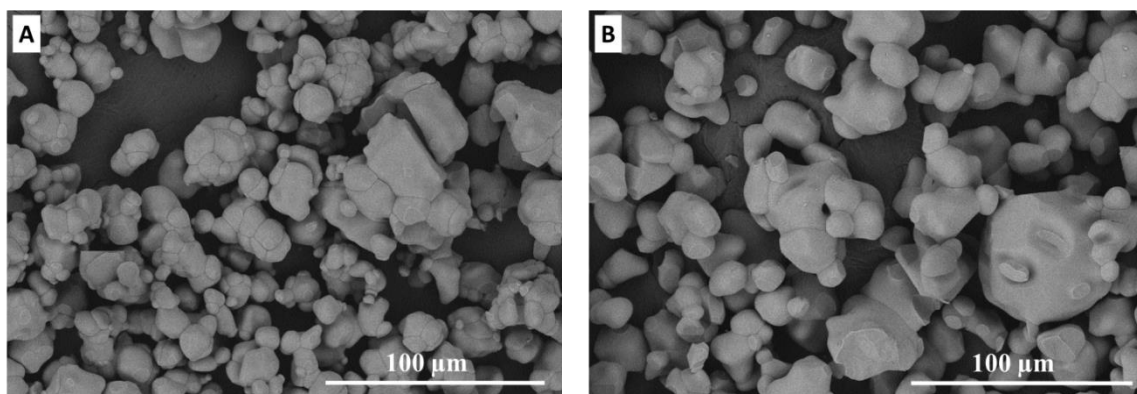


Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe próbek roztworu $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ ze zmieniającą się zawartością jonów Nd^{3+} przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} ($y = 0,0200$) (A) oraz ze zmieniającą się zawartością jonów Mn^{2+} przy stałej zawartości jonów Nd^{3+} ($x = 0,0283$) (B)



Rys. 2. Wykres zależności $(\alpha \cdot hv)^2$ w funkcji energii fotonu ($h\nu$) oraz wyznaczona wartość prostej przerwy energetycznej E_g dla czystej matrycy CaMoO_4 oraz próbki roztworu, w którym stężenie jonów Nd^{3+} wynosi $x = 0,1970$, a jonów Mn^{2+} wynosi $y = 0,0200$

Analiza zdjęć wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) pozwoliła ocenić wielkość i kształt krystalitów czystej matrycy oraz próbek roztworu. Na rys. 3 pokazano zdjęcia SEM CaMoO_4 oraz roztworu, w którym stężenia jonów Nd^{3+} oraz Mn^{2+} wynoszą odpowiednio: $x = 0,0283$ oraz $y = 0,0200$. Próbka molibdenianu(VI) wapnia składa się z kulistych, drobnych ziaren, które są dość silnie pozlepiane ze sobą. Powstałe w ten sposób aglomeraty osiągają wielkość max. $40 \mu\text{m}$. Morfologia próbki roztworu jest nieco inna. Próbka ta zawiera pojedyncze, kuliste ziarna, których średnica waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Ziarna są częściowo pozlepiane tworząc aglomeraty o rozmiarach sięgających $80 \mu\text{m}$.



Rys. 3. Zdjęcia SEM CaMoO_4 (A) oraz próbki roztworu $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ gdzie $x = 0,0283$ i $y = 0,0200$ (B)

Podziękowania: Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. nadzw., promotorowi rozprawy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań oraz Pani dr hab. Małgorzacie Guzik z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za wykonanie badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

LITERATURA

- [1] Manasa P., Srihar T., Basavapoornima Ch., Joshib A.S., Jayasankar C.K. Spectroscopic investigations of Nd^{3+} ions in niobium phosphate glasses for laser applications. *J. Lumin.* 211 (2019) 233–242.
- [2] Moura A.L., Pincheira P.I.R., Maia J. Q., Gomes A.S.L., de Araújo C.B. Two-color laser based on a Nd^{3+} doped crystalline powder. *J. Lumin.* 181 (2017) 44–48.

Daria KĄDZIOŁKA, Joanna GRZECHULSKA-DAMSZEL*

PREPARATYKA AKTYWNYCH W ŚWIETLE WIDZIALNYM FOTOKATALIZATORÓW TYTANOWYCH MODYFIKOWANYCH KRZEMIONKĄ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

WSTĘP

Szeroko rozumiana działalność człowieka, wyzwała silny wpływ na środowisko wodne. Niestety, zazwyczaj jest to działanie niekorzystne, związane z wprowadzaniem substancji niebezpiecznych, m.in. barwników azowych i związków fenolowych. Barwniki azowe zawierają w swojej budowie jedną (oranż metylowy) lub kilka grup azowych ($-N=N-$), która łączy ze sobą aromatyczne związki pierścieniowe. W fenolach, przynajmniej jedna grupa hydroksylowa ($-OH$) połączona jest z pierścieniem aromatycznym. Wiele badań wskazuje, że aromatyczne związki pierścieniowe mogą wykazywać działanie toksyczne i/lub rakotwórcze [1]. Stosowane obecnie metody usuwania związków aromatycznych z wód są niewystarczające. Stąd, istnieje potrzeba poszukiwania nowych rozwiązań, wśród których wyróżnia się fotokatalizę heterogeniczną opartą na ditlenku tytanu [2]. TiO_2 jest fotokatalizatorem stabilnym i nierozpuszczalnym w wodzie. Główną przeszkodę w osiągnięciu wysokiej efektywności fotokatalitycznej przez TiO_2 , stanowi szeroka przerwa energetyczna (pasmo wzbronione), którego wartość wynosi 3–3,4eV [3]. W efekcie, wzbudzenie ditlenku tytanu, następuje w świetle UV, co wiąże się z wysokimi kosztami eksploatacji. W celu zwiększenia wrażliwości TiO_2 na światło widzialne, wprowadza się substancje modyfikujące, w tym np. SiO_2 . Wykazano, że modyfikacja ditlenku tytanu krzemionką może przynieść wymierne korzyści, m.in. zapobiega przemianie fazowej cząstek TiO_2 z anatazu w rutil oraz zwiększa kwasowość i porowatość powierzchni fotokatalizatora, co sprzyja sorpcji różnych związków chemicznych [4, 5].

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ modyfikacji ditlenku tytanu krzemionką amorficzną na jego aktywność fotokatalityczną w świetle widzialnym, wobec oranżu metylowego oraz fenolu.

MATERIAŁ

Do syntezy fotokatalizatorów zastosowano ditlenek tytanu będący półproduktem z linii produkcyjnej (przed etapem kalcynacji) z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., nano-krzemionkę (Plasmachem, Niemcy) oraz alkohol etylowy – P.P.H. „Stanlab” Sp.J. W testach fotokatalitycznych, jako modelowe zanieczyszczenia organiczne wykorzystano

*Adres do korespondencji: Daria Kądziołka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Daria.Kadziolka@gmail.com

oranż metylowy [MO] (Orange II sodium salt, Aldrich Chemistry, USA) i fenol [F] (POCh S.A., Polska).

PREPARATYKA

Przygotowano dwie grupy fotokatalizatorów. W pierwszej, podstawę stanowił surowy półprodukt z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A zwany dalej pulpą kwaśną [Ku]. W grupie drugiej, modyfikacji poddano półprodukt surowy płukany wodą dejonizowaną oraz wodą amoniakalną, zwany dalej pulpą płukaną [Kw]. Szczegółowy opis metodyki płukania można znaleźć w publikacji [6]. W obu grupach zastosowano jednolitą metodykę modyfikacji krzemionką. Określoną ilość materiału wyjściowego (pulpa kwaśna lub pulpa płukana) dodawano do etanolu i poddawano homogenizacji przy użyciu myjki ultradźwiękowej przez godzinę. Do przygotowanej zawiesiny dodano krzemionkę, w ilości 2,5; 5,0 lub 10,0% wag (w stosunku do TiO_2). Całość mieszano przez 1 godzinę przy użyciu mieszadła magnetycznego (500 obrotów/minutę) i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Gotowy materiał kalcynowano przez 8 godzin w temperaturze 250° lub 350°C . Stosując te same parametry modyfikacji przygotowano materiały odniesienia, bez dodatku krzemionki, które wraz z materiałem wyjściowym (pulpa kwaśna i pulpa płukana) zastosowano w próbach kontrolnych.

CHARAKTERYSTYKA FOTOKATALIZATORÓW

Widma absorpcyjne otrzymanych fotokatalizatorów otrzymano stosując spektrofotometr V-630 (Jasco, Japonia) wyposażony w przystawkę integrującą ze sferycznym odbiciem rozproszonym (UV-VIS/ DR). Materiał odniesienia stanowił BaSO_4 . Na podstawie otrzymanych widm obliczono energie pasma wzbronionego zgodnie z Tauc i in. [7]. Właściwości powierzchniowe fotokatalizatorów (FTIR/ DR) zbadano za pomocą spektrometru (Jasco, Japonia) wyposażonego w przystawkę DR firmy Harrick Company (USA). Strukturę krystaliczną fotokatalizatorów (XRD) scharakteryzowano przy użyciu dyfraktometru X'Pert PRO Philips z promieniowaniem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Obliczono średnią wielkość krystalitów i udział faz TiO_2 [8].

FOTOKATALIZA

Fotokatalizator i 500 ml roztworu modelowego zanieczyszczenia (w stężeniu 20 mg/litr) umieszczono w szklanej zlewce i mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego (500 obr./ min.) do momentu ustalenia równowagi adsorpcji substratów na powierzchni fotokatalizatora (1 godzina). Po tym czasie włączono źródło promieniowania widzialnego (Lampa LED Osram Parathom 5W, Niemcy). Naświetlanie prowadzono przez 5 godzin. W równych odstępach czasu pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej, które odwirowywano w celu oddzielenia katalizatora od roztworu. Stężenie modelowych zanieczyszczeń w mieszaninach reakcyjnych określano przy użyciu spektrofotometru V-630 UV-VIS (Jasco, Japonia), rejestrując absorbancję charakterystycznego piku 465 nm i 269 nm, odpowiednio dla oranżu metylowego oraz fenolu. Ubytek stężenia modelowych zanieczyszczeń stanowił podstawę oceny aktywności

użytych fotokatalizatorów. Stopień rozkładu obu badanych substancji obliczono jako: $R = [(C_0 - C_e) / C_0] * 100\%$, gdzie: C_0 – stężenie roztworu modelowego po adsorpcji [mg/l]; C_e – stężenie roztworu modelowego po naświetlaniu [mg/l]. Jednocześnie przeprowadzono badanie stabilności fotochemicznej oranżu metylowego i fenolu w świetle widzialnym.

WYNIKI

Łącznie przebadano 10 fotokatalizatorów- 2 wyjściowe (Ku i Kw) oraz 8 modyfikowanych (tab. 1)

Tabela 1. Wykaz otrzymanych fotokatalizatorów modyfikowanych

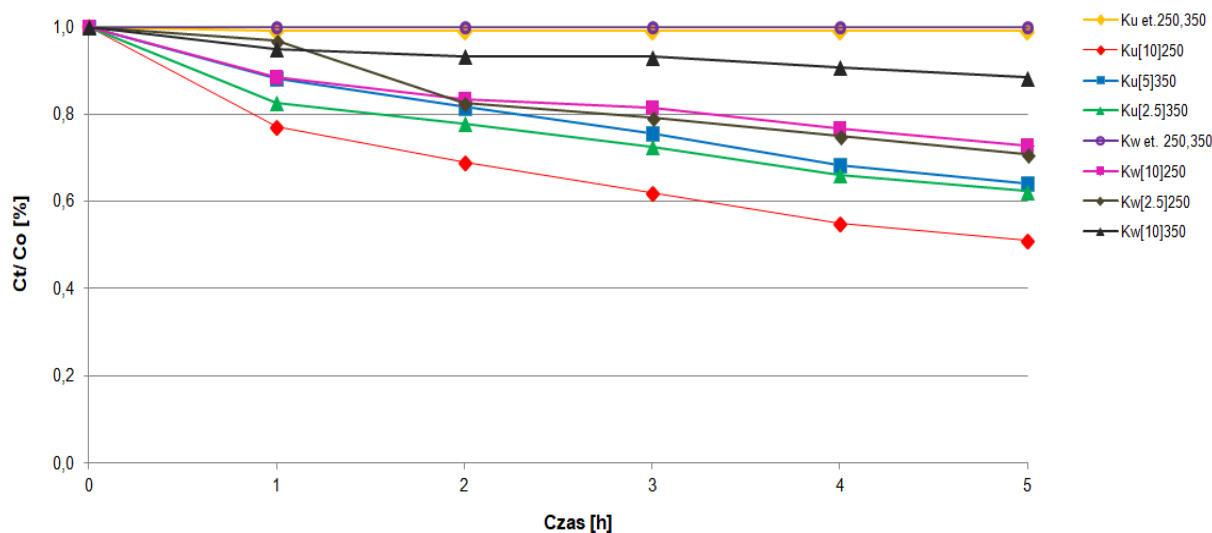
Temp. kalcynacji [°C]	Stężenie krzemionki [% wag.]	Nazwa fotokatalizatora	
		Pulpa niepłukana [Ku]	Pulpa płukana [Kw]
250	10	Ku[10]250	Kw[10]250
	5	Ku[5]250	Kw[5]250
	2.5	Ku[2.5]25	Kw[2.5]25
	0	Kuetanol250	Kwetanol250
350	10	Ku[10]350	Kw[10]350
	5	Ku[5]350	Kw[5]350
	2.5	Ku[2.5]350	Kw[2.5]350
	0	Kuetanol350	Kwetanol350

Analiza widm UV-ViS/DR wykazała, że materiały wyjściowe (Ku i Kw) absorbowały promieniowanie głównie w zakresie ultrafioletowym. We wszystkich modyfikowanych fotokatalizatorach, położenie krawędzi absorpcji ulega nieznacznemu przesunięciu w stronę większych długości fal wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji. Efekt ten przypisują się zmniejszeniu rozmiaru cząstek fotokatalizatorów. W widmach katalizatorów modyfikowanych, absorbancja promieniowania z zakresu widzialnego wzrastała wraz ze zwiększeniem dodatku krzemionki [10].

We wszystkich widmach FTIR zaobserwowano pasmo spektroskopowe (od 3000 do 3700 cm^{-1}) przypisane symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej (-OH) oraz charakterystyczny pik przy 1530–1710 cm^{-1} związany z drganiami zginającymi pochodzącymi od zaadsorbowanych cząsteczek wody [9]. Otrzymane widma FTIR wskazują, że przygotowane fotokatalizatory są wolne od zanieczyszczeń organicznych pochodzących z etanolu – brak piku przy 2800–3000 cm^{-1} (obszar drgań rozciągających C–H) [11]. W fotokatalizatorach modyfikowanych krzemionką w obszarze 910–960 cm^{-1} zaobserwowano pik przypisany obecności wiązania Ti–O–Si [12]. W fotokatalizatorach na bazie pulpy płukanej [Kw] oraz kwaśnej [Ku], kalcynowanych w 350° C wykazano obecność wiązania Si–O–Si przy 1084 cm^{-1} [13].

Zarówno oranż metylowy jak i fenol, w zastosowanych warunkach prowadzenia procesu, nie ulegały fotolizie. Materiał wyjściowy oraz fotokatalizatory modyfikowane bez dodatku krzemionki nie powodowały degradacji oranżu metylowego i fenolu. Spośród fotokatalizatorów z dodatkiem krzemionki, sześć wykazało aktywność w kierunku degradacji oranżu metylowego (rys. 1.). Najwyższą skuteczność wykazał fotokatalizator otrzymany z pulpy kwaśnej, przy 10% wag. krzemionki: Ku[10]250. Najniższą skutecznością odznaczał się Kw[10]350.

Należy podkreślić, że fotokatalizatory otrzymane na bazie pulpy kwaśnej charakteryzowały się wyższą aktywnością w usuwaniu oranżu metylowego. Rozkład fenolu w świetle widzialnym, miał miejsce przy użyciu fotokatalizatora Kw[10]250. Pozostałe fotokatalizatory nie powodowały degradacji fenolu.



Rys. 1. Degradacja oranżu metylowego [OM] w świetle widzialnym (UV-VIS) w obecności fotokatalizatorów TiO_2 modyfikowanych krzemionką amorficzną

WNIOSKI

Modyfikacja materiału wyjściowego krzemionką, pozwoliła na otrzymanie fotokatalizatorów aktywnych w świetle widzialnym. Stwierdzono, że otrzymane materiały wykazują większą aktywność fotokatalityczną w stosunku do oranżu metylowego, w porównaniu z fenolem. Stwierdzono również, że modyfikacja ditlenku tytanu krzemionką amorficzną powoduje znaczne zwiększenie sedymentacji cząstek fotokatalizatora. Do oddzielenia cząstek fotokatalizatora od roztworu wystarczający jest jedynie proces wirowania. Zastosowane źródło światła widzialnego, jest niedrogim produktem komercyjnym o niskiej mocy powszechnie stosowanym m.in. w gospodarstwach domowych. Zatem otrzymane wyniki są zadowalające i skłaniają do prowadzenia dalszych prac badawczych.

LITERATURA

- [1] Inamuddin, Asiri A.M., Mohammad A. Organic Pollutants in Wastewater I methods of analysis, removal and treatment. Materials Research Foundations, vol. 29. Millersville (USA) 2018.
- [2] Zhong J., Ma D., Hong Z., An L., Jiao L.M., Shengtian H. Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate. Cent. Eur. J. Chem. 6,2(2008) 245–252.
- [3] Gao M., Zhu L., Ong W.L., Wang J., Ho G.W. Structural design of TiO_2 -based photocatalyst for H_2 production and degradation applications. Catal.Sci. Technol. 5,10 (2015) 4655–4850.
- [4] Fuentes K.M., Betancourt P., Marrero S., Garcia S. Photocatalytic degradation of phenol using doped titania supported on photonic SiO_2 spheres. React Kinet Mech Cat 120,1(2017) 403–415.
- [5] Rosales A., Maury-Ramírez A., Gutiérrez R.M-D., Guzmán C., Esquivel K. $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ coating: synthesis, physical characterization and photocatalytic evaluation. Coatings 8(2018) 1–13.

- [6] Bubacz K., Choina J., Dolat D., Morawski A.W. Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂. *Polish J. of Environ. Study.* 19,4(2010) 685–691.
- [7] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi B* 15(1996) 2 627–637.
- [8] Vorokh A.S. Sherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nano P&X&M* 9,3(2018) 364–369.
- [9] Razmjou A., Mansouri J., Chen V. The effect of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. *J. of Mem Scienc.* 378(2011) 73–84.
- [10] Fuentes K.M., Betancourt P., Marrero S., García S. Photocatalytic degradation of phenol using doped titania supported on photonic SiO₂ spheres. *Reac Kinet Mech Cat* 120(2017) 403–415.
- [11] Ullah S., Ferreira-Neto E.P., Pasa A.A., Alcântara C.C.J., Acuña J.J.S., Bilmes S.A., Martínez Ricci M.L., Landers R., Fermino T.Z., Rodrigues-Filho U.P. *App. Catalys. B: Environ.* 179(2015) 333–343.
- [12] Rasalingam S., Peng R., Koodali R.T. Removal of hazardous pollutants from wastewaters: applications of TiO₂-SiO₂ mixed materials. *J. Nanomater.* 42(2014) 333–343.
- [13] Mahyar A., Behnajady A., Modirshahla N. Characterization and photocatalytic activity of SiO₂-TiO₂ mixed oxide nanoparticles prepared by sol-gel method. *Indian J Chem, Sec A* 49A(2010)1593–1600.

KATALITYCZNY ROZKŁAD AMONIAKU NA NANOKRYSTALICZNYM ŻELAZIE

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku zachodzi równolegle do reakcji azotowania w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza w mieszaninach amoniak-wodór. W skali przemysłowej azotowane są materiały o małych wielkościach powierzchni właściwej, dlatego udział powierzchniowej reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku jest nieznaczny w przeciwieństwie do azotowania nanokrystalicznego żelaza o relatywnie dużej powierzchni. Poznanie mechanizmu reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie ułatwi zrozumienie podstawowych etapów procesu azotowania.

Reakcję katalitycznego rozkładu amoniaku badano w temperaturze 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym w różniczkowym reaktorze rurowym, umożliwiającym jednoczesny pomiar zmian: masy nanokrystalicznego żelaza oraz składu fazy gazowej. 1g nanokrystalicznego żelaza promowanego tlenkami: glinu (3.3% wag.), wapnia (2.8% wag.) i potasu (0.65% wag.) umieszczono w formie pojedynczej warstwy w koszyczku platynowym zawieszonym na ramieniu termowagi. Przed azotowaniem prowadzono proces redukcji warstwy pasywnej na powierzchni nanokrystalicznego żelaza. Obciążenie wodorem wynosiło 9 dm³h⁻¹g⁻¹. Próbkę ogrzewano politermicznie do 500°C z szybkością 15°Cmin⁻¹, obserwując ok. 4% ubytek masy. Proces azotowania prowadzono dwoma sposobami, wprowadzając do reaktora po procesie redukcji:

- amoniak (obciążenie 12 dm³h⁻¹g⁻¹);
- mieszaniny amoniak-wodór (stałe obciążenie mieszaniny gazowej 19,8 dm³h⁻¹g⁻¹) – proces azotowania rozpoczynano od atmosfery gazowej zawierającej czysty wodór. Po ustabilizowaniu się: składu fazy gazowej w objętości reakcyjnej i masy próbki, zwiększono zawartość amoniaku w mieszaninie i powtórnie oczekiwano stabilizacji składu fazy gazowej i stałej. Stosunek obu gazów (potencjał azotujący na wlocie do reaktora, $P = p_{\text{NH}_3}/p^{3/2}_{\text{H}_2}$) zmieniano skokowo, aż do momentu wprowadzenia do reaktora 100% amoniaku.

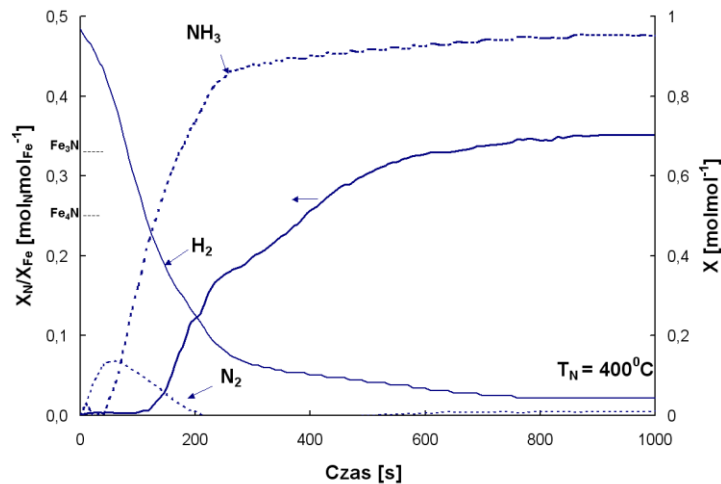
W początkowym etapie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza następuje wnikiwanie chemisorbowanego atomowego azotu do przestrzeni międzywęzłowych siatki krystalograficznej żelaza ($\alpha\text{-Fe(N)}$). Po przekroczeniu krytycznego stężenia azotu w żelazie, co jest równoznaczne z osiągnięciem minimalnego potencjału azotującego ($P_{\alpha\gamma'}$), zachodzi przemiana fazowa $\alpha\text{-Fe(N)}$ do azotku $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. W próbce występują równocześnie dwie fazy: stały roztwór $\alpha\text{-Fe(N)}$ oraz azotek $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Po przekroczeniu potencjału azotującego $P_{\alpha\epsilon}$ dochodzi do kolejnej przemiany fazowej $\gamma'\text{-Fe}_x\text{N} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$. Potencjał azotujący

*Adres do korespondencji: Karolina Kielbasa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kkielbasa@zut.edu.pl.

fazy gazowej w obu eksperymentach zmieniał się w zakresie od $4,5 \cdot 10^{-5}$ do $0,3 \text{ Pa}^{0,5}$. Stwierdzono, że w procesie azotowania przy określonych potencjałach azotujących i różnych stopniach zaazotowania występują stany stacjonarne, w których ustala się równowaga pomiędzy fazą gazową i stałą, szybkość reakcji azotowania wynosi zero, a reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku (r_{NH_3}) zachodzi ze stałą szybkością.

Azotując nanokrystaliczne żelazo zaobserwowano zjawisko przemiany fazowej nanokrystalitów żelaza w kolejności według ich wielkości. Zjawiska tego nie można było wyjaśnić na podstawie znanych modeli opisujących reakcję gaz-ciało stałe [1–2]. W oparciu o przeprowadzone badania azotowania nanokrystalicznego żelaza zaproponowano nowy model reakcji ciała stałego z fazą gazową, w którym szybkość procesu jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej, przy stałym składzie chemicznym powierzchni [3–5].

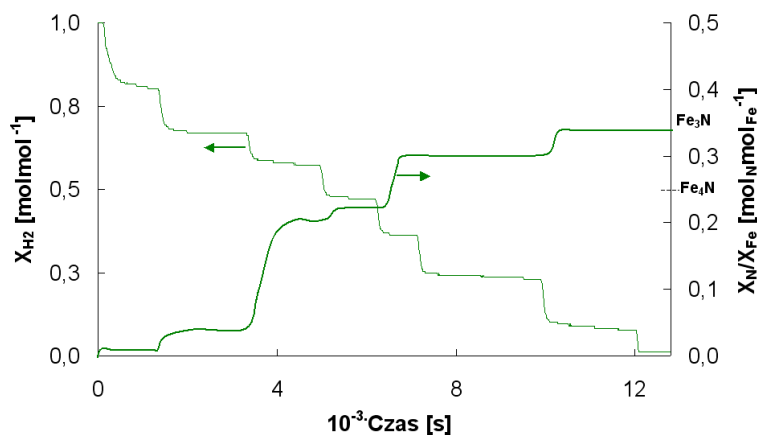
Stopniem zaazotowania próbki ($X_{\text{N}}/X_{\text{Fe}}$) nazwano stosunek molowy azotu przyłączonego w procesie azotowania do żelaza zawartego w próbce. Wyniki pomiarów uzyskanych podczas azotowania amoniakiem nanokrystalicznego żelaza przedstawiono na rys. 1. Na osi rzędnych zaznaczono stechiometryczne składy obu azotków.



Rys. 1. Zależność stopnia zaazotowania, ułamka molowego wodoru, amoniaku i azotu od czasu azotowania (100% amoniaku na wlocie do reaktora)

Próbka w stanie stacjonarnym została zaazotowana do azotku $\varepsilon - \text{Fe}_x\text{N}$ przy potencjale azotującym równym $0,3 \text{ Pa}^{-0,5}$.

Zależność stopnia zaazotowania oraz ułamka molowego wodoru od czasu azotowania prowadzonego w mieszaninach amoniak-wodór przedstawiono na rys. 2. Potwierdzono występowanie stanów stacjonarnych.



Rys. 2. Zależność stopnia zaazotowania i ułamka molowego wodoru od czasu azotowania (mieszani-ny amoniak–wodór na wlocie do reaktora)

Wraz ze stopniowym zmniejszaniem się stężenia wodoru zaobserwowano przyrost masy próbki stałej, osiągając skład azotku $\varepsilon - \text{Fe}_x\text{N}$.

Obliczono stopień przereagowania amoniaku w stanach stacjonarnych zgodnie z równaniem:

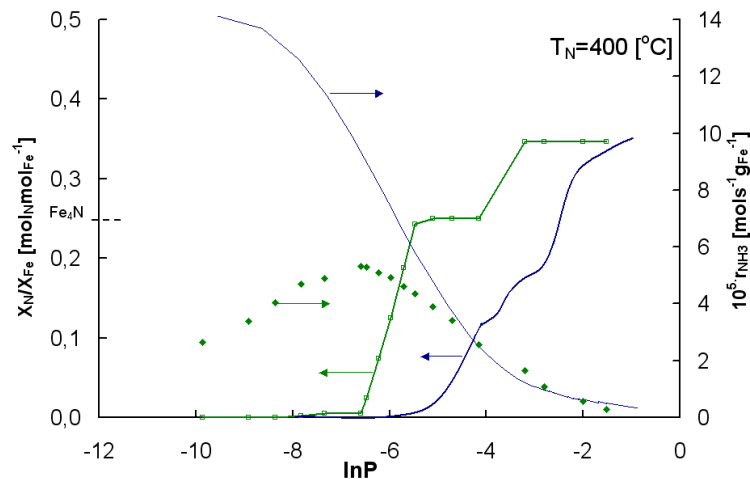
$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{X_{\text{H}_2} F_{\text{NH}_3}^0}{F_{\text{NH}_3}^0 (1,5 - X_{\text{H}_2})} \quad (1)$$

gdzie F_{NH_3} szybkość przepływu amoniaku na wlocie do reaktora, mols^{-1} , X_{H_2} ułamek molo-
wy wodoru wewnątrz reaktora, molmol^{-1} .

Szybkość powierzchniowej reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku wyznaczono na podstawie równania:

$$r_{\text{NH}_3} = \alpha_{\text{NH}_3} F_{\text{NH}_3}^0 \quad (2)$$

Na rys. 3 porównano zmiany szybkości katalitycznej reakcji rozkładu amoniaku oraz stop-
nia zaazotowania od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego dla obu eksperymen-
tów.



Rys. 3. Zależność stopnia zaazotowania i szybkości katalitycznej reakcji rozkładu amoniaku od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego (na wlocie do reaktora: 100% amoniaku oraz mieszaniny amoniak-wodór)

Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku zależy od stopnia zaazotowania próbki i potencjału azotującego. Dla próbki azotowanej 100% amoniakiem na wlocie do reaktora, szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku maleje w całym zakresie potencjału azotującego na powierzchni faz: α – Fe(N), γ' – Fe_{4-x}N i ε – Fe_xN. W przypadku eksperymentu, w którym do reaktora wprowadzano mieszaniny amoniak-wodór, ze wzrostem potencjału azotującego szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku:

– na powierzchni fazy α – Fe(N) dla potencjału azotującego $P < 0.02 \text{ Pa}^{-0.5}$ wzrasta

$$r_{\text{NH}_3(\alpha)} = 13.5 \cdot 10^{-5} + 8.5 \cdot 10^{-6} \cdot \ln P, [\text{mol g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (3)$$

– na fazach γ' – Fe_{4-x}N i ε – Fe_xN dla $P > 0.02 \text{ Pa}^{-0.5}$ maleje

$$r_{\text{NH}_3} = 1.5 \cdot 10^{-5} - 7.4 \cdot 10^{-6} \cdot \ln P, [\text{mol g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (4)$$

Badając proces azotowania nanokrystalicznego żelaza, w trakcie którego zachodzą dwie równoległe reakcje: powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku oraz azotowanie nanokrystalicznego żelaza, zaobserwowano różnice szybkości katalitycznego rozkładu amoniaku od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego, w zależności od tego w jaki sposób prowadzono proces azotowania (amoniak czy mieszaniny amoniak-wodór na wlocie do reaktora). Prawdopodobną przyczyną występujących różnic jest inny mechanizm adsorpcji azotu na powierzchni nanokrystalicznego żelaza.

LITERATURA

- [1] Seth B.B.L., Ross H.U. The mechanism of iron oxide reduction. *Trans. Metall. Soc.* 233 (1965) 180–185.
- [2] Park J.Y., Levenspiel O. The crackling core model for the reaction of solid particles *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1207–1214.
- [3] Arabczyk W., Wróbel R. Study of the kinetics of nitriding of nanocrystalline iron using TG and XRD methods. *Diffusion and Defect Data B* 94 (2003) 185–188.
- [4] Wróbel R., Arabczyk W. Solid-gas reaction with adsorption as the rate limiting step. *J. Phys. Chem. C.* 110 (2006) 9219–9224.
- [5] Pelka R., Arabczyk W. Studies of the kinetics of reaction between iron catalysts and ammonia nitriding of nanocrystalline iron with parallel. catalytic ammonia decomposition. *Top. Catal.* 52 (2009) 1506–1516.

BADANIE REAKTYWNOŚCI FAZ W UKŁADZIE NiO-FePO₄

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Fosforany(V) metali dwu- i trójwartościowych są szeroko badane pod kątem możliwości ich aplikacji jako pigmenty nieorganiczne, aktywne składniki katalizatorów różnych procesów oraz materiały elektrodowe w bateriach litowych. Można oczekiwać, że również fosforany(V) zawierające jednocześnie jony niklu(II) i żelaza(III), okażą się interesujące z punktu widzenia ich zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Takie podwójne fosforany tworzą się w trójskładnikowym układzie tlenków NiO-P₂O₅-Fe₂O₃, który jak dotąd nie został szczegółowo poznany. Z niewielu opublikowanych tekstów źródłowych wiadomo jedynie, że powstają w nim dwa związki: NiFePO₅ oraz Ni₃Fe₄(PO₄)₆ [1,2]. Z punktu widzenia potencjalnych możliwości zastosowania NiFePO₅ i Ni₃Fe₄(PO₄)₆ jako pigmentów czy składników katalizatorów, duże znaczenie ma ich trwałość termiczna, która jak dotąd nie została jeszcze ustalona. Niezbadana dotychczas stabilność termiczna mieszanin związków współistniejących w stanie równowagi w układzie NiO-P₂O₅-Fe₂O₃ jest niemniej istotna, ponieważ często jako pigmenty lub katalizatory stosuje się mieszaniny różnych faz.

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie związku NiFePO₅ i zbadanie jego trwałości termicznej w atmosferze powietrza, a także zbadanie reaktywności faz w układzie NiO-FePO₄ (w którym ten związek powstaje), a w szczególności stwierdzenie czy tworzą się w nim nieznane dotąd związki, jak również ustalenie jakie fazy i w jakim zakresie stężeń składników oraz do jakiej temperatury współistnieją w nim w równowadze w stanie stałym.

Do badań przygotowano sześć mieszanin NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O, (NH₄)₂HPO₄ i Fe₂O₃. Skład tych próbek (w przeliczeniu na tlenki) przedstawiono w Tabeli, a ich położenie w polu trójkąta stężeń składników układu NiO-P₂O₅-Fe₂O₃ pokazano na rys. 1.

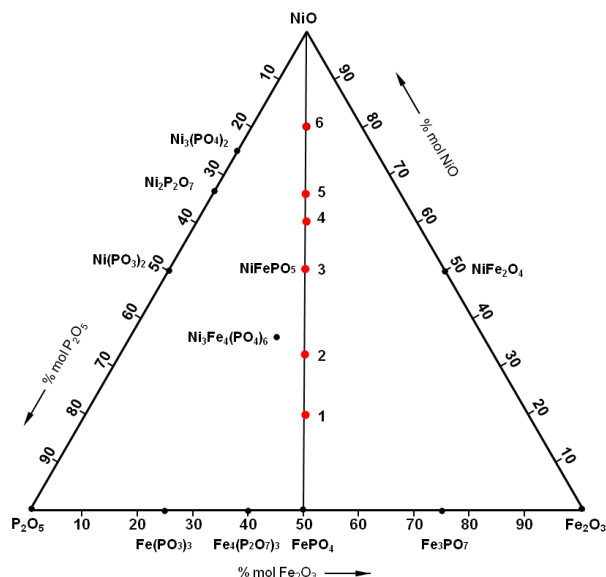
Tabela 1. Skład mieszanin wyjściowych i wyniki ich badań metodą XRD po ostatnim etapie ogrzewania

Skład mieszanin wyjściowych	1	2	3	4	5	6
% mol NiO	20,00	33,34	50,00	60,00	66,66	80,00
% mol P ₂ O ₅	40,00	33,33	25,00	20,00	16,67	10,00
% mol Fe ₂ O ₃	40,00	33,33	25,00	20,00	16,67	10,00
Skład fazowy próbek w stanie równowagi	FePO ₄ Ni ₃ Fe ₄ (PO ₄) ₆	„NiFePO ₅ ” FePO ₄ Ni ₃ Fe ₄ (PO ₄) ₆	„NiFePO ₅ ” Ni ₃ (PO ₄) ₂	NiFe ₂ O ₄ „NiFePO ₅ ” Ni ₃ (PO ₄) ₂	Ni ₃ (PO ₄) ₂ NiFe ₂ O ₄	Ni ₃ (PO ₄) ₂ NiFe ₂ O ₄ NiO

Przygotowane mieszaniny ujednorodniano w mechanicznym młynku agatowym, a następnie ogrzewano w atmosferze powietrza w kilku dwudziestogodzinnych etapach

*Adres do korespondencji: Agata Kołtun, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: agata-kołtun@wp.pl

w zakresie temperatur 350–1175°C (w zależności od składu). Po każdym etapie ogrzewania próbki rozcierano i badano ich skład z wykorzystaniem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Ogrzewanie próbek kończono, gdy ich skład, po dwóch kolejnych etapach ogrzewania, nie ulegał zmianie, tj. gdy stwierdzono, że w próbkach ustalił się stan równowagi. Skład fazowy próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania przedstawiono w tab. 1.



Rys. 1. Położenie badanych próbek w polu trójkąta stężeń składników układu NiO-P₂O₅-Fe₂O₃



Rys. 2. Barwa próbki 3

Dyfraktogram próbki 3 (odpowiadającej składem wzorowi NiFePO₅) stanowi zbiór refleksów charakterystycznych dla NiFePO₅ i Ni₃(PO₄)₂. Można zatem przypuszczać, że faza o charakterystyce rentgenowskiej przypisanej NiFePO₅, ma nieco inny skład niż odpowiadający temu wzorowi (oznaczono ją zatem jako „NiFePO₅”). Wyniki badań próbek 1 i 2 potwierdzają przypuszczenia dotyczące składu fazy „NiFePO₅”, a mianowicie, gdyby skład ten odpowiadał wzorowi NiFePO₅, to w próbkach 1 i 2, w stanie równowagi, powinien współistnieć „NiFePO₅” i FePO₄. Obecność w nich dodatkowo związku Ni₃Fe₄(PO₄)₆ świadczy o tym, że skład „NiFePO₅” nie leży w przekroju NiO-FePO₄. Badania weryfikujące skład fazy „NiFePO₅” będą kontynuowane.

W układzie NiO-P₂O₅-Fe₂O₃ wyodrębniono jeden układ cząstkowy [Ni₃(PO₄)₂-NiFe₂O₄-NiO] oraz jedną linię koniugacji Ni₃(PO₄)₂-NiFe₂O₄. Większość otrzymanych próbek mogłaby być zastosowana jako pigmenty ceramiczne m.in. do barwienia komercyjnych glazur. Wskazuje na to ich stosunkowo wysoka stabilność termiczna (tj. powyżej 1100°C) oraz atrakcyjna i intensywna barwa. Na rys. 2 pokazano przykładowo barwę próbki 3.

LITERATURA

- [1] El Khayati N., Cherakaoui El Moursli R., Rodriguez-Carvajal J., André G., Blanchard N., Bourée F., Collin G., Roisnel T. Crystal and magnetic structures of the oxyphosphates MFePO₅ (M = Fe, Co, Ni, Cu). Analysis of the magnetic ground state in terms of superexchange interactions. *Eur. Phys J. B*, 22 (2001) 429-442.
- [2] El Kira A., Gerardin R., Malaman B., Gleitzer C. Five-coordinated Ni²⁺ in Ni₃Fe₄(PO₄)₆. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 29 (1992) 1119-1131.

Anna KONOPACKA, Rafał RAKOCZY*

PRZEGLĄD PODSTAWOWYCH INFORMACJI O MODELOWANIU MATEMATYCZNYM OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

Zachodniopomorski uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

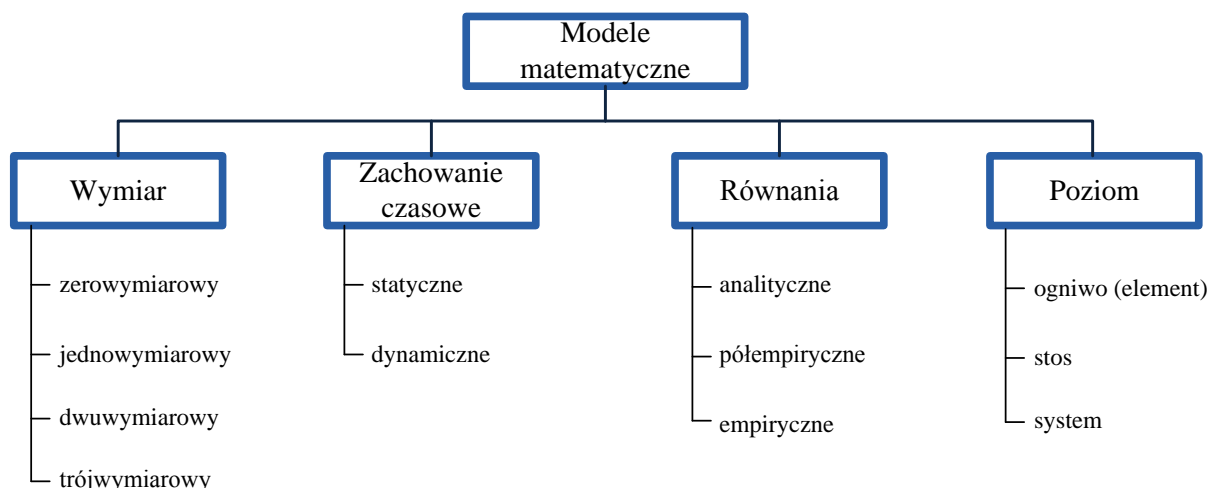
Model matematyczny jest opisem zmian zjawiska fizycznego, chemicznego lub mechanicznego zrealizowanego za pomocą wzorów matematycznych i zależności obrazujących zachowanie się układu. Służą one do przewidywania reakcji modelowanego układu w odpowiedzi na określone bodźce działające na badany obiekt bądź system [1, 2]. Znajomość takiego opisu umożliwia i ułatwia kontrolę, sterowanie i optymalizację modelowanego obiektu lub całego systemu [1, 3].

Modelowanie nie może całkowicie zastąpić wykonywanych doświadczeń i badań, ale może znacznie zmniejszyć ilość eksperymentów, a tym samym ich koszt. Dane doświadczalne są niezbędne do wykonania poprawnie działającego modelu, jego weryfikacji oraz walidacji. Modelowanie pozwala również przeanalizować pracę obiektu w warunkach trudnych lub niemożliwych do osiągnięcia w rzeczywistości, jak również prognozowanie, przewidywanie, automatyzację, regulację, kontrolę procesów oraz ich optymalizację [4]. Istotną wadą modelowania matematycznego i analiz uzyskanych symulacji jest ich wysoki koszt początkowy, związany z opłatami licencyjnymi za oprogramowanie oraz odpowiednie przeszkolenie kadry [4, 5].

Budowanie modelu matematycznego składa się z kilku etapów, które obejmują m. in.: określenie elementów układu, sformułowanie modelu, przygotowanie danych, ocenę adekwatności modelu oraz interpretację uzyskanych wyników [4]. Etapy te można uprościć do trzech podstawowych: wyboru modelu, jego dopasowania oraz walidacji [6].

Modele matematyczne są liczną i zróżnicowaną grupą z powodu wielu sposobów i metod wyprowadzenia oraz ich szerokiego zastosowania w wielu dziedzinach. Modele można pogrupować według kilku głównych kryteriów: wymiarowości modelu, jego zachowania w czasie, zastosowanych równań oraz poziomu jaki opisuje [1, 6, 7]. Na rys. 1 przedstawiono ogólny schemat podziału modeli matematycznych z uwzględnieniem wymiaru, zachowaniu w czasie rodzaju równań i poziomu modelowania ogniw paliwowych.

* Adres do korespondencji: Anna Konopacka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: annamieszala@zut.edu.pl



Rys. 1. Podział modeli matematycznych ze względu na różne kryteria [1, 6, 7]

Ogniwo paliwowe to urządzenie bezpośrednio przekształcające energię chemiczną zawartą w paliwie w energię elektryczną i ciepło [8]. Ogniw paliwowe znajdują zastosowanie w licznych dziedzinach, m.in. transporcie, energetyce i zasilaniu przenośnych urządzeń elektronicznych. Szerokie pole zastosowań ogniwa paliwowe zawdzięczają różnorodności występujących rodzajów ogniw, które różnią się budową, zakresem pracy, rodzajem elektrolitu i dostarczanego paliwa.

Rzetelny model matematyczny ogniwa paliwowego powinien uwzględniać podstawowe elementy z których zbudowane jest ogniwo oraz wiarygodnie odwzorowywać zachodzące w nim operacje i procesy chemiczne. Modelowanie może odbywać się na różnych poziomach szczegółowości: poziomie ogniwa; stosu lub systemu [5]. Podstawowy poziom modelowania, uwzględnia ogniwo wraz z kanałami wejściowymi, elektrodami i membraną, wyższy poziom stanowią ogniwa zebrane w stos, natomiast najbardziej szczegółowe podejście uwzględnia kompletny system wraz z oprzyrządowaniem pomocniczym (np. wymiennikami ciepła, pompami i nawilżaczami) [5, 9].

W celu wyznaczenia wiarygodnego modelu matematycznego ogniwa paliwa niezbędna jest znajomość zasad bilansowania, równań transportu oraz podstawowej wiedzy w zakresie termodynamiki i elektrochemii ogniw.

Zależności termodynamiczne umożliwiają poprawne zrozumienie zasady działania ogniwa paliwowego oraz liczbowe określenie jego wydajności. Podstawowymi zagadnieniami termodynamiki są m.in.: entalpia, entropia, ciepło właściwe i entalpia swobodna Gibbsa [6]. Ponadto w tym temacie zawierają się również pojęcia polaryzacji elektrod i różnego rodzaju strat (spadków, nadpotencjałów) napięcia [6]. Znajomość elektrochemii przebiegającej reakcji umożliwia poprawie modelować wartość napięcia uzyskiwanego w ogniwie paliwowym [6].

Kolejnym niezbędnym elementem każdego modelu są założenia, które określają stopień jego uproszczenia, a tym samym jego dokładność i szczegółowość. W modelowaniu ogniw paliwowych można wyróżnić kilka podstawowych założeń, które występują w większości takich modeli ponadto mogą być one zastosowane we wszystkich typach ogniw bez względu na ich geometrię. Są to [6, 7]:

- przepływ jednofazowy składnika w przewodzie;
- laminarność i nieściśliwość przepływu;
- izotropowość i homogeniczność elektrolitu;
- doskonałość przepływających gazów lub ich mieszanin;
- zaniedbanie oporów omowych materiałów;
- transport masy i energii w ujęciu makroskopowym;
- izotermiczność pracy ogniwa paliwowego.

Wyżej wymienione założenia nie są obligatoryjne i każdy model może charakteryzować się innymi, mniej lub bardziej szczegółowymi założeniami, w zależności od poziomu złożoności elementów modelu oraz jego przeznaczenia [6, 10, 11].

Poniższa praca ma na celu szeroki przegląd i porównanie wybranych równań matematycznych stosowanych w modelowaniu ogniw paliwowych typu PEM. Przykładowo przedstawiono tab. 1 z podziałem modeli występujących w literaturze ze względu na wymiarowość modelu, jego poziom rodzaj zastosowanych równań, zachowanie czasowe oraz program użyty do modelowania.

Tabela 1. Podział wybranych modeli literaturowych ze względu na różne kryteria

Lit.	Wymiar	Poziom modelu	Równania: analityczne (A) lub empiryczne (E)	Typ modelu: statyczny (S) lub dynamiczny (D)	Program
[12]	0	stos (35)	A+E	SD	-
[13]	0	element (membrana)	A	SD	-
[14]	0	system	A+E	D	Aspen+Matlab
[15]	2	ogniwo	A+E	D	Matlab
[16]	3	ogniwo	A+E	S	-
[17]	3	stos	A	D	COMSOL Multiphysics™
[18]	3	ogniwo	A	D	Gambit
[19]	3	ogniwo	A	D	Fluent
[10]	3	system	A	D	Matlab

LITERATURA

- [1] Czemplik A., Modele dynamiki układów fizycznych dla inżynierów, WNT, Warszawa, 2008, ISBN 978-83-204-3388-3.
- [2] Holt J., Perry S. A., Brownsword M., Model-Based Requirements Engineering, The Institution of Engineering and Technology, London, 2012, ISBN 978-1-84919-488-4.
- [3] Małek A., Wendeker M., Ogniwa paliwowe typu PEM teoria i praktyka, Politechnika Lubelska, 2010, ISBN: 978-83-62596-08-9.
- [4] Jaworski Z., Numeryczna mechanika płynów w inżynierii chemicznej i procesowej, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2005, ISBN 83-87674-96-6.
- [5] Haraldsson K., Wipke K., Evaluating PEM fuel cell system models, Journal of Power Sources 126 (2004) 88–97, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.08.044.
- [6] Spiegel C., PEM Fuel Cell Modeling and Simulation using Matlab, Elsevier Inc., 2008, ISBN 978-0-12-374259-9.

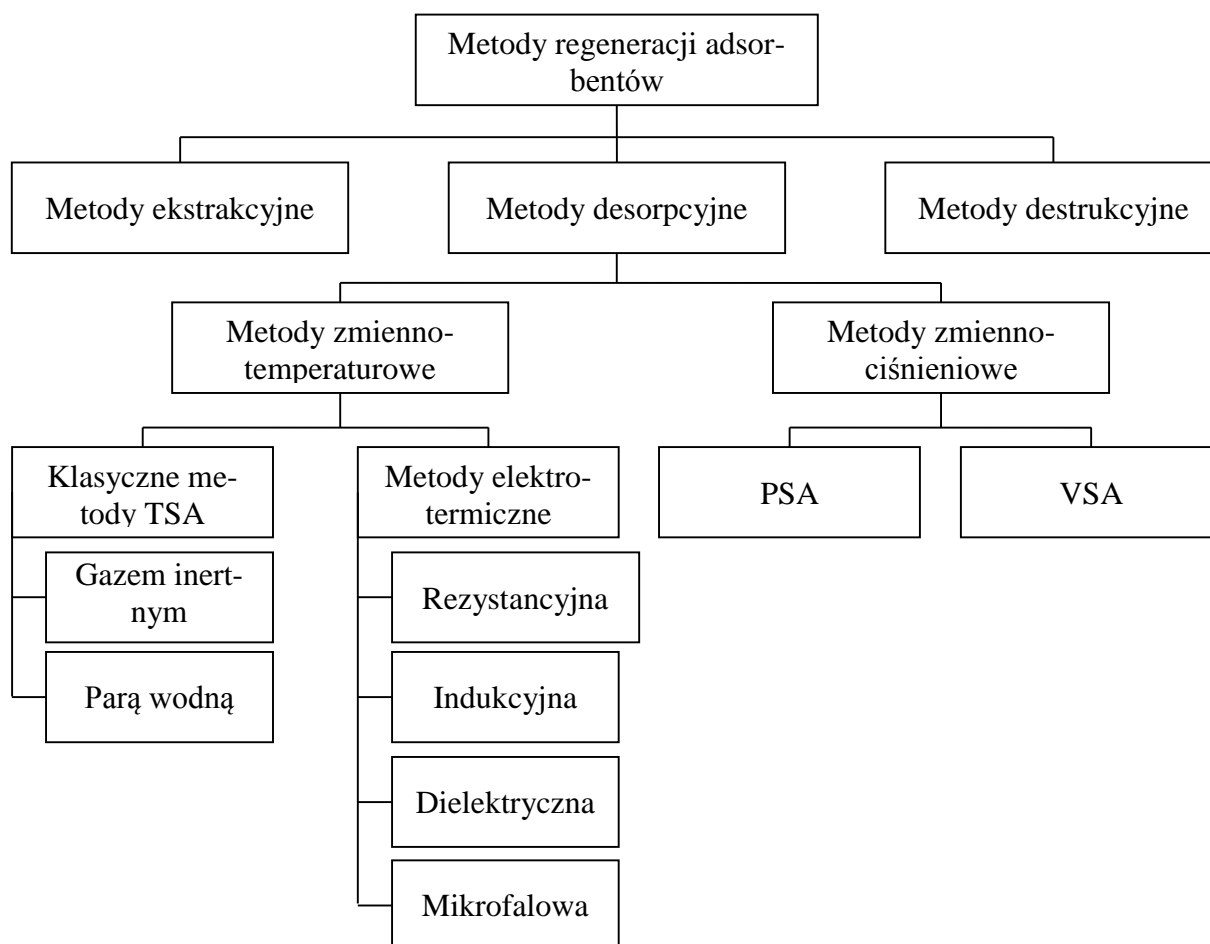
- [7] Ural Z., Gencoglu M.T., *Mathematical Models of PEM Fuel Cells*, 5th International Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE-5) 27-30 June 2010, Denizli, Turkey.
- [8] Larminie J., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Inc., 2003, ISBN 0-470-84857-X.
- [9] Sousa Jr. R., Gonzalez E.R., *Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells*, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 32–45, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.191.
- [10] Park J., Min K., *Dynamic modeling of a high-temperature proton exchange membrane fuel cell with a fuel processor*, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 10683-10696, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.210.
- [11] Tiss F., Chouikh R., Guizani A., *Dynamic modeling of a PEM fuel cell with temperature effects*, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 8532-8541, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.101.
- [12] Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R., Rodrigues A., *A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources* 61 (1996) 183–188.
- [13] Gorgun H., Arcak M., Barbir F., *An algorithm for estimation of membrane water content in PEM fuel cells*, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 389–394, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.053.
- [14] Bavarian M., Soroush M., *Mathematical modeling and steady-state analysis of a proton-conducting solid oxide fuel cell*, *Journal of Process Control* 22 (2012) 1521–1530, DOI: 10.1016/j.jprocont.2012.01.014.
- [15] Banerjee R., Kandlikar S.G., *Two-phase pressure drop response during load transients in a PEMFC*, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 19079-19086, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.102.
- [16] Maher A.R., Al-Baghdadi S., *Three-dimensional computational fluid dynamics model of a tubular-shaped PEM fuel cell*, *Renewable Energy* 33 (2008) 1334–1345, DOI: 10.1016/j.renene.2007.06.020.
- [17] Shamsavari S., Desouza A., Bahrami M., Kjeang E., *Thermal analysis of air-cooled PEM fuel cells*, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 18261–18271, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.075.
- [18] Vazifeshenas Y., Sedighi K., Shakeri M., *Numerical investigation of a novel compound flowfield for PEMFC performance improvement*, *International Journal of Hydrogen Energy* xxx (2015) 1–8, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.077.
- [19] Krastev V.K., Falcucci G., Jannelli E., Minutillo M., Cozzolino R., *3D CFD modeling and experimental characterization of HT PEM fuel cells at different anode gas compositions*, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 21663–21672, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.015.

Anna KOZA*, Konrad WITKIEWICZ

CHARAKTERYSTYKA PROPAGACJI FALI ELEKTROMAGNETYCZNEJ W APLIKATORZE MIKROFALOWYM STOSOWANYM W REGENERACJI ZŁOŻA ADSORBENTU ZIARNISTEGO

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

Wzrastająca ilość lotnych związków organicznych VOCs (z ang. *Volatile Organic Compounds*) emitowanych do środowiska jest konsekwencją postępu cywilizacyjnego oraz intensywnego rozwoju przemysłu. Podstawowymi źródłami tych zanieczyszczeń są przede wszystkim procesy technologiczne, w których zastosowanie znajdują rozpuszczalniki organiczne.



Rys. 1. Podział metod regeneracji adsorbentów

*Adres do korespondencji: Anna Koza, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: ka16931@zut.edu.pl

Dopuszczalny poziom emisji gazów oraz pyłów z instalacji przemysłowych w Polsce jest uregulowany Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. [1]. Najczęściej stosowanym w przemyśle procesem oczyszczania gazów odlotowych z par rozpuszczalników organicznych jest adsorpcja VOCs na nieruchomym złożu adsorbentu w zakresie stężenia od około 100 do 5000 ppm [2].

Zaadsorbowane składniki usuwane są ze złoża w etapie regeneracji, po czym mogą być odzyskiwane do ponownego użycia lub zneutralizowane. Podczas regeneracji zachodzi proces desorpcji, w którym dostarcza się do układu takiej ilości energii, aby pokonać siły adsorpcji. Przeważnie proces regeneracji adsorbentu realizuje się metodami termicznymi przemawiając złożem strumieniem gorącego gazu inertnego lub pary wodnej (rys. 1) [3–5]. Niestety są to metody energochłonne, które wymagają użycia dużych ilości gazu przemawiającego.

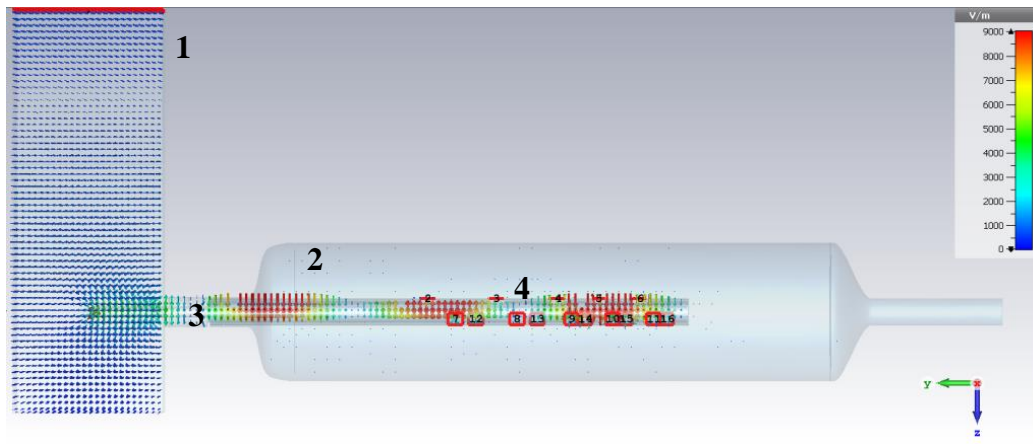
W celu minimalizacji kosztów oraz maksymalizacji wydajności procesu regeneracji poszukuje się metod zapewniających generację wewnętrznych źródeł ciepła w złożu adsorbentu. Metody elektrotermiczne spełniają powyższe założenia i pozwalają na wygenerowanie ciepła w objętości materiału w wyniku oddziaływań pola elektromagnetycznego [6]. W metodzie rezystancyjnej złożem zachowuje się jak oporowy element grzejny, a ciepło generowane jest w wyniku przepływającego przez złożem prądu elektrycznego. Metoda indukcyjna wykorzystuje natomiast generację ciepła Joule'a na skutek przepływu prądów wirowych powstających w wyniku indukcji elektromagnetycznej. Ogrzewanie dielektryczne oraz mikrofalowe wykorzystuje efekt dyssypacji energii w postaci ciepła podczas polaryzacji cząstek ogrzewanego dielektryka w zmiennym polu elektrycznym. Ogrzewanie dielektryczne stosuje się dla zakresu fal od 1 do 100 MHz, natomiast mikrofalowe – od 300 MHz do 300 GHz.

Ciepło generowane w ogrzewanym mikrofalami złożem powstaje selektywnie w wyniku polaryzacji cząstek ogrzewanego adsorbentu oraz w objętości adsorbentu posiadającego właściwości dielektryka. Proces regeneracji mikrofalowej nieruchomego złoża adsorbentu prowadzony jest w aplikatorach, pełniących rolę odpowiednio zmodyfikowanych kolumn adsorpcyjnych. Kluczowym problemem przy projektowaniu aplikatorów mikrofalowych jest uzyskanie równomiernego rozkładu pola elektromagnetycznego w złożem. Przyczyną nierównomiernego nagrzewania się złoża jest zazwyczaj względnie mała głębokość penetracji fali w adsorbentach nasyconych polarnymi związkami, która zmienia się podczas procesu w miarę usuwania z układu polarnego adsorbentu [5].

Propagacja fali elektromagnetycznej w aplikatorze zależy od sposobu doprowadzenia energii mikrofalowej do kolumny. W tym celu stosuje się linie współosiowe giętkie i sztywne. Tryb propagacji fali zależy również od geometrii układu. Aplikatory można więc podzielić na dwa zasadnicze rodzaje: aplikatory falowodowe (o przekroju prostokątnym lub kołowym) i wnękowe (o przekroju prostokątnym, wielokątnym lub będące konstrukcjami niestandardowymi). Pośrednio sprzężenie energii mikrofalowej uzyskuje się za pomocą anten prostych, pętli magnetycznych, anten helikalnych, tubowych oraz szczelinowych [7, 8].

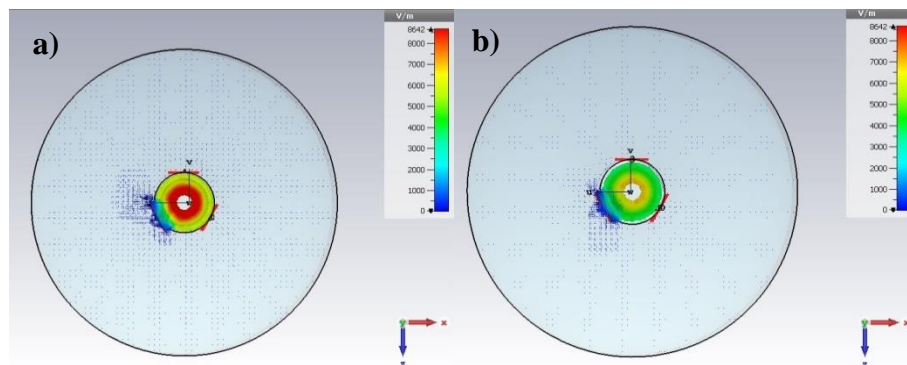
W pracy porównano rozkłady pola elektromagnetycznego w różnych konstrukcjach aplikatora przeznaczonego do regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu węglowego. Źródłem fali padającej jest odcinek falowodu o przekroju prostokątnym typu R22 (WR430), z którym sprzężona jest antena szczelinowa prosta lub typu „T”. Antena umieszczona jest osiowo wewnątrz kolumny adsorpcyjnej oraz pełni rolę emitera energii elektromagnetycznej w ogrzewanym złożem. W metalowym płaszczu anteny znajdują się szczeliny rozmieszczone

na długości emitera w złożu adsorbentu w taki sposób, że każda kolejna szczelina obrócona jest osiowo względem poprzedniej o 120° . Rozstaw i wymiary szczelin zgodne są z konstrukcją zaproponowaną przez Püschnera [9].



Rys. 2. Rozkład pola elektrycznego dla anteny szczelinowej prostej: 1 – falowód, 2 – kolumna, 3 – antena, 4 – płaszcz ze szczelinami

Rozkłady pola elektromagnetycznego dla obu konstrukcji anteny analizowano za pomocą programu CST Microwave Studio. W symulatorze wygenerowano siatkę numeryczną dla badanej geometrii: 36 324 tetraedrów dla anteny prostej oraz 31 306 tetraedrów dla anteny typu „T”.



Rys. 3. Promieniowy rozkład pola elektrycznego na wysokości drugiej szczeliny: a) antena szczelinowa prosta, b) antena szczelinowa typu „T”

Układ równań różniczkowych Maxwella, opisujący właściwości pola elektrycznego i magnetycznego oraz występujące między nimi zależności, rozwiązywany był dla zakresu częstotliwości fali 2.4–2.5 GHz za pomocą metody elementów skończonych. Uzyskane w programie CST Microwave Studio rozkłady pola elektrycznego w kolumnie (rys. 2) potwierdziły poprawność rozkładu szczelin. Maksymalne wartości natężenia pola elektrycznego osiągnięto w okolicy szczelin na całej długości anteny. Dla złoża adsorbentu węglowego o średnicy ok. 5 cm uzyskano wartości natężenia pola elektrycznego, które powinny zapewnić efektywną desorpcję składnika polarnego. Stwierdzono wpływ geometrii anteny (prosta lub typu „T”) na rozkład pola elektromagnetycznego w aplikatorze, zwłaszcza w odcinku łączącym kolumnę z falowodem. Dla anteny szczelinowej prostej zaobserwowano większe wartości natężenia pola elektrycznego w kolumnie w porównaniu z anteną typu „T” (rys. 3). Można zatem

oczekiwać, że proces regeneracji adsorbentów powinien przebiegać z większą wydajnością w kolumnie z anteną szczelinową prostą.

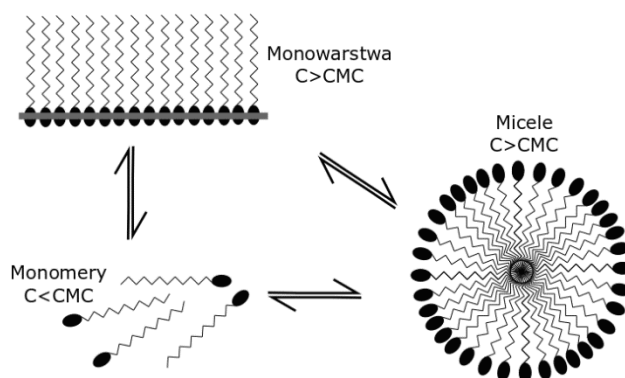
LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, DzU 2018, 680.
- [2] Downarowicz D., Gabruś E. Elektrotermiczna zmienna-temperaturowa adsorpcja. Szansa na efektywne odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych. *Przemysł Chemiczny* 87 (2008) 768–774.
- [3] Moskal F. Regeneracja adsorbentów węglowych w kolumnie ogrzewanej indukcyjnie. Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2006.
- [4] Romankow P.G., Raszkowska N.B., Frołow W.F. Procesy wymiany masy w technologii chemicznej. WNT, Warszawa 1980.
- [5] Kaźmierczak-Rażna J., Nowicki P., Pietrzak R. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w preparatyce adsorbentów węglowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 19 (2016) 241–253.
- [6] Downarowicz D. Desorpcja rozpuszczalników organicznych ze złoża ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym. Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2004.
- [7] Litwin R. Technika mikrofalowa. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1972.
- [8] Koza A., Witkiewicz K. Rozwiązania konstrukcyjne kolumn adsorpcyjnych w regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego wspomaganą ogrzewaniem mikrofalowym. w: *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej* 2018, Wyd. Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2018, 119–129.
- [9] Püschner H. Wärme durch mikrowellen. Philips Technische Bibliothek, 1964.

EFEKT SYNERGIZMU W ROZTWORACH ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH (ZPC)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, SKN Zielona Chemia.

Związki powierzchniowo czynne charakteryzuje zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego. Posiadają one różnorodne funkcje, np. środka zwilżającego, emulgatora, solubilizatora, substancji spieniającej czy dyspergującej. Spośród najważniejszych obszarów wykorzystania środków powierzchniowo czynnych należy wymienić artykuły chemii gospodarczej i przemysłowej, agrochemikalia, kosmetyki, farmaceutyki, lakiery, farby. Obecnie do produkcji preparatów, których częściami składowymi są związki powierzchniowo-czynne często wykorzystuje się ich mieszaniny, ze względu na fakt, iż wykazują one korzystniejsze właściwości niż pojedyncze związki. W procesie projektowania preparatów, których składnikami są surfaktanty ważne są skorelowane ze sobą zjawiska adsorpcji na powierzchni granicznej ciecz/gaz, ciecz/ciecz, ciecz/ciało stałe i micelizacji. Proces tworzenia się miceli jest związany głównie z budową surfaktanta, który składa się z dwóch części – hydrofilowej i lipofilowej, znacznie różniących się polarnością. Część lipofilowa surfaktanta wykazuje powinowactwo do cieczy niepolarnych. Część hydrofilowa wykazuje powinowactwo do wody. Dzięki charakterystycznej budowie surfaktanty w roztworach wodnych wykazują aktywność powierzchniową, a wzrost stężenia surfaktanta w roztworze prowadzi do stopniowego wzrostu adsorpcji ZPC na granicy faz [1, 2]. Wciąż postępujące zwiększanie stężenia surfaktanta powoduje zwiększenie jego zawartości w całej objętości roztworu, a w efekcie organizację molekuł surfaktanta w agregaty, zwane micelami. Schemat tworzenia micel przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Uproszczony schemat micelizacji

*Adres do korespondencji: Paula Ossowicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: posso-wicz@zut.edu.pl

Zjawisko micelizacji jest charakteryzowane przez krytyczne stężenie micelizacji (CMC), czyli najniższe stężenie, przy którym surfaktant tworzy agregaty micelarne, a poniżej którego znajduje się on w formie wyłącznie pojedynczych cząsteczek. Osiągnięcie tego stanu określa optimum aktywności powierzchniowej surfaktanta i może być wyznaczane na podstawie obserwacji zmian różnych właściwości fizycznych roztworu surfaktanta ze zwiększającym się jego stężeniem w tym roztworze, np. napięcia powierzchniowego, międzyfazowego ciecz/ciecz, przewodnictwa, lepkości. Często bardziej pożądanymi właściwościami wykazują mieszaniny roztworów środków powierzchniowo-czynnych tworzące mieszane agregaty micelarne. Interakcje zachodzące między różnymi ZPC mogą prowadzić do synergizmu lub antagonizmu, w zależności od części składowych mieszaniny [3].

Przeprowadzono badania efektów synergicznych w procesach micelizacji mieszanin surfaktantów jonowych i niejonowych oraz surfaktantów anionowych i kationowych. W tym celu wyznaczono właściwości fizykochemiczne roztworów wodnych pojedynczych surfaktantów i odpowiednich mieszanin surfaktantów w układzie woda-powietrze. Zbadano wpływ łączenia związków w mieszaninach na skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego i tworzenie mieszanych micel. Zbadano wpływ zmiany ułamka molowego jednego z surfaktantów na wartość CMC mieszaniny surfaktantów. Do badań użyto, jako surfaktant niejonowy - glukozyd laurylowy i glukozyd kaprylowo-kaprynowy, natomiast jako surfaktant jonowy – laurylosiarczan(VI) sodu (związek anionowo czynny) i bromek heksadecylotrimetyloamonio-owy (związek kationowo czynny). Wartości CMC badanych mieszanin porównano z wartościami obliczonymi dla roztworu idealnego dwuskładnikowego z równania Johna H. Clint'a:

$$\frac{1}{CMC_{id}} = \frac{\alpha_1}{C_1^M} + \frac{1-\alpha_1}{C_2^M}$$

$$CMC_{id} = \left(\frac{\alpha_1}{C_1^M} + \frac{1-\alpha_1}{C_2^M} \right)^{-1}$$

gdzie:

CMC_{id} – krytyczne stężenie micelizacji roztworu idealnego dwuskładnikowego,

α_1 – ułamek molowy składnika 1 w mieszaninie surfaktantów,

C_1^M, C_2^M – krytyczne stężenie micelizacji czystego składnika 1 i 2.

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje, gdy CMC mieszaniny surfaktantów jest niższe niż każdego jej składnika z osobna ($C_{12}^M < C_1^M, C_2^M$). W większości przypadków mieszania różnego typu surfaktantów spotykamy się ze zmianami właściwości fizykochemicznych mieszaniny w stosunku do właściwości jej pojedynczych składników. Zmiany te wywołane są na skutek oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów, które związane są z siłami elektrostatycznymi. Najwyższej siły oddziaływań spodziewać się można w mieszaninach surfaktantów anionowo-kationowych, natomiast w przypadku mieszanin jonowo-niejonowych, gdzie efekt przyciągania elektrostatycznego będzie zdecydowanie słabszy, spodziewać się można redukcji odpychania cząsteczek surfaktanta jonowego po zmieszaniu z surfaktantem niejonowym w porównaniu ze stanem przed zmieszaniem, a także większej trudności akomodacji grup hydrofobowych we wnętrzu kulistej miceli w porównaniu do płaskiej powierzchni międzyfazowej [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Efekt synergizmu często wystę-

puje w mieszaninach jonowego i niejonowego ZPC na skutek interakcji między różnymi grupami polarnymi [4,5].

Efekt synergizmu w roztworach związków powierzchniowo czynnych pozwala na uzyskanie takich samych efektów powierzchniowych, wykorzystując niższe całkowite ilości stosowanych ZPC w gotowych preparatach. Ta właściwość może być dużą zaletą, np. w przemyśle farmaceutycznym, gdzie kładziony jest duży nacisk na ograniczenie stosowania surfaktantów, ze względu na występowanie powikłań, powodowanych ich toksycznością [6]. Zjawisko to jest również korzystne z technologicznego, ekologicznego oraz ekonomicznego punktu widzenia.

Wyniki efektu synergizmu zastosowanych mieszanin surfaktantów przedstawiono w postaci odchylenia wartości CMC badanych roztworów zawierających różny ułamek molarowy jednego z surfaktantów od wartości wyliczonych z równania Clint'a.

LITERATURA

- [1] Farn R. Chemistry and Technology of Surfactants, *Blackwell Publishing Ltd.* (2006) 26–26; 32–38.
- [2] Floriano M., Caponetti E. Micellization in Model Surfactant Systems. *Langmuir*, 15 (1999) 3143–3144.
- [3] Ren Z. Interacting Behavior between Amino Sulfonate Surfactant and Octylphenol Polyoxyethylene Ether in Aqueous Solution and Effect of Hydrophilicity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 10035–10040.
- [4] Ren Z., Luo Y., Shi D. Mechanism on the interaction between amono sulfonate aphoteric surfactant and sodium dodecyl benzene sulfonate in aqueous solution. *Physicochemistry Engineering Aspects*, 428 (2013) 18–24.
- [5] Raghavan S., Fritz G., Kaler E. Wormlike Micelles Formed by Synergistic Self-Assembly in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants. *Langmuir*, 18 (2002) 3797–3798.
- [6] Patel A., Joshi V. Evaluation of SLS: APG Mixed Surfactant Systems as Carrier for Solid Dispersion. *The American Association of Pharmaceutical Scientist*, 9 (2008) 583–584.
- [7] Rosen M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3ed ed., John Wiley, New York (2004).
- [8] Matsuki H., Hashimoto S., Kaneshina S., Yamanaka Y. Incorporation of Micelle-Forming Local Anesthetics into Surface-Adsorbed Films and Micelles of Decylammonium Chloride. *Langmuir*, 13 (1997) 2687–2693.
- [9] Matsubara H., Muroi S., Kameda M., Villeneuve M., Ikeda N., Aranoto M. Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle: Hydrochloric Acid, Sodium Chloride, and Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether. *Langmuir*, 15 (1999) 5496–5499.
- [10] Matsubara H., Muroi S., Kameda M., Ikeda N., Ohta A., Aranoto M. Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle. 3. Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether. *Langmuir*, 17 (2001) 7752–7755.
- [11] Rosen M. J., Zhou Q. Surfactant–Surfactant Interactions in Mixed Monolayer and Mixed Micelle Formation. *Langmuir*, 17 (2001) 3532–3537.
- [12] Zhou Q., Rosen M. J. Molecular Interactions of Surfactants in Mixed Monolayers at the Air/Aqueous Solution Interface and in Mixed Micelles in Aqueous Media: The regular solution Approach. *Langmuir*, 19 (2003) 4555–4562.
- [13] Góralczyk D., Hac K., Wydro P. Surface properties of the binary mixed systems of alkylpyridinium halides and sodium alkylsulfonates. *J. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 220 (2003) 55–60.

Joanna LECHOWSKA*, Marian KORDAS, Rafał RAKOCZY

ZASTOSOWANIE ANALIZY WYMIAROWEJ DO OPISU ZJAWISK I PROCESÓW W WSPOMAGANYM WIRUJĄCYM POLEM MAGNETYCZNYM REAKTORZE AIRLIFT

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

WPROWADZENIE

Analiza wymiarowa, nazywana również teorią podobieństwa, jest metodą stosowaną w wielu zagadnieniach nauk ścisłych, takich jak fizyka, chemia i inżynieria. Metoda ta opiera się na operowaniu wymiarami wielkości fizycznych charakteryzujących analizowane zagadnienie [1]. Analiza wymiarowa wchodzi w skład matematyki stosowanej i stanowi narzędzie służące wyznaczaniu zależności stosowanych do opisu różnych zjawisk i procesów [2].

Powstanie analizy wymiarowej datowane jest na XIX wiek i zostało zapoczątkowane przez J.B. Fouriera, który twierdził, że każde poprawnie sformułowane równanie opisujące przebieg zjawiska fizycznego, powinno spełniać zasadę jednorodności wymiarów. Następnie analiza wymiarowa była rozwijana przez J. Bertranda [3]. Zainteresowanie tą metodą rozwinęło się w połowie XIX wieku, gdy O. Reynolds zastosował ją do analizy zagadnień hydromechaniki, które trudne były do rozwinięcia innymi metodami [1].

Analiza wymiarowa charakteryzuje się łatwością i szybkością w uzyskaniu zależności matematycznych [3]. Do podstawowych zadań, w których analiza wymiarowa znalazła zastosowanie należy:

- wyznaczanie warunków podobieństwa w badaniach modelowych,
- formułowanie zależności określających funkcje pomiędzy wielkościami fizycznymi, istotnymi w analizowanym badaniu,
- określenie zależności pomiędzy badanymi wielkościami a uzyskanymi wynikami badań za pomocą jak najmniejszej liczby zmiennych,
- określanie skal wielkości analogicznych w procesach projektowania i wykorzystywania przyrządów analogowych [2].

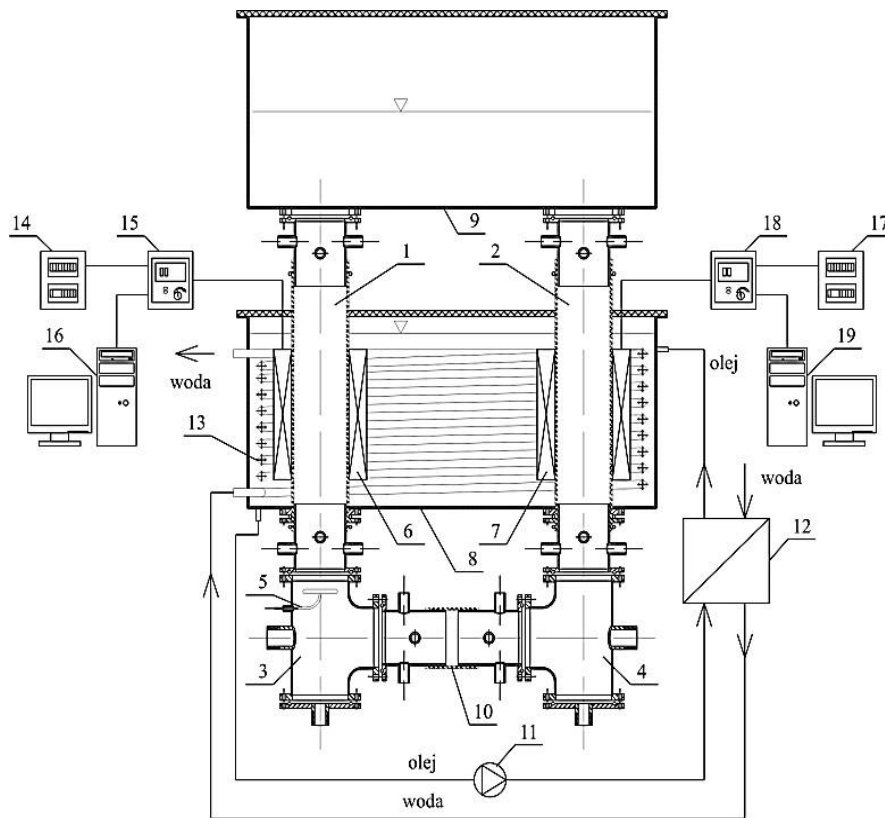
W prezentowanej pracy, analiza wymiarowa została zastosowana w celu wyznaczenia zależności opisujących hydrodynamikę wspomaganego wirującym polem magnetycznym reaktora airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Reaktory airlift należą do grupy reaktorów barbotażowych, które z powodzeniem są stosowane do realizacji procesów chemicznych i biotechnologicznych. Poszukiwanie nowych sposobów intensyfikacji procesów inżynierii chemicznej przyczyniło się wzrostu zainteresowania zastosowaniem różnego rodzaju pól siłowych, do których należy zaliczyć pole elektromagnetyczne. Przedstawione w pracy wyniki

*Adres do korespondencji: Joanna Lechowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska
email: lechowska.joanna@zut.edu.

badania wskazują na istotny wpływ wirującego pola magnetycznego (należącego do grupy zmiennych pól magnetycznych) na parametry hydrodynamiczne testowanego reaktora airlift. Uzyskane równania zostały wyznaczone metodą analizy wymiarowej.

ZAKRES BADAŃ

Prezentowane badania zostały przeprowadzone w reaktorze airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Testowane stanowisko badawcze charakteryzuje się możliwością generowania wirującego pola magnetycznego za pośrednictwem dwóch stojanów trójfazowych silników indukcyjnych. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – strefa wznosząca, 2 – strefa opadająca, 3, 4 – trójniki, 5 – dystrybutor gazu, 6, 7 – stojan WPM, 8 – komora, 9 – strefa separacji, 10 – łącznik dolny, 11 – pompa, 12 – wymiennik ciepła, 13 – węzownica, 14, 17 – skrzynka elektryczna, 15, 18 – przemiennik częstotliwości, 16, 19 – komputer

Badania hydrodynamiki reaktora airlift prowadzone były w układzie woda wodociągowa-powietrze. Strumień gazu dostarczany był do reaktora z objętościowym natężeniem przepływu w zakresie $2\text{--}14\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Zmiennym parametrem procesowym było miejsce ekspozycji oraz częstotliwość wirującego pola magnetycznego (WPM). WPM było generowane w strefie wznoszącej lub strefie opadającej z częstotliwością zmienną w zakresie $10\text{--}50\text{ s}^{-1}$.

PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki zostaną opracowane za pomocą przeprowadzonej analizy wymiarowej, która pozwoli na sformułowanie opisu matematycznego w postaci powiązanych liczb podobieństwa utworzonych ze zmiennych opisujących zależności tego zjawiska. Wykonana analiza pozwoli na przedstawienie opisywanej hydrodynamiki w testowanej nowej konstrukcji reaktora airlift w postaci związku funkcyjnego między bezwymiarowymi kryteriami podobieństwa.

Podstawowym twierdzeniem mającym zastosowanie w analizie wymiarowej jest twierdzenie Buckinghama, zwana twierdzeniem Π . Zgodnie z nim, liczba modułów biorących udział w analizie wymiarowej jest równa licznie niezależnych parametrów fizycznych opisujących proces, pomniejszona o liczbę podstawowych wymiarów.

Analiza wymiarowa umożliwi ustalenie zależności, które zostaną zastosowane do opisu otrzymanych wyników związanych z wpływem hydrodynamiki w testowanym reaktorze airlift na np. proces wymiany masy w układzie gaz-ciecz. Zastosowanie tego typu podejścia pozwoli na użycie jak najmniejszej liczby zmiennych oraz zapewni niezmienność proponowanego opisu (modelu matematycznego) przy zmianie skal pomiarowych i układów jednostek.

LITERATURA

- [1] Drobot S., O analizie wymiarowej. *Applicationes Mathematicae* (1953), 1, 233–272.
- [2] Jaros M., *Analiza wymiarowa*. Dostęp online: http://213.184.15.149/wwwkipr/markowski/mo_delowanie2012/Analiza%20Wymiarowa.pdf.
- [3] Około-Kulak W., Właściwe zastosowanie analizy wymiarowej. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Energetyka*, z. 2. 1957, Nr 14.

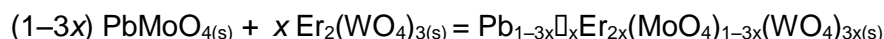
Magdalena MACIEJKOWICZ*

SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA NOWYCH MOLIBDENIANO(VI)- -WOLFRAMIANÓW(VI) OŁOWIU(II) I ERBU(III)

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) metali domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich charakteryzują się dużą odpornością chemiczną oraz wysoką trwałością termiczną. Z tych powodów wykorzystywane są m.in. w produkcji laserów krystalicznych wzbudzanych diodą świecącą (z ang. *DPSSLs - diode pumped solid-state lasers*), które stosuje się w wielu gałęziach przemysłu (technologia materiałów, zapisywanie i odtwarzanie dźwięków i obrazów, telekomunikacja optyczna), technice wojskowej (pomiar odległości, specjalne metody rozpoznania i fotografowania), a także medycynie (mikrochirurgia oka i korekcja wzroku, stomatologia oraz zabiegi kosmetyczne). Od szeregu już lat stosuje się lasery krystaliczne, które oparte są na domieszkowanych jonami: Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} lub Yb^{3+} podwójnych wolframianach(VI) oraz molibdenianach(VI) takich jak: $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ oraz $\text{NaLa}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$). Lasery takie wyróżniają się emisją krótkotrwałych (rzędu nanosekund) impulsów świetlnych o wysokiej energii, sprawności i wydajności kwantowej.

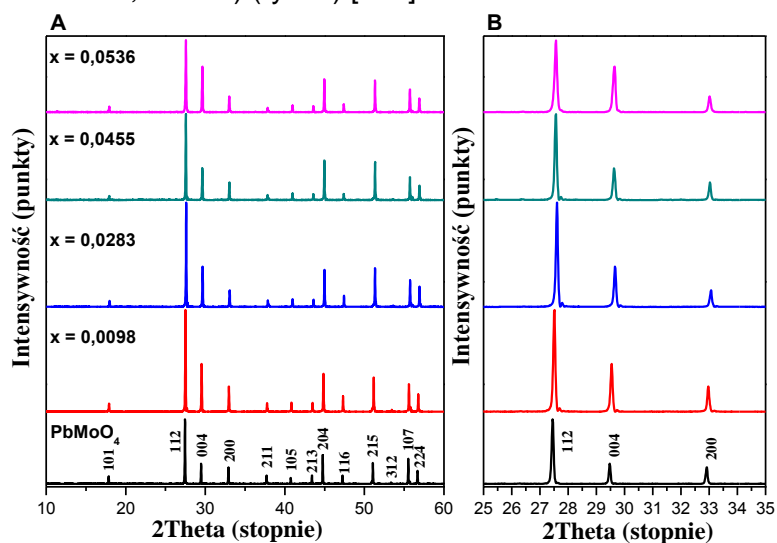
Nadrzędnym celem pracy była synteza i charakteryzacja nowych materiałów tj. molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) ołowiu(II) i erbu(III), które mogą znaleźć zastosowanie w optoelektronice jako m.in. nowe materiały laserowe. W syntezie nowych materiałów wykorzystano metodę reakcji w fazie stałej. Przygotowano szereg mieszanin zawierających wolframian(VI) erbu(III) ($\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$) i molibdenian(VI) ołowiu(II) (PbMoO_4), w których zawartość początkowa $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ wynosiła: 1.00; 3.00; 5.00 oraz 6.00%mol. Mieszaniny te ogrzewano w atmosferze powietrza, w wybranych temperaturach z zakresu 900–980°C, w 12-godzinnych etapach. Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia, kontrolowano ich masę oraz poddawano analizie metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w celu ustalenia ich składu fazowego. Próbki jednofazowe po ostatnim etapie ogrzewania poddano również badaniom przy wykorzystaniu takich technik badawczych jak: spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia w zakresie widzialnym i nadfiolecie (UV-vis), różnicowa analiza termiczna połączona z termogravimetrią (DTA-TG). Metodą piknometryczną wyznaczono gęstość otrzymanych materiałów. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano nowy, substytucyjny i pustowęzłowy roztwór stały, którego reakcję tworzenia opisuje następujące równanie:



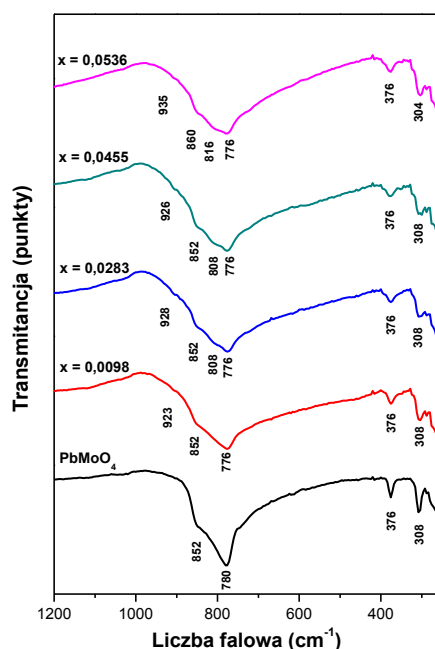
*Adres do korespondencji: Magdalena Maciejkowicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: magdalenamaciejkowicz@gmail.com

Matrycą roztworu jest molibdenian(VI) ołowiu(II). Podczas tworzenia roztworu dochodzi do podstawienia w strukturze PbMoO_4 dwudodatnich jonów Pb^{2+} trójdatnymi jonami Er^{3+} . Kompensacja nadmiarowego ładunku dodatniego jest realizowana poprzez niecałkowite obsadzenie węzłów sieci krystalicznej matrycy. Pojawiają się zatem puste węzły nazywane wakancjami (\square). Zakres homogeniczności tego roztworu jest następujący: $0 < x \leq 0,0536$, co odpowiada początkowej zawartości wolframianu(VI) erbu(III) w mieszaninie z molibdenianem(VI) ołowiu(II) mieszczącej się w granicach od 0 do 6.00% mol.

Na podstawie wyników badań metodą XRD stwierdzono, że otrzymane materiały krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę czystej matrycy tj. strukturę typu szelitu (grupa przestrzenna $I4_1/a$, No. 88) (rys. 1) [1–4].



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe matrycy (PbMoO_4) oraz wybranych próbek roztworu $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej w zakresie 2θ $10\text{--}60^\circ$ (A) oraz dyfraktogramy proszkowe w/w próbek w przedziale 2θ $25\text{--}35^\circ$ (B)



Rys. 2. Widma IR PbMoO_4 oraz wybranych próbek roztworu $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono obecność tetraedrów MoO_4 i WO_4 w strukturze nowych materiałów. Ponadto, zaobserwowano wzrastającą deformację tych poliedrów wraz ze wzrostem zawartości jonów Er^{3+} w strukturze matrycy. Potwierdzają to pojawiające się dodatkowe pasma absorpcji rejestrowane w widmach IR, których obecność szczególnie jest widoczna w próbkach o większej zawartości Er^{3+} (rys. 2). Nowe materiały są izolatorami o skośnej przerwie energetycznej większej niż 3 eV.

Autorka składa podziękowania Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz, prof. ZUT promotorowi rozprawy doktorskiej za pomoc merytoryczną przy interpretacji wyników badań.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM 14 No. UMO-2017/27/N/ST8/00741.

LITERATURA

- [1] Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis, structure and thermal stability of new scheelite type $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ ceramic materials. *J. Therm. Anal. Cal.* 126 (2016) 111–119.
- [2] Piątkowska M., Fuks H., Tomaszewicz E., Kochmańska A. E. New vacancied and Gd^{3+} -doped lead molybdate-tungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method. *Ceram Int.* 43 (2017) 7839–7850.
- [3] Pawlikowska M., Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis and thermal stability of rare earths molybdates and tungstates with fluorite and scheelite-type structure. *J. Therm. Anal. Cal.* 130 (2017) 69–76.
- [4] Tomaszewicz E., Dąbrowska G., Filipek E., Fuks H., Typek J. New scheelite-type $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ ceramics – their structure, thermal and magnetic properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 15111522.

Edyta MAKUCH, Marta GOŁĘBIEWSKA, Andrzej GÜNTHER, Robert PEŁECH*

AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA NOWEJ POCHODNEJ ESTROWEJ EUGENOLU – DICHLOROOCETANU EUGENYLU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Celem pracy była ocena właściwości przeciwutleniających nowego, dotychczas nieopisanego w literaturze estru eugenolu – dichlorooctanu eugenylu. Potencjalną zdolność antyoksydacyjną eugenolu oraz produktu jego estryfikacji – dichlorooctanu eugenylu wyznaczono w procentach, metodą redukcji wolnego rodnika DPPH. Uzyskane wyniki badań pokazały, że zwiększając stężenie eugenolu w badanej próbce wzrastała aktywność przeciwutleniająca w następujący sposób: od 75% (w przypadku stężenia 0,25 µg/mL) do 98% (w przypadku stężenia 500 µg/mL). Natomiast zwiększając stężenie dichlorooctanu eugenylu w badanej próbce (od 0,25 do 500 µg/mL) zmniejszała się zdolność do reagowania z wolnymi rodnikami DPPH: od 93% (przy stężeniu estru 0,25 µg/mL) do 20% (przy stężeniu estru 500 µg/mL).

WSTĘP

Antyoksydanty występujące w łądych, liściach czy owocach prawie wszystkich roślin charakteryzują się zdolnością do dezaktywacji wolnych rodników, które odpowiedzialne są za proces starzenia [1], [2].

Jedną z metod pomiaru zdolności przeciwutleniającej związków jest metoda z użyciem etanolowego roztworu DPPH, charakteryzującego się ciemnofioletową barwą oraz posiadającego maksimum absorbancji przy długości fali $\lambda = 515\text{-}517$ nm. Reakcja rodnika DPPH z antyoksydantem zachodzi na jednym z atomów azotu obecnych w cząsteczce DPPH (na tzw. mostku azotowym). W momencie przekazania rodnikowi DPPH atomu wodoru występującego przy grupie hydroksylowej antyoksydanta, ciemnofioletowa barwa etanolowego roztworu DPPH zanika. Tym samym obniża się absorbancja badanego roztworu [3], [4], [5].

Ze względu na budowę szkieletu węglowego wyróżnia się następujące grupy związków zaliczanych o antyoksydantów pochodzenia naturalnego: kwasy hydroksybenzoesowe, kwasy hydroksycynamonowe i kumaryny, naftochinony, ksantony, stilbeny oraz flawonoidy. Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że wysoką aktywnością przeciwutleniającą charakteryzują się również jony metali przejściowych takich, jak: mangan, cynk oraz selen [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12].

Inne doniesienia literaturowe podają, że również estry (octan eugenylu czy benzoesan eugenylu) otrzymane na drodze estryfikacji eugenolu bezwodnikiem octowym czy kwasem benzoesowym, charakteryzują się aktywnością przeciwutleniającą [13], [14]. Autorzy wymie-

* Adres dokorespondencji: Edyta Makuch, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: edyta.makuch@zut.edu.pl

nionych prac opisali również właściwości przeciwutleniające olejku goździkowego oraz eugenolu, będącego głównym składnikiem tego olejku eterycznego [13], [14].

POMIAR ZDOLNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ EUGENOLU ORAZ DICHLOOROCTANU EUGENYLU METODĄ REDUKCJI WOLNEGO RODNIKA DPPH

Badania właściwości przeciwutleniających eugenolu oraz dichlorooctanu eugenylu przeprowadzono zmodyfikowaną metodą opisaną przez Branda-Wiliamsa i współpracowników [15]. Pomiar wykonano aparatem Merck Spectroquant Pharo 300, przy długości fali $\lambda = 517$ nm oraz za pomocą syntetycznego rodnika DPPH (2,2-difenylo-2-pikrylohydrazyl, Sigma Aldrich), który rozcieńczano alkoholem etylowym (cz.d.a., Chempur) do momentu uzyskania absorbancji (przy podanej długości fali λ) wynoszącej około 1. Potencjalną zdolność badanych próbek do przeciwdziałania reakcji utleniania obliczono według następującego wzoru [15]:

$$\text{Procent zmiatania rodnika DPPH [\%]} = [(A_0 - A)/A_0] * 100\%$$

A_0 – absorbancja etanolowego roztworu rodnika DPPH zawierającego 0,5 ml etanolu,

A – absorbancja etanolowego roztworu rodnika DPPH zawierającego 0,5 ml etanolowego roztworu odpowiedniego antyoksydanta.

Badania aktywności przeciwutleniającej eugenolu oraz produktu jego estryfikacji (dichlorooctanu eugenylu) metodą z użyciem etanolowego roztworu DPPH oraz po 10. minutowej inkubacji wykazały, że wymienione związki charakteryzują się zdolnością do reagowania z wolnymi rodnikami DPPH. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia eugenolu w badanej próbce wzrastała aktywność przeciwutleniająca w następujący sposób: od 75% (w przypadku stężenia 0,25 $\mu\text{g/mL}$) do 98% (w przypadku stężenia 500 $\mu\text{g/mL}$). Przeprowadzone przez Vanina i współpracowników [13] badania aktywności przeciwutleniającej olejku goździkowego (metodą DPPH, przy długości fali $\lambda = 515$ nm) pokazały, że najwyższą zdolność do redukcji rodnika DPPH (wynoszącą 61%) zaobserwowano przy stężeniu badanego olejku wynoszącego 500 $\mu\text{g/mL}$. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia badanego olejku (10, 25, 50, 75, 100, 250 i 500 $\mu\text{g/mL}$) zwiększała się również jego zdolność do redukcji rodnika DPPH, w następujący sposób: 0,5% (stężenie 10 $\mu\text{g/mL}$), 2,8% (stężenie 25 $\mu\text{g/mL}$), 6,7% (stężenie 50 $\mu\text{g/mL}$), 8,7% (stężenie 75 $\mu\text{g/mL}$), 12,9% (stężenie 100 $\mu\text{g/mL}$) i 49,5% (stężenie 250 $\mu\text{g/mL}$) [13]. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że eugenol charakteryzuje się o około 37% wyższą aktywnością przeciwutleniającą niż olejek goździkowy.

Horchani ze współpracownikami [14] przeprowadzili ocenę aktywności antyoksydacyjnej eugenolu, przy następujących stężeniach tego związku: 50, 100, 150, 200 i 250 $\mu\text{g/mL}$. Uzyskane metodą DPPH (przy długości fali $\lambda = 517$ nm oraz po 60-cio minutowej inkubacji) wyniki potwierdziły właściwości przeciwutleniające eugenolu. Ponadto wraz ze wzrostem stężenia eugenolu nieznacznie zmniejszała się jego aktywność przeciwutleniająca (od 85 do 83%). Najwyższą skuteczność do redukcji rodnika DPPH (około 85%) zaobserwowano przy najniższych stężeniach eugenolu (50–100 $\mu\text{g/mL}$) [14]. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku dichlorooctanu eugenylu – podczas zwiększania stężenia tego związku w badanej próbce (od 0,25 do 500 $\mu\text{g/mL}$) dochodziło do zmniejszania się zdolności do

reagowania z wolnymi rodnikami DPPH: od 93% (przy stężeniu estru 0,25 µg/mL) do 20% (przy stężeniu estru 500 µg/mL).

Artykuł prezentuje badania wstępne, dotyczące oceny aktywności przeciwutleniającej nowego, dotychczas nieopisanego w literaturze dichlorooctanu eugenylu. Z analizy dotychczasowego stanu wiedzy wynika, że syntezy estrów eugenolu cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem naukowców, ponieważ umożliwiają otrzymanie produktów charakteryzujących się również aktywnością biologiczną [16, 17, 18, 19, 20]. Dlatego też badania opisane w niniejszej publikacji powinny być kontynuowane.

LITERATURA

- [1] A. Michalak, J. Krzeszowiak, and I. Markiewicz-Górka, The correlations between aging of the human body, oxidative stress and reduced efficiency of repair systems, *Postep. Hig. Med. Dosw.*, vol. 68, pp. 1483–1491, 2014.
- [2] J. Igielska-Kalwat, J. Gościańska, I. Nowak, Carotenoids as natural antioxidants, *Postepy Hig. Med. Dosw.*, vol. 69, pp. 418–428, 2015.
- [3] I. Gulcin, Antioxidant Activity of Eugenol: A Structure–Activity Relationship Study, vol. 14, no. 9, pp. 975–985, 2011.
- [4] P. Molyneux, The use of the stable free radical diphenylpicryl- hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity, vol. 50, no. June 2003.
- [5] S. C. Xican Li, Xiaozhen Wang, Dongfeng Chen, Antioxidant Activity and Mechanism of Protocatechuic Acid in vitro, *Funct. Foods Heal. Dis.*, vol. 1, no. 7, pp. 232–244, 2011.
- [6] G. Agati, E. Azzarello, S. Pollastri, M. Tattini, Flavonoids as antioxidants in plants: Location and functional significance, *Plant Sci.*, vol. 196, pp. 67–76, 2012.
- [7] J. Zhao, Flavonoid transport mechanisms: How to go, and with whom, *Trends Plant Sci.*, vol. 20, no. 9, pp. 576–585, 2015.
- [8] P. Suvarnakuta, C. Chaweerungrat, and S. Devahastin, Effects of drying methods on assay and antioxidant activity of xanthenes in mangosteen rind, *Food Chem.*, vol. 125, no. 1, pp. 240–247, 2011.
- [9] L. Li, N.P. Seeram, Maple syrup phytochemicals include lignans, coumarins, a stilbene, and other previously unreported antioxidant phenolic compounds., *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 22, pp. 11673–11679, 2010.
- [10] O.I. Aruoma, Methodological considerations for characterizing potential antioxidant actions of bioactive components in plant foods, vol. 524, pp. 9–20, 2003.
- [11] M. Phytomorphology, Chemical variability and antioxidant activity of the leaves of chosen highbush blueberry, *Chmielewska* 1955, pp. 111–114, 2013.
- [12] H.S.H. Luo et al., Methemoglobinemia and hemolytic anemia after rasburicase administration in a child with leukemia., *Pancreas*, 2014.
- [13] A.B. Vanin et al., Antimicrobial and Antioxidant Activities of Clove Essential Oil and Eugenyl Acetate Produced by Enzymatic Esterification, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 174, no. 4, pp. 1286–1298, 2014.
- [14] H. Horchani, N. Ben Salem, Z. Zarai, A. Sayari, Y. Gargouri, M. Chaâbouni, Enzymatic synthesis of eugenol benzoate by immobilized *Staphylococcus aureus* lipase: Optimization using response surface methodology and determination of antioxidant activity, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 8, pp. 2809–2817, 2010.
- [15] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C.L.W.T. Berset, Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci Technol*, *LWT – Food Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 25–30, 1995.
- [16] W. Vanin AB, Orlando T, Piazza SP, et al (2014) Antimicrobial and Antioxidant Activities of Clove Essential Oil and Eugenyl Acetate Produced by Enzymatic Esterification. *Appl Biochem Biotechnol*, 174: 1286–1298.
- [17] Tangke Arung E, Matsubara E, Wijaya Kusuma I, et al (2011) Inhibitory components from the buds of clove (*Syzygium aromaticum*) on melanin formation in B16 melanoma cells. *Fitoterapia* 82: 198–202.
- [18] Rahim NHCA (2017) Synthesis and Antibacterial Study of Eugenol Derivatives. *Asian J Chem* 29: 22–26.
- [19] Horchani H, Mosbah H, Salem N Ben, et al (2009) Biochemical and molecular characterisation of a thermolabile, alkaline and detergent-stable lipase from a newly isolated *Staphylococcus aureus* strain. *J Mol Catal B Enzym* 56:237–245.
- [20] Carneiro LABC, Costa-Silva TA, Souza CRF, et al (2014) Immobilization of lipases produced by the endophytic fungus *Cercospora kikuchii* on chitosan microparticles. *Brazilian Arch Biol Technol* 57:578–586.

Izabela MAŃKOWSKA *, Artur FRĄCKOWIAK, Piotr TABERO

REAKTYWNOŚĆ FAZ W UKŁADZIE $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

WSTĘP

Wraz ze wzrostem liczby przenośnych urządzeń elektroniki użytkowej oraz samochodów hybrydowych i elektrycznych w istotny sposób zwiększa się zapotrzebowania na efektywne źródła energii elektrycznej do ich zasilania. Powszechnie wykorzystywane w tym celu akumulatory litowe-jonowe cechują się małymi rozmiarami, długim okresem eksploatacji, niską ceną, bardzo korzystnym stosunkiem pojemności do masy, dużą szybkością ładowania i małym współczynnikiem samorozładowania. Związki chemiczne LiCoO_2 , LiMn_2O_4 i LiFePO_4 dotychczas najczęściej wykorzystywane, jako aktywne komponenty do produkcji elektrod w tych akumulatorach nie spełniają jednak oczekiwań potencjalnych nabywców samochodów elektrycznych w zakresie szybkości ładowania i pojemności [1]. Z tego powodu prowadzone są intensywne badania zmierzające do modyfikacji właściwości znanych już materiałów elektrodowych oraz poszukuje się nowych materiałów, charakteryzujących się lepszymi właściwościami użytkowymi. Spośród wielu nowych materiałów elektrodowych na szczególną uwagę zasługuje tlenek wanadu(V) oraz fazy LiV_3O_8 , LiVO_3 , Li_3VO_4 i $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ tworzące się w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ [1–7]. Z przeglądu literatury wynika, że nadal istnieją różnice zdań autorów prac dotyczące liczby faz tworzących się w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, ich rzeczywistego składu oraz właściwości [1–7]. W sieci krystalicznej faz tworzących się w obszarze układu o dużej zawartości V_2O_5 identyfikuje się znaczne ilości jonów V^{4+} . Utrudnia to analizę wyników badań i jest przyczyną rozbieżności w przypadku formułowaniu wzorów sumarycznych otrzymywanych produktów reakcji. Fazy zawierające jony V^{4+} nazywane są brązami wanadowymi i formalnie należą do układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{VO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$. Materiały elektrodowe zawierające lit i wanad otrzymywane są bardzo często metodą syntezy w fazie stałej i charakteryzują się wysokim stosunkiem mocy do masy, dużą szybkością ładowania oraz dużą żywotnością. Ich wadą jest natomiast mała przewodność oraz zbyt duża wielkość krystalitów, która jest odpowiedzialna za spowolnienie procesu interkalacji i deinterkalacji litu w sieci krystalicznej matrycy. Wady te próbuje się niwelować w różny sposób. Stosując alternatywne metody syntezy otrzymuje się znacznie bardziej rozdrobnione produkty typu nanoprętów czy nanodrutów. Z kolei przewodnictwo materiałów elektrodowych zwiększa się wprowadzając do sieci krystalicznej matrycy jony na różnych stopniach utlenienia bądź przygotowując odpowiednie kompozyty zawierające obok aktywnego składnika także dodatek składnika dobrze przewodzą-

*Adres do korespondencji: Izabella Mańkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-065 Szczecin, Polska, e-mail: imankowska0@gmail.com

cego prąd [1–7]. Nadal prowadzone są badania zmierzające do opracowania metod syntezy zapewniających uzyskania materiałów elektrodowych o optymalnych właściwościach. Celem prezentowanej pracy było zweryfikowanie danych literaturowych na temat faz tworzących się w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ oraz podjęcie próby syntezy wybranych faz alternatywnymi metodami.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań wytypowano cztery próbki o składach odpowiadających opisanym w literaturze fazom o sumarycznych wzorach Li_3VO_4 , LiVO_3 , $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ i LiV_3O_8 . Fazy te otrzymywano metodą syntezy w fazie stałej w zakresie temperatur 400–650°C oraz w wyniku stapiania mieszanin reakcyjnych w temperaturze 650°C przez jedną godzinę i szybkie ochłodzenie do temperatury pokojowej. Jako substraty wykorzystano V_2O_5 oraz Li_2CO_3 . Do ustalenia składu fazowego próbek po poszczególnych etapach syntezy oraz charakteryzowania właściwości otrzymanych produktów zastosowano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na materiałach krystalicznych (XRD), różnicową analizę termiczną (DTA), analizę termogravimetryczną (TGA), spektroskopię w podczerwieni (IR) i spektroskopię UV-Vis-NIR/DRS.

WYNIKI I DISKUSJA

Badania przeprowadzone metodami XRD i DTA-TGA pozwoliły na ustalenie, że reakcje pomiędzy V_2O_5 i Li_2CO_3 w fazie stałej rozpoczynają się w warunkach prowadzenia eksperymentu już w temperaturze 400°C i mają złożony przebieg. Jednofazową próbkę LiVO_3 otrzymano po etapie prażenia w temperaturze 550°C, natomiast fazy Li_3VO_4 po etapie w 650°C. W przypadku preparatu o składzie odpowiadającym sumarycznemu wzorowi $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ (28,57% mol. Li_2O) po etapie prażenia w temperaturze 550°C otrzymano jednofazową próbkę, której dyfraktogram proszkowy był najlepiej zgodny z danymi zawartymi w karcie wzorcowej PDF ICDD charakterystycznej dla brązu wanadowego o wzorze $\text{Li}_{0,97}\text{V}_3\text{O}_8$. Z kolei na dyfraktogramie proszkowym próbki o składzie odpowiadającym wzorowi LiV_3O_8 (25% mol Li_2O) po etapie prażenia w temperaturze 550°C zarejestrowano zbiór refleksów dyfrakcyjnych odpowiadający fazom $\text{Li}_{0,97}\text{V}_3\text{O}_8$ i V_2O_5 . Uzyskane wyniki badań pozwalają sądzić, że brązowi wanadowemu tworzącemu się w tym zakresie stężeń składników odpowiada wzór sumaryczny $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$. Na krzywych DTA jednofazowych próbek LiVO_3 i $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ zarejestrowano po jednym efekcie endotermicznym o temperaturach początków 620 i 605°C, odpowiednio, które przypisaniu topnieniu tych faz. Temperatury te zgodne są z danymi literaturowymi [1]. W toku dalszych badań ustalono, że jednofazowe próbki o składach LiVO_3 i $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ można otrzymać także w wyniku stopienia substratów w temperaturze 650°C i szybkim ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Fakt ten wskazuje ponadto, że obydwie fazy topią się kongruentnie. Na krzywej DTA Li_3VO_4 zarejestrowano dwa efekty endotermiczne o temperaturach początków w 720 i 782°C, które przypisano polimorficznym przemianom fazowym [1–7].

Dyfraktogramy proszkowe jednofazowych próbek Li_3VO_4 , LiVO_3 i $\text{Li}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27}$ poddano wskaźnikowaniu i wyznaczono parametry ich komórek elementarnych. Zarejestrowano także widma IR i UV-Vis-NIR/DRS tych próbek.

W ramach prowadzonych badań opracowano nową, nieopisaną dotychczas w literaturze metodę syntezy fazy LiVO_3 . Istota nowej metody polega na ucieraniu w moździerzu pasty otrzymanej po dodaniu niewielkiej ilości wody do stechiometrycznej mieszaniny V_2O_5 i Li_2CO_3 do momentu zaprzestania wydzielania się gazowego CO_2 , wysuszeniu otrzymanego produktu w temperaturze pokojowej i wyprażeniu go w temperaturze 400°C przez jedną godzinę. Oznacza to, że użycie nowej metody pozwala na otrzymanie fazy LiVO_3 w temperaturze o 150°C niższej niż podczas syntezy metodą w fazie stałej.

LITERATURA

- [1] Muller Ch., Valmalette J-C., Soubeyroux J-L., Bouree F., Gavarrri J-R., Structural Disorder and Ionic Conductivity in LiVO_3 : A Neutron Powder Diffraction. Study from 340 to 890 K, *J. Solid State Chem.*, 156 (2001) 379–389.
- [2] Chen Z., Cao L., Chen L., Zhou H., Xie K., Kuang Y., Nanoplate-stacked baguette-like LiVO_3 as a high performance cathode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A3* (2015) 8750–8755.
- [3] Fu L.J., Liu H., C. Li., Wu Y.P., Rahm E., Holze R., Wu H.Q., Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol–gel methods, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 881–928.
- [4] Liao C., Zhang Q., Zhai T., Li H., Zhou H., Liao C., Zhang Q., Zhai T., Li H., Zhou H., Development and perspective of the insertion anode Li_3VO_4 for lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials* 7 (2017) 17–31.
- [5] Kim W-T., Jeong Y.U., Lee Y.J., Kim Y.J., Song J.H., Synthesis and lithium intercalation properties of Li_3VO_4 as a new anode material for secondary lithium batteries, *J. Power Sources*, 244 (2013) 557–560.
- [6] Evans Jr H.T., Hugens J.M., Crystal chemistry of the natural vanadium bronzes, *Amer. Miner.*, 75(1990) 508–521.
- [7] Reisman A., Minero J., Compound Repetition in Oxide – Oxide Interactions: The system $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1181–1185.

Anna MARUSIĆ*, Marta KAROLEWICZ, Elżbieta TOMASZEWICZ

NOWE MATERIAŁY LUMINOFOROWE OPARTE NA DOMIESZKOWANYCH JONAMI Mn^{2+} I Dy^{3+} SZELITACH – ICH SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) metali charakteryzują się wysoką trwałością termiczną i odpornością chemiczną. Związki te wykazują wiele typów struktur wśród, których na szczególną wagę zasługują: struktura typu szelitu ($I4_1/a$, $Z = 4$, No. 88), pseudo-szelitu ($Pnma$, $Z = 4$, No. 62), cyrkonu ($I4_1/amd$, $Z = 4$, No. 141), wolframitu ($P2/c$, $Z = 2$, No. 13) czy też M-fergusonitu ($P2_1/c$, $Z = 4$, No. 14). W strukturze typu szelitu ($A^II BO_4$, A – dwudodatni jon o promieniu $r_A > 0.90 \text{ \AA}$; B = Mo lub W) wyróżnia się tetraedry $Mo(W)O_4$ oraz dodekaedry AO_8 [1–7].

Molibdenian(VI) wapnia ($CaMoO_4$, struktura typu szelitu) jest wykorzystywany jako matryca dla wielu jonów *d*- i *f*-elektronowych metali. Poprzez wprowadzenie do struktury tego związku jonów metali ziem rzadkich otrzymano szereg materiałów, które znalazły już zastosowanie w optyce i elektronice jako lasery krystaliczne oraz luminofory (diody LED i WLED). Z informacji literaturowych wiadomo, że jony Dy^{3+} , w zależności od rodzaju matrycy, wykazują zdolność do emisji promieniowania z zakresu barwy od żółtej do niebieskiej. Dla wzbudzenia przy 573 nm oraz matrycy o strukturze typu szelitu jony Dy^{3+} wykazują emisję promieniowania z zakresu barwy zielono-żółtej [8]. Wprowadzenie do sieci krystalicznej jonów Mn^{2+} wpływa również na właściwości optyczne, a także i magnetyczne otrzymywanych materiałów. Wzbudzenie jonów Mn^{2+} promieniowaniem o długości fali 355 nm i 416 nm powoduje emisję światła z zakresu barwy czerwonej [9].

Głównym celem prezentowanych badań była synteza i charakteryzacja nowych materiałów luminoforowych opartych na domieszkowanym jonami Mn^{2+} i Dy^{3+} molibdenianie(VI) wapnia. Syntezę nowych materiałów przeprowadzono dwiema metodami, tj. metodą reakcji w fazie stałej oraz metodą współstrącania. W syntezie metodą wysokotemperaturowego spiekania przygotowano kilkanaście trójskładnikowych mieszanin zawierających, zmieszane ze sobą w odpowiednich stosunkach molowych: molibdenian(VI) wapnia, molibdenian(VI) manganu(II) ($MnMoO_4$) oraz wolframian(VI) dysprozu(III) ($Dy_2(WO_4)_3$). Mieszaniny ogrzewano w piecu oporowym, w atmosferze powietrza, w 12-godzinnych etapach, w wybranych temperaturach z zakresu 850–1240°C. Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia, ucierano w moździerzu agatowym, a następnie poddawano badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD).

*Adres do korespondencji: Anna Marusić, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: anna.marusic201@gmail.com

W syntezie metodą współstrącania wykorzystano następujące substraty: CaCO_3 (prekursor Ca), MnO (prekursor Mn), Dy_2O_3 (prekursor Dy), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 1,94\text{H}_2\text{O}$ (prekursor W). Węglan wapnia, tlenek manganu(II) oraz tlenek dysprozu(III) roztwarzano na gorąco w rozcieńczonym wodnym roztworze kwasu chlorowodorowego. Do schłodzonego roztworu zawierającego jony Ca^{2+} , Mn^{2+} oraz Dy^{3+} dodawano następnie roztwór zawierający jony MoO_4^{2-} oraz WO_4^{2-} . Wytrącony osad mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez kilka godzin, a następnie poddawano starzeniu przez jedną dobę. W kolejnym kroku osad przesączano, przemywano wodą dejonizowaną i pozostawiano do wysuszenia. Otrzymany materiał homogenizowano w moździerzu agatowym. Skład fazowy otrzymanych w ten sposób domieszkowanych materiałów określano metodą XRD.

Próbki otrzymane metodą reakcji w fazie stałej oraz metodą współstrącania poddano również badaniom: metodą spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii w zakresie widzialnym i nadfiolecie (UV-vis) oraz zbadano ich gęstość.

Wyniki badań metodą XRD wykazały, że w wyniku ogrzewania trójskładniowych mieszanin $\text{MnMoO}_4/\text{Dy}_2(\text{WO}_4)_3/\text{CaMoO}_4$ tworzy się substytucyjny, pustowęzłowy roztwór stały, którego syntezę opisuje poniższe równanie reakcji:



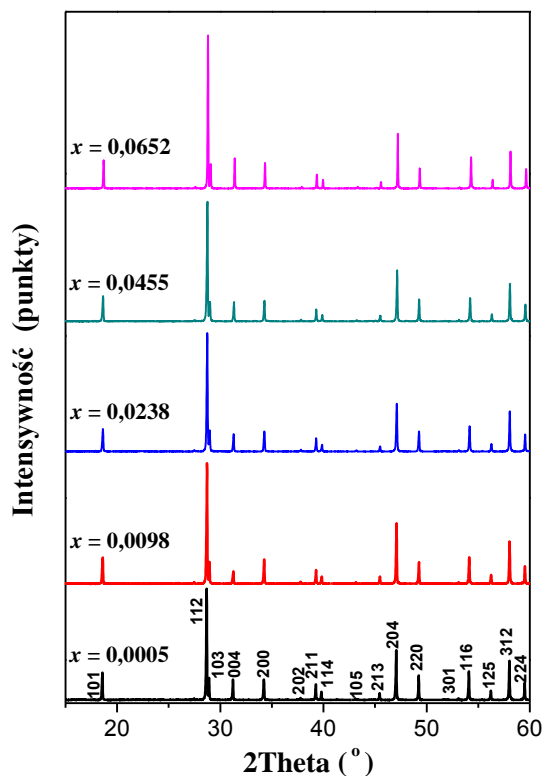
Wyznaczono zakres homogeniczności tego roztworu, tj. $0 < x \leq 0,0652$ gdy $y = 0,0200$ oraz $0 < y \leq 0,0667$ gdy $x = 0,0455$.

Metodą współstrącania z roztworu otrzymano próbkę czystej matrycy (CaMoO_4) oraz dwu roztworów, w których zawartości jonów Dy^{3+} oraz Mn^{2+} wynosiły odpowiednio: $x = 0,0050$ i $y = 0,0200$ oraz $x = 0,0098$ i $y = 0,0200$.

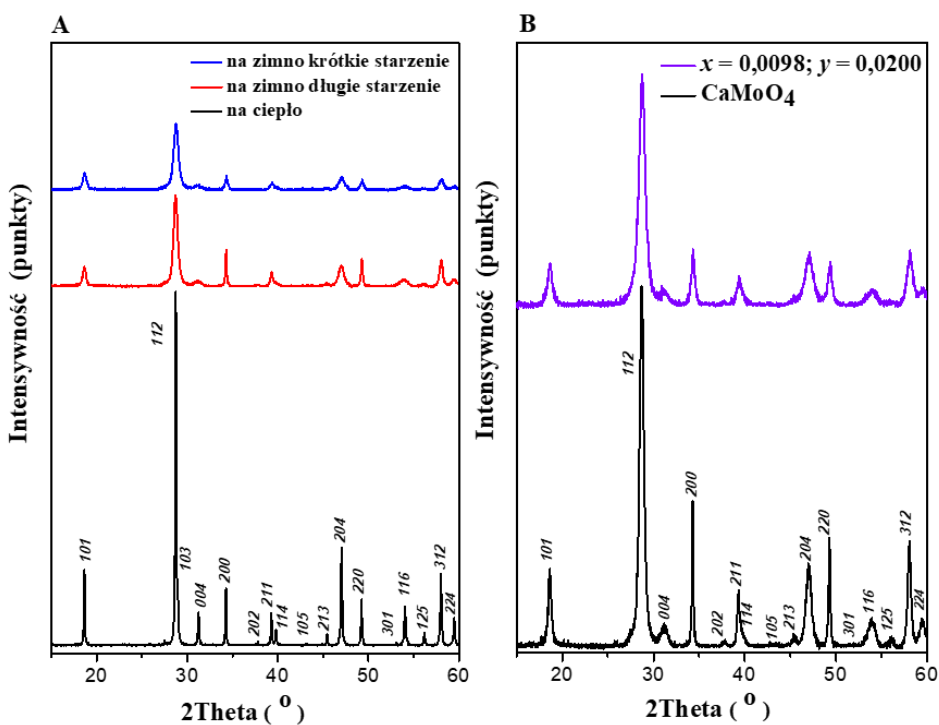
Dyfraktogramy proszkowe czystej matrycy oraz próbek roztworu poddano procedurze wskaźnikowania (rys. 1, rys. 2). Na tej podstawie stwierdzono, że nowe materiały krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę czystej matrycy, tj. strukturę typu szelitu (układ tetragonalny, grupa przestrzenna $I4_1/a$). Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Dy^{3+} przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} w strukturze matrycy maleją oba parametry komórki elementarnej próbek roztworu, przy czym parametr a zmienia się nieliniowo, a w przypadku parametru c spełnione jest prawo Vegarda. Z kolei, w przypadku próbek roztworu, w których zmieniała się zawartość Mn^{2+} przy stałej zawartości Dy^{3+} oba parametry sieciowe miały spełniając prawo Vegarda.

Na dyfraktogramach proszkowych CaMoO_4 oraz próbek roztworu otrzymanych metodą współstrącania z roztworu zarejestrowano linie dyfrakcyjne, które były wyraźnie poszerzone w stosunku do tych obserwowanych dla próbek otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej. Oznacza to, że domieszkowane materiały otrzymane metodą „mokrą” wykazują mniejszy rozmiar ziaren.

Otrzymane materiały poddano również badaniom metodami: spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz spektroskopii w zakresie widzialnym i nadfiolecie (UV-vis), a także metodą piknometryczną wyznaczono ich gęstość.



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe matrycy oraz wybranych próbek roztworu stałego otrzymanego metodą reakcji w fazie stałej o wzorze $Ca_{1-3x-y}Mn_yDy_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ ze zmieniającym się stężeniem jonów Dy^{3+} i stałym stężeniem jonów Mn^{2+} ($y = 0,0200$)



Rys. 2. Dyfraktogramy proszkowe matrycy $CaMoO_4$ (A) oraz próbki roztworu stałego (B) otrzymane metodą współstrącania (przedział 2θ 15–60°)

Na podstawie badań metodą spektroskopii UV-vis wyznaczono wartość prostej przerwy energetycznej (E_g) wszystkich analizowanych materiałów. Wykazano, że E_g dla wszystkich próbek roztworu osiąga wartości wyższe niż 3 eV. Zaobserwowano także, że wyznaczone wartości przerwy energetycznej dla materiałów otrzymanych metodą współstrącania z roztworu są wyższe od wartości E_g dla analogicznych próbek otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej.

LITERATURA

- [1] Christofilo D., Ves S., Kourouklis G.A. Pressure induced phase transitions in alkaline earth tungstates. *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 539–544.
- [2] Santamaria-Perez D., Errandonea D., Rodrigues-Hernandez P., Munoz A., Lacomba-Perales R., Polian A., Meng Y. Polymorphism in strontium tungstate SrWO_4 under quasi-hydrostatic compression. *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10406–10414.
- [3] Manjon F.J., Errandonea D., Garro N., Pellicer-Porres J., López-Solano J., Rodríguez-Hernández P., Radescu S., Mujica A., Muñoz A. Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure II. PbWO_4 . *Phys. Rev. B* 74 (2006) 144112.
- [4] Cavalcante L.S., Longo V.M., Sczancoski J.C., Alemeida M.A.P., Batista A.A., Varela J.A., Orlandi M.O., Longo E., Siu Li M. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 853–868.
- [5] Macavei J., Schulz H. The crystal structure of wolframite type tungstates at high pressure. *Z. Kristall.* 207 (1993) 193–208.
- [6] Daturi M., Busca G., Borel M.M., Leclaire A., Piaggio P. Vibrational and XRD Study of the System CdWO_4 – CdMoO_4 . *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4358–4369.
- [7] Sleight A.W. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 2899–2902.
- [8] Hertle E., Chepyga L., Batentschuk M., Will S., Ziga L. Temperature-dependent luminescence characteristics of Dy^{3+} doped in various crystalline hosts. *J. Lumin.* 204 (2018) 64–74.
- [9] Shcherbakov V.D., Nizamutdinov A.S. Study of Mn^{2+} luminescence in $\beta\text{-PbF}_2$. *J. Lumin.* 205 (2019) 37–45.

Karolina MOZELEWSKA*

FOTOREAKTYWNE KLEJE SAMOPRZYLEPNE: DOBÓR KOMPOZYCJI I JEJ WPŁYW NA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Kleje samoprzylepne (ang. PSA—pressure-sensitive adhesives) są substancjami lepnyimi, które trwale przylegają do danej powierzchni pod wpływem niewielkiego nacisku w temperaturze pokojowej. Zachowują doskonałą równowagę pomiędzy adhezją (siłą przyczepności kleju do podłoża) oraz kohezją (siłą przyczepności połączonych elementów wewnętrznych kleju) [1–3]. Wytwarzane są w postaci klejów rozpuszczalnikowych, dyspersji wodnych oraz klejów bezrozpuszczalnikowych [4].

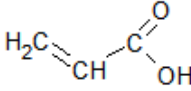
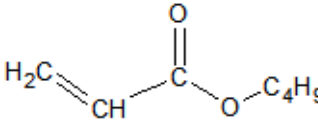
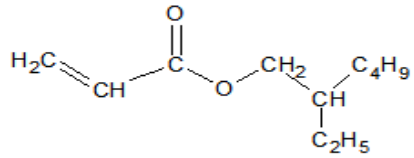
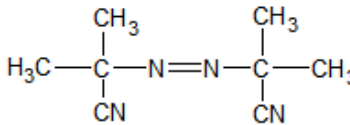
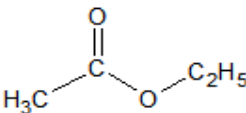
Wiele osób aplikację kleju samoprzylepnego kojarzy z etykietą lub taśmą samoprzylepną. Mimo tego, że jest to największa część sprzedaży, bardzo duży nacisk kładzie się na minimalizację kosztów produkcji. Kleje PSA są również stosowane w innych zastosowaniach: tymczasowe zabezpieczenie powierzchni w karoserii samochodowych, szyb samochodowych i elementów prefabrykowanych stosowanych w przemyśle budowlanym. Innym ważnym zastosowaniem PSA jest taśma maskująca do malowania. Wreszcie należy wspomnieć o najbardziej przyjaznej dla konsumenta aplikacji z PSA takiej jak, karteczki samoprzylepne, znane na rynku pod nazwą post-it. W tym przypadku cienka warstwa kleju powinna być przyklejona do papieru i łatwa do usunięcia od klejonej powierzchni [5–7].

W niniejszej pracy zbadano wpływ różnych monomerów na właściwości samoprzylepne i użytkowe (adhezja, kohezja i tack). Wykonano trzy reakcje polimeryzacji wolnorodnikowej zmieniając rodzaj monomerów. Następnie po reakcji polimeryzacji powleczono kleje o różnej grubości warstwy klejowej i zbadano jej wpływ na powyższe właściwości.

W przedstawionej pracy otrzymano poliakrylanowe kleje samoprzylepne, oparte na kopolimerach akrylanowych. Do ich otrzymywania zastosowano ogólnodostępne odczynniki o czystości technicznej. Producentów oraz ogólną charakterystykę używanych związków przedstawiono w tab. 1.

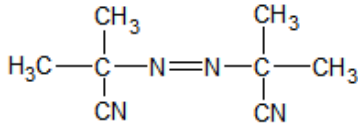
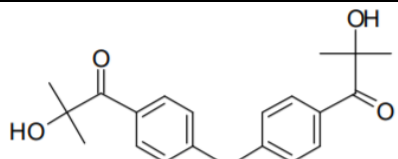
* Adres do korespondencji: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: karoliona_mozelewska@zut.edu.pl

Tabela 1. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

Nr	Nazwa handlowa (Producent)	Wzór chemiczny	Funkcja
1	Kwas akrylowy (BASF)		Monomer powodujący poprawę rozpuszczalności w wodzie
2	Akrylan butylu (BASF)		Powoduje polepszenie właściwości samoprzylepnych: kleistości
3	Akrylan 2-etyloheksylu (BASF)		Powoduje polepszenie właściwości samoprzylepnych: adhezji
4	AIBN Vazo 65 (Union Carbide)		Termiczny inicjator rodnikowy
5	Octan etylu (Shell, Holandia)		Medium polimeryzacyjne

Ponadto w przedstawionej pracy stosowano fotoinicjator 2-hydroksy-1-(4-[-(2-hydroksy-2-metylo-propionylo) benzylo] fenyl)-2-metylo-propan-1-on (Irgacure 127). Natomiast rolę inicjatora rodnikowego pełnił AIBN. Ich charakterystyka została przedstawiona w tab. 2.

Tabela 2. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

Nr	Nazwa handlowa (Producent)	Wzór chemiczny	Funkcja
1	AIBN Vazo 65 (Union Carbide)		Termiczny inicjator rodnikowy
2	Irgacure 127 (Shell, Holandia)		Fotoinicjator

W tabeli 3 przedstawiono skład zsyntezowanych fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych.

T

abela 3. Skład zsyntezowanych klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów. Monomery: kwas akrylowy(AA), akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA), akrylan butylu (BA)

Nazwa	Monomery	Medium polimeryzacyjne	Inicjator	Fotoinicjator	Czas dozowania [min]	Czas reakcji [h]
Polimeryzacja 1	AA 5 % wag. 2-EHA 94,3 % wag	octan etylu	AIBN 0,1 % wag.	Irgacure 127 0,6 % wag.	60	4
Polimeryzacja 2	AA 5 % wag. BA 94,3 % wag	octan etylu	AIBN 0,1 % wag.	Irgacure 127 0,6 % wag.	60	4
Polimeryzacja 3	AA 5 % wag. 2-EHA 47,15 % wag. BA 47,15 % wag.	octan etylu	AIBN 0,1 % wag.	Irgacure 127 0,6 % wag.	60	4

Pomiaru adhezji samoprzylepnych taśm konstrukcyjnych dokonywano zgodnie z normą AFERA 4001 na maszynie wytrzymałościowej Zwick-Z010 (Zwick/Roell, Niemcy), natomiast tacku: AFERA 4015. Pomiar kohezji samoprzylepnych taśm przeprowadzono zgodnie z normą FINAT-FTM8 w temperaturze 20 i 70°C. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano taśmy samoprzylepne o dobrych właściwościach użytkowych. Każdy z użytych monomerów wpływa w znacznej mierze na inną właściwość. Dzięki odpowiedniemu wybraniu mieszanki monomerów możemy wpływać na właściwości kleju i dopasować je do określonego zastosowania.

LITERATURA

- [1] Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P. Kleje tworzyw konstrukcyjnych, WKŁ, Warszawa, 1987.
- [2] Antosik A.K., Bednarczyk P., Czech Z. Aging of silicone pressure-sensitive adhesives. *Polymer Bulletin* 2018; 75:1141–1147.
- [3] Mozelewska K., Bednarczyk P., Czech Z. 2018. Wpływ wielokrotności sieciowania UV na właściwości akrylanowych klejów samoprzylepnych *Przemysł Chemiczny* 2018), 97/9.
- [4] Czech Z., Synteza i sieciowanie rozpuszczalnikowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych. *Ekoplast.* 2324 (2003) 31–43.
- [5] Kowalska J., Czech Z. Właściwości fotoreaktywnych akrylanowych klejów samoprzylepnych ze zmiennym udziałem fotoinicjatora. *Elastomery* 2016, 3 25–30.
- [6] Czech Z., Pelech R., Butwin A. Biodegradable acrylic pressure-sensitive adhesives, *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 2008, 105, 293–301.
- [7] Mozelewska K., Antosik A.K. 2018. Kleje samoprzylepne sieciowane UV zawierające nienasycony fotoinicjator na bazie benzofenonu, *Przemysł Chemiczny*, 97/9.

Michał NIEMCZAK*, Tomasz RZEMIENIECKI, Damian KACZMAREK,
Daria CZURYSZKIEWICZ

CIECZE JONOWE ZBUDOWANE Z RAMNOLIPIDÓW JAKO NOWE BIOSURFAKTANTY – SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

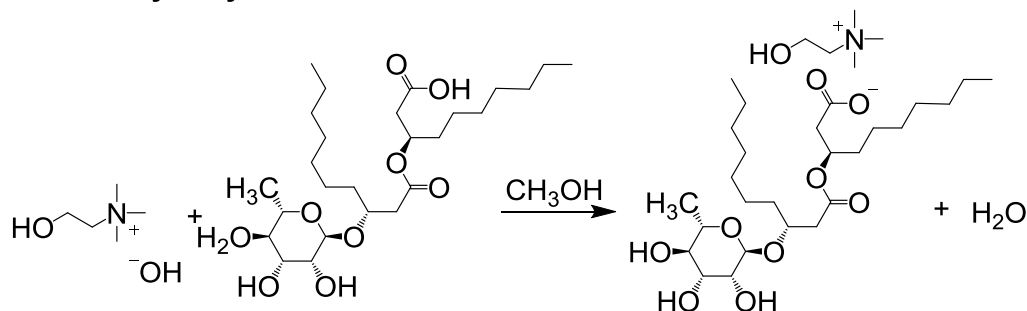
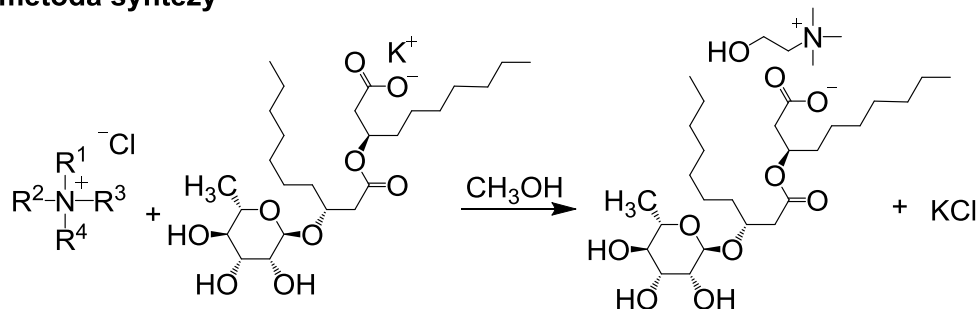
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*) to związki organiczne o budowie jonowej, których cechą szczególną jest temperatura topnienia poniżej 100°C. Zbudowane są one z kationów organicznych oraz anionów organicznych lub nieorganicznych [1]. Teoretycznie istnieje możliwość zaprojektowania cieczy jonowych przeznaczonych do konkretnych zadań konkretnych zadań, przykładowo takich jak rozpuszczalniki reakcji, z uwagi na możliwość manipulowania ich właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Takie związki nazywa się zadaniowo-specyficznymi cieczami jonowymi (ang. *task specific ionic liquids*). Poprzez odpowiedni dobór kationu jak i anionu można wpływać na takie parametry jak gęstość, temperatura topnienia, polarność, lepkość, kwasowość, aktywność powierzchniowa, stabilność termiczna i chemiczna oraz zdolność do mieszania się z innymi substancjami. Zauważono również, że „projektowalny charakter” cieczy jonowych stwarza możliwości uzyskania związków w niewielkim stopniu zanieczyszczających środowisko naturalne, zarówno nietoksycznych, nielotnych jak i łatwo biodegradowalnych [2–4].

Surfaktanty są związkami powierzchniowo czynnymi posiadającymi zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz stabilizacji układów emulsyjnych [5]. Są one stosowane na szeroką skalę w wielu gałęziach przemysłu i pełnią bardzo ważną rolę jako detergenty, kosmetyki i leki [6]. Oprócz niewątpliwych cech użytkowych charakteryzują się one nierzadko znaczną toksycznością i niewielką podatnością na biodegradację [7]. Dlatego też coraz większą uwagę przykładają się do surfaktantów produkowanych przez drobnoustroje takie jak bakterie, drożdże czy grzyby [8]. Związki powierzchniowo czynne produkowane przez mikroorganizmy dzielą się na dwa typy; pierwsza grupa posiada zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego między fazami woda–powietrze (biosurfaktanty), natomiast druga redukuje napięcie powierzchniowe pomiędzy dwoma niemieszalnymi płynami lub cieczą a ciałem stałym (bioemulsje). Biosurfaktanty zwykle posiadają zdolność emulgacji, jednakże bioemulsje nie zawsze obniżają napięcie powierzchniowe.

W toku badań zrealizowano koncepcję syntezy nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych zawierających anion biosurfaktantu z grupy ramnolipidów. W tym celu połączono komercyjne kationy tetraalkiloamoniowe z anionem monoramnolipidu. Pierwsza opracowana metoda syntezy polegała na przeprowadzeniu reakcji zobojętniania wodorotlenku 2–hydroksyetylotrimetyloamoniowego za pomocą wodnego roztworu ramnolipidu, natomiast drugi sposób syntezy obejmował reakcję wymiany anionu halogenkowego w prekursorach cieczy jonowych na anion ramnolipidanowy (rys. 1).

*Adres do korespondencji: Michał Niemczak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl.

I metoda syntezy**II metoda syntezy**

Rys. 1. Opracowane metody syntezy cieczy jonowych z anionem ramnolipidanowym

W tabeli 1 przedstawiono stan skupienia otrzymanych związków w temperaturze pokojowej oraz wydajność syntez. Otrzymane produkty mają postać mazistą w temperaturze 25°C. Obie opracowane metody charakteryzowały się podobną, bardzo wysoką efektywnością. W rezultacie, wydajności reakcji dla zsyntetyzowanych cieczy jonowych mieściły się w zakresie 75–90%.

Tabela 1. Otrzymane ciecze jonowe z anionem ramnolipidanowym

IL	Kation	Wydajność (%)	Postać w temp. 25°C
1	2–hydroksyetylotrimetyloamoniowy	85	Maż
2	heksadecylotrimetyloamoniowy	86	Maż
3	benzalkoniowy	82	Maż
4	benzetoniowy	87	Maż
5	tetrabutylamoniowy	75	Maż
6	didecyldimetyloamoniowy	90	Maż

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono m.in. za pomocą analizy FT-IR oraz ^1H i ^{13}C NMR. Na widmach FT-IR cieczy jonowych można zauważyć znaczący wzrost intensywności sygnałów porządkowanych drgań C–H rozciągających ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) jak i zginających ($1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$) w łańcuchach alifatycznych, co świadczy o obecności kationów tetraalkiloamoniowych w zsyntezowanych produktach. Natomiast, na widmach protonowych oprócz sygnałów od kationu, zaobserwowano również odpowiednie piki pochodzące od anionu ramnolipidanowego: przy ok. 0,8–1,3 ppm – od atomów wodoru z grup alkilowych, przy ok. 3,6 ppm – od protonów z pierścienia tetrahydropiranowego, oraz przy ok. 5,3 ppm – sygnały pochodzące od protonów z grup hydroksylowych.

Po potwierdzeniu struktur otrzymanych cieczy jonowych określono ich rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Na podstawie przeprowadzonego testu rozpuszczalności można wywnioskować, że wszystkie syntetyzowane związki były rozpuszczalne w metanolu, dimetylosulfotlenku, izopropanolu i chloroformie. Wyłącznie jeden z otrzymanych związków – ramnolipidan didecyldimetyloamoniowy (6) był rozpuszczalny w acetonitrylu. Ponadto, tylko jeden związek, ramnolipidan tetrabutylamoniowy (5) nie był rozpuszczalny w toluenie. W wodzie, acetonie, octanie etylu, i heksanie, rozpuszczalność ta była zróżnicowana w zależności od rodzaju kationu. Oznacza to, że odpowiedni dobór kationu umożliwia sterowanie rozpuszczalnością cieczy jonowych z anionem ramnolipidu w tych rozpuszczalnikach.

Ponadto, wyznaczono również parametry aktywności powierzchniowej (krytyczne stężenie micelowania (CMC), napięcie powierzchniowe w punkcie CMC oraz efektywność obniżania napięcia powierzchniowego) dla soli potasowej ramnolipidu, którą porównano z cieczami jonowymi zawierającymi kation 2–hydroksyetylotrimetyloamoniowy (1) oraz heksadecylotrimetyloamoniowy (2). Dla otrzymanych cieczy jonowych 1 i 2 uzyskano niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) niż dla soli potasowej ramnolipidu. Ponadto, porównując wartości CMC cieczy jonowych można wysnuć wniosek, że aktywność powierzchniowa zależy od długości łańcucha węglowego w kationie. Oznacza to, że w wyniku połączenia surfaktantu kationowego z anionowym w cieczy jonowej 2 następuje synergia aktywności powierzchniowej pochodząca od obu jonów. W efekcie krytyczne stężenie micelowania może być osiągnięte przy stężeniu nawet 10-krotnie niższym w porównaniu do soli potasowej.

LITERATURA

- [1] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K., *Chemik* 70 (2016) 471–480.
- [2] He Z., Alexandridis P., *Advances in Colloid and Interface Science* 244 (2017) 54–70.
- [3] Bodo E., Migliorati V., *Ionic Liquids – classes and properties: InTech*, 2011, Rijeka.
- [4] Klingshirn M., Spear S., Holbrey J., Rogers R. D., *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 5174–5180.
- [5] Chayabutra C., Wu J., Ju L.-K., *Biotechnology and Bioengineering* 72 (2001) 25–33.
- [6] Maier R. M., Soberón-Chavéz G., *Applied Microbiology and Biotechnology* 54 (2000) 625–633.
- [7] Muthusamy K., Gopalakrishnan S., Ravi T.K., Sivachidambaram P., *Current Science* 94 (2008) 736–747.
- [8] Sachdev D., Cameotra S., *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (2013) 1005–1016.

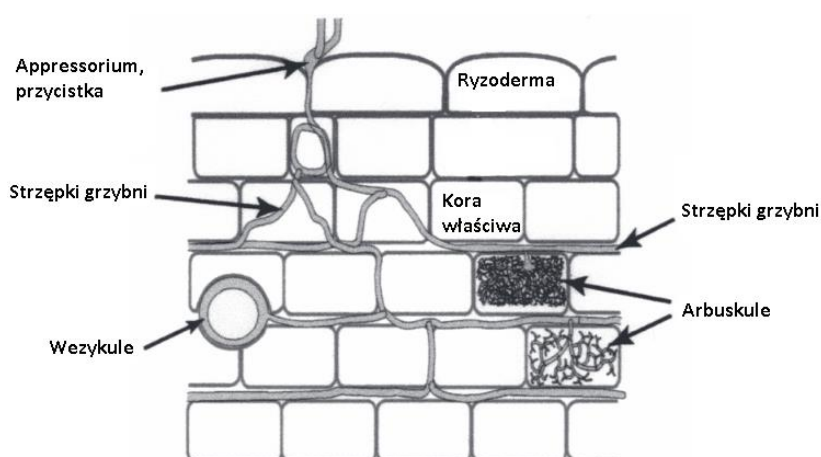
ARBUSKULARNE GRZYBY MIKORYZOWE – ZNACZENIE, WYSTĘPOWANIE I RÓŻNORODNOŚĆ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Katedra Ekologii, Ochrony i Kształtowania Środowiska

Grzyby należą do najbardziej zróżnicowanego Królestwa organizmów na Ziemi. Obecnie oznaczonych jest ponad 100.000 gatunków, jednak według różnych danych literaturowych może być ich nawet 5 milionów. Nowe narzędzia z zakresu biologii molekularnej stosowane w diagnostyce mikologicznej co roku pozwalają uzupełnić listę znanych gatunków. Niestety ogromne zróżnicowanie tej grupy sprawia wiele trudności z usystematyzowaniem istniejącej wiedzy. Arbuskularne grzyby mikoryzowe (AGM) zostały stosunkowo niedawno umieszczone w gromadzie Glomeromycota na co pozwoliły badania molekularne – jednak systematyka grzybów nadal podlega licznym zmianom, a propozycje naukowców niekiedy bywają sprzeczne.

Arbuskularne grzyby mikoryzowe współistnieją z ca. 70% lądowych gatunków roślin naczyniowych, tworząc tzw. mikoryzę wezykularno-arbuskularną. Jest to najpowszechniejszy rodzaj mutualistycznej interakcji roślin z mikroorganizmami glebowymi, w której AGM ułatwiają roślinom pobieranie składników pokarmowych, zmniejszają ich wrażliwość na streśy biotyczne i abiotyczne i poprawiają strukturę gleby, w zamian otrzymując niezbędne produkty fotosyntezy tych roślin. Różnorodność AGM w danym ekosystemie jest związana z bioróżnorodnością tego ekosystemu, jego produktywnością i inwazją obcych gatunków.

MIKORYZA ARBUSKULARNA



Rys. 1. Mikoryza arbuskularna

* Adres do korespondencji: Piotr Niezgoda, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Katedra Ekologii, Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Polska, e-mail: np12457@zut.edu.pl

Mikoryza arbuskularna składa się ze struktur zewnątrzkorzeniowych i wewnątrzkorzeniowych. Na zewnątrz korzeni, arbuskularne grzyby mikoryzowe (AGM) tworzą obfite skupiska strzępek, którymi chłoną wodę i rozpuszczone składniki mineralne. Następnie zaabsorbowane substancje są transportowane w strzępkach wewnątrzkorzeniowych do wnętrza komórek rośliny przez arbuskule, krzaczasto rozgałęzione końce strzępek wewnątrzkorzeniowych, które z kolei czerpią węglowodany wyprodukowane przez roślinę w czasie fotosyntezy. A więc AGM żyją w symbiozie z ich roślinami gospodarzami.

Ponadto strzępki zewnątrzkorzeniowe wydzielają kleiste substancje, które wiążą ziarna piasku w agregaty, i łączą się z korzeniami sąsiednich roślin, tworząc pomosty grzybniowe, którymi przekazują część składników pokarmowych do roślin mniej zaawansowanych w rozwoju, np. roślin w stadiach juvenilnych. Wezykule są organami spichrzowymi, wypełnionymi tłuszczami.

AGM mają również duże znaczenie dla produktywności i zdrowotności roślin oraz żyzności gleby ponieważ:

- żyją w symbiozie z większością roślin lądowych Ziemi,
- zwiększają zaopatrzenie roślin w prawie wszystkie składniki niezbędne dla ich wzrostu,
- chronią rośliny przed patogenami i szkodnikami,
- poprawiają strukturę gleby,
- zmniejszają szkodliwy wpływ zanieczyszczeń glebowych, np. metali ciężkich i soli na rośliny,
- wpływają na reprodukcję wegetatywną i płciową roślin,
- kształtują strukturę zbiorowisk roślinnych,
- zwiększanie wigoru roślin wskutek poprawy zaopatrzenia roślin w składniki mineralne, zwłaszcza w P, N, K, Cu, Zn, Ca i Mg.

LITERATURA

- [1] Bever J.D., Schultz P.A., Pringle A., Morton J.B. 2001. Arbuscular Mycorrhizal Fungi: more diverse than meets the eye, and the ecological tale of why. *BioScience* 51: 923–932.
- [2] Błaszowski J. 2012. Glomeromycota. W. Szafer Institute of Botany, Kraków.
- [3] Błaszowski J., Gomez E.F., Chwat G., Górska A., Lukacs A.F. Three new arbuscular mycorrhizal Diverispora species in Glomeromycota. *Mycological Progress* (2015) 14: 105.
- [4] Krüger M., Stockinger H., Krüger C., Schüßler A., 2009. DNA-based species level detection of Glomeromycota: one PCR primer set for all arbuscular mycorrhizal fungi. *New Phytologist* 183: 212–223.
- [5] Morris E.K., Caruso T., Buscot F., Fischer M., Hancock C., Maier T.S., Meiners T., Müller C., Obermaier E., Prati D., Socher S.A., Sonnemann I., Waschke N., Wubet T., Wurst S., Rillig M.C. 2014. Choosing and using diversity indices: perspectives for ecological applications from a large scale field experiment. *Ecology and Evolution*.
- [6] Menkis A., Ihrmark K., Stenlid J., Vasaitis R. 2014. Root-Associated Fungi of *Rosa rugosa* Grown on the Frontal Dunes of the Baltic Sea Coast in Lithuania. *Microb Ecol* 67: 769–774.
- [7] Troeh Z.I., Loynachan T.E. 2009. Diversity of arbuscular mycorrhizal fungal species in soils of cultivated soybean fields. *Agronomy Journal* 101: 1453–1462.
- [8] Diversity of arbuscular mycorrhizal fungal species in soils of cultivated soybean fields
- [9] Zubek S. 2012. Czy symbiotyczne grzyby arbuskularne mogą sprzyjać inwazji roślin? *Kosmos* Nr 4: 657–666.
- [10] Arbuscular Mycorrhizas: Producing and Applying Arbuscular Mycorrhizal Inoculum College of Tropical Agriculture and Human Resources, University of Hawaii at Manoa; ISBN 1-929325-10-X.
- [11] <http://www.luontoportti.com/suomi/en/kukkakasvit/sea-pea>
- [12] <http://www.latvijasdaba.lv/augi/viola-littoralis-spreng/>

Patrycja PARNICKA*, Adriana ZALESKA-MEDYNSKA

Bi₂MoO₆ MODYFIKOWANY LANTANOWCAMI: OTRZYMYWANIE, CHARAKTERYSTYKA I FOTOAKTYWNOŚĆ

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska

Fotokataliza z użyciem półprzewodników zaliczana jest do przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń. Metoda ta stosowana jest do oczyszczania wody, usuwania zanieczyszczeń ze ścieków i lotnych substancji z atmosfery. W procesie tym wykorzystywane są głównie tlenki metali (TiO₂, ZnO, SnO₂), selenki (CdSe), siarczki (CdS, ZnS) oraz telurki (CdTe). Dotychczas przeprowadzono wiele badań z wykorzystaniem powyżej wymienionych półprzewodników, niemniej jednak ich zastosowanie jest ograniczone, ponieważ absorbują one prawie wyłącznie promieniowanie z zakresu ultrafioletowego, które stanowi zaledwie 3–5% promieniowania słonecznego [1].

Molibdenian bizmutu jest najprostszym związkiem typu Aurivillius'a, o warstwowej strukturze zbudowanej z regularnie naprzemiennie ułożonych warstw bizmutowych (Bi₂O₂)²⁺ oraz molibdenowych (MoO₄)²⁻. Bi₂MoO₆ posiada przerwę energetyczną wynoszącą ~2,7 eV i charakteryzują się zdolnością do tworzenia trójwymiarowych struktur o wysokorozwiniętej powierzchni [2, 3]. Z tego powodu fotokatalizator ten może być z powodzeniem stosowany do degradacji zanieczyszczeń środowiska przy wykorzystaniu odnawialnych źródeł energii jakim jest promieniowanie słoneczne. Niemniej jednak, ograniczenie zastosowania Bi₂MoO₆ wynikają z szybkiej rekombinacji nośników ładunku e⁻/h⁺. Wprowadzenie do sieci krystalicznej lub warstwy powierzchniowej niewielkiej ilości obcych pierwiastków może pozytywnie wpłynąć na strukturę elektronową półprzewodnika. Liczne badania dowiodły, że domieszkowanie lantanowcami może prowadzić do poprawy procesu separacji nośników ładunku oraz pozwala skutecznie ograniczyć proces rekombinacji czy też przyspieszyć transfer nośników ładunku na powierzchnie fotokatalizatora [4]. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że najwięcej badań dotyczy zastosowania jonów Er³⁺ ze względu na jego właściwości spektroskopowe. Ponadto, jony Yb³⁺ często stosowane są jako sensybilizator Er³⁺, ze względu na korzystne ułożenie poziomów energetycznych w Yb³⁺ w stosunku do Er³⁺, oraz długi czas wzbudzenia elektronów [5]. Najnowsze doniesienia literaturowe omawiają właściwości jonów Gd³⁺, które działają jako centra redoks, generując silnie utleniające rodniki hydroksylowe [6]. To czyni układ Yb-Er-Gd bardzo efektywną strukturą. W wyniku połączenia właściwości powyżej opisanego układu z Bi₂MoO₆ można otrzymać fotokatalizator, który będzie charakteryzował się wysoką efektywnością w procesach fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń.

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały otrzymywanie molibdenianu bizmutu domieszkowanego jonami lantanowców (Yb, Er, lub/i Gd) za pomocą metody hydrotermalnej (tab. 1). Zbadano wpływ rodzaju domieszki na właściwości powierzchniowe i aktywność foto-

* Adres do korespondencji: Patrycja Parnicka, Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska, e-mail: patrycja.parnicka@phdstud.ug.edu.pl

katalityczną w procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Charakterystyka fotokatalizatorów obejmowała badanie właściwości absorpcyjnych oraz fotoluminescencyjnych a także badanie morfologii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Tabela 1. Lista otrzymanych fotokatalizatorów.

Nazwa próbki	Zawartość Yb ³⁺ [%mol]	Zawartość Er ³⁺ [%mol]	Zawartość Gd ³⁺ [%mol]
Bare_Bi ₂ MoO ₆	brak	brak	brak
Yb-Bi ₂ MoO ₆	2	brak	brak
Er-Bi ₂ MoO ₆	brak	2	brak
Gd-Bi ₂ MoO ₆	brak	brak	2
Yb/Er-Bi ₂ MoO ₆	2	2	brak
Er/Gd-Bi ₂ MoO ₆	brak	2	2
Yb/Gd-Bi ₂ MoO ₆	2	brak	2
Yb/Er/Gd-Bi ₂ MoO ₆	2	2	2

PODZIĘKOWANIA

Badania były finansowane z projektu Badań Młodych Naukowców (nr 538-8620-B297-18) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (grant nr 2017/27/N/ST5/00738).

LITERATURA

- [1] Dagher R., Drogui P., Robert D., Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599.
- [2] Jing K., Ma W., Ren Y., Xiong J., Guo B., Song Y., Liang S., Wu L., Hierarchical Bi₂MoO₆ spheres in situ assembled by monolayer nanosheets toward photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 10–18.
- [3] Li H., Li W., Wang F., Liu X., Ren C., Fabrication of two lanthanides co-doped Bi₂MoO₆ photocatalyst: selection, design and mechanism of Ln₁/Ln₂ redox couple for enhancing photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 378–387.
- [4] Mazierski P., Mikołajczyk A., Bajorowicz B., Malankowska A., Zaleska-Medynska A., Nadolna J., The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 233 (2018) 301–317.
- [5] Reszczyńska J., Grzyb T., Sobczak J. W., Lisowski W., Gazda M., Ohtani B., Zaleska A., Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 40–49.
- [6] Li H., Li W., Wang F., Liu X., Ren C., Miao X., Fabrication of Pt nanoparticles decorated Gd-doped Bi₂MoO₆ nanosheets: Design, radicals regulating and mechanism of Gd/Pt-Bi₂MoO₆ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 1046–1053.

Katarzyna PRZYWECKA*, Barbara GRZMIL¹, Krzysztof KOWALCZYK²,
Alicja FEDOROWICZ³

SUSZENIE ROZPYŁOWE ANTYKOROZYJNYCH PIGMENTÓW FOSFORANOWYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

¹Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ²Instytut Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

³Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

WPROWADZENIE

Suszenie rozpyłowe jest jedną z najpopularniejszych technik otrzymywania substancji w postaci proszku. Ciecze, takie jak roztwory, emulsje, dyspersje, zawiesiny czy nawet pasty mogą być przekształcone w materiały stałe o niewielkich rozmiarach cząstek. Metoda ta została opracowana już w latach siedemdziesiątych XIX wieku, lecz dopiero w drugiej dekadzie XX wieku znalazła zastosowanie na większą skalę [1]. Suszenie rozpyłowe jest najpowszechniej stosowane w przemyśle żywnościowym [2–6], a także farmaceutycznym [7–10] i chemicznym [11–17]. Otrzymane tą metodą materiały charakteryzują się wyższą stabilnością i niską zawartością wilgoci, dzięki czemu łatwiej się je przechowuje [18–21]. Istotną zaletą jest elastyczność tego procesu - możemy w dowolny sposób regulować parametry procesu. Przekłada się to na kontrolę pewnych właściwości otrzymanych produktów, np. wielkości cząstek, morfologii czy wilgotności. Ponadto jest ona ekonomiczna. Koszty wytworzenia materiału z wykorzystaniem suszenia rozpyłowego są zazwyczaj niższe w porównaniu z innymi technologiami, takimi jak np. suszenie sublimacyjne (ang. *freeze drying*) [3, 22, 23].

Ważnym aspektem wytwarzania pigmentów antykorozyjnych jest ich późniejsza możliwość aplikacji w kompozycjach farb. Aby mogły one być zastosowane w organicznych powłokach ochronnych, muszą spełniać szereg wymagań. Do istotnych parametrów tych materiałów należy m.in. stopień roztarcia, niska wartość liczby olejowej czy mała wielkość cząstek. W tym celu można zastosować modyfikację powierzchniową. Jest to skuteczne działanie w kierunku poprawy wyżej wymienionych właściwości, jednakże metoda ta jest mniej ekonomiczna niż samo suszenie rozpyłowe. Do obróbki powierzchniowej pigmentów powszechnie stosuje się substancje organiczne, np. trimetylopropan (TMP) lub emulsje oleju silikonowego.

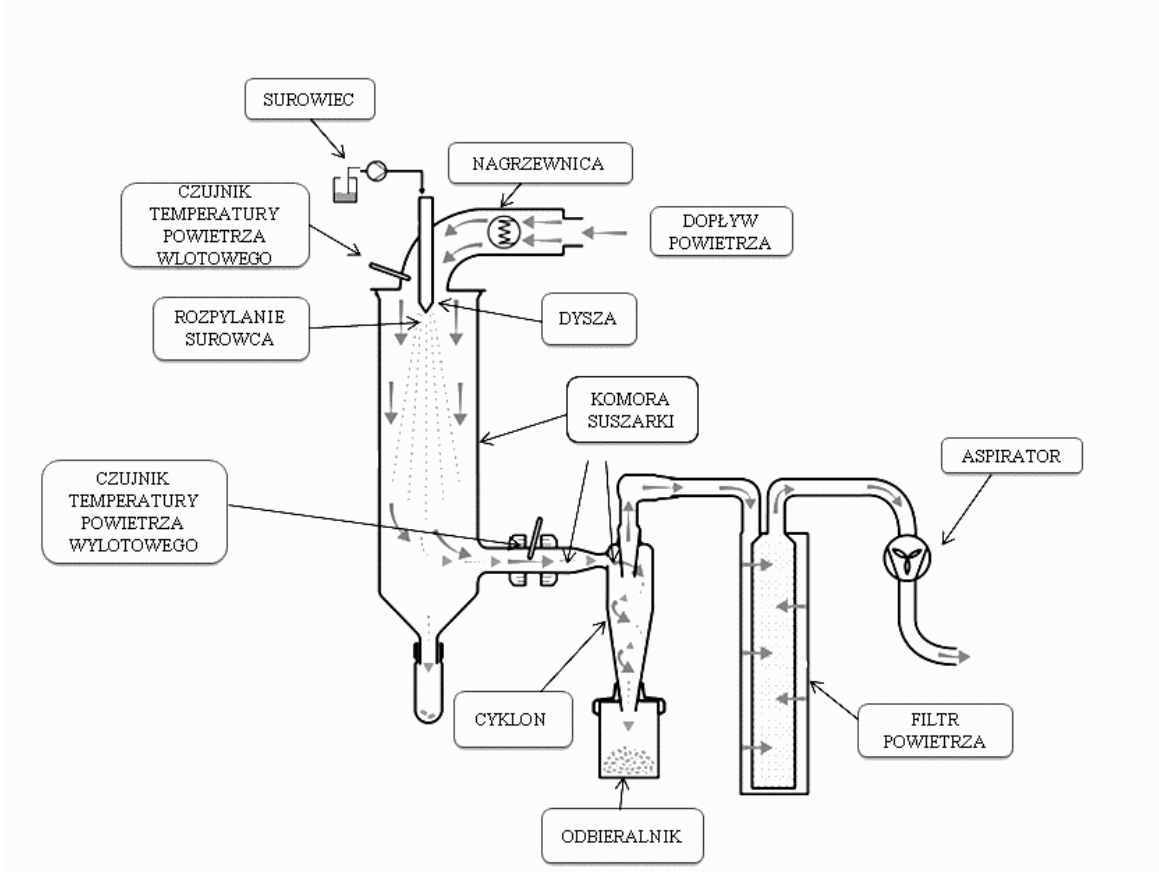
W zaprezentowanych badaniach przedstawiono fizykochemiczne właściwości pigmentów antykorozyjnych suszonych rozpyłowo. Materiały te otrzymano na instalacji pilotażowej,

*Adres do korespondencji: Katarzyna Przywecka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: katarzyna.przywecka@zut.edu.pl

zaprojektowanej i wybudowanej w ramach projektu TANGO 1, będącego wspólnym przedsięwzięciem NCBR i NCN, pt. „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych”. Składały się one z fosforanów(V) glinu, wapnia i strontu w różnych kombinacjach. Oceniono skuteczność przeprowadzonego suszenia, jako alternatywnego sposobu przygotowania pigmentów do aplikacji w powłokach, zamiast modyfikacji powierzchniowej i konwencjonalnego suszenia.

SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Do badań wybrano trzy pigmenty własne: wodorofosforan(V) strontu (SP), wodorofosforan(V) strontu i wapnia (SCP) oraz fosforan(V) glinu (AP). Suszenie rozpyłowe przeprowadzono z wykorzystaniem suszarni Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Szwajcaria). Operacja ta polega na wprowadzeniu zawiesiny suszonego materiału do komory suszarki za pomocą gazu (powietrze, gazy spalinowe) o wymaganej temperaturze, rozpyleniu jej w objętości komory, odparowaniu rozpuszczalnika w kontakcie z ciepłym gazem oraz odebraniu wysuszonego produktu. Schemat zastosowanej suszarni rozpyłowej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat suszarni rozpyłowej Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Szwajcaria)

Suszenie rozpyłowe przeprowadzono z wykorzystaniem dyszy o średnicy 1,5 mm. Przepływ surowca wynosił $9 \text{ cm}^3/\text{min}$. Jako gazu suszącego użyto powietrza, a jego temperatura na wlocie wynosiła 200°C . Temperatura odprowadzanego powietrza wilgotnego oscylowała w granicy ok. 50°C . Właściwym produktem suszenia rozpyłowego był osad zebrany

w odbieralniku. Jednak w celach porównawczych każdy materiał pobierano również z komory suszarni.

STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Wysuszone materiały analizowano pod względem średniej wielkości cząstek za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek (LA-950V2 Laser Particle Size Analyzer, HORIBA). Stopień roztarcia materiałów oznaczono za pomocą grindometru w oparciu o normę PN-EN 21524. Oznaczono również zawartość wilgoci poszczególnych frakcji.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

W Tabeli 1. przedstawiono rezultaty uzyskane z przeprowadzonych badań. Na ich podstawie można stwierdzić, iż materiały pobrane z komory suszarni były bardziej wilgotne niż te z odbieralnika. Wynikało to z konstrukcji aparatu. Bowiem w komorze suszony pigment miał najdłuższy kontakt z rozpylaną mgłą jego zawiesiny wodnej. Największą wilgotnością charakteryzował się pigment AP (16,81% mas. H₂O z komory i 10,33% mas. H₂O z odbieralnika). Z tego względu materiały te wymagały dosuszenia w celu oznaczenia ich stopnia roztarcia. Zbyt wysoka zawartość wody skutkuje wysoką lepkością przygotowanego materiału i wyklucza przeprowadzenie badania. Średnia wielkość cząstek pigmentów SP oraz SCP była nieznacznie większa dla materiałów pobranych z komory, odpowiednio 6,60 μm oraz 7,45 μm, niż tych z odbieralnika 5,01 μm i 5,93 μm. W przypadku pigmentu AP badane frakcje różniły się znacznie wielkością cząstek: 39,21 μm dla materiału z komory oraz 10,09 μm dla materiału z odbieralnika. Uzyskane zależności potwierdzono badaniem stopnia roztarcia materiałów SP oraz SCP. Oznaczony stopień roztarcia był dużo niższy od 10 μm. W przypadku pigmentu AP nie uzyskano zadowalającego stopnia roztarcia. W odniesieniu do frakcji pobranej z komory wynosił on >50 μm, a z odbieralnika 40–50 μm. Zauważono jednak, iż w trakcie badania materiału AP z odbieralnika następowało samoczynne rozcieranie się pigmentu.

Należy podkreślić, iż dla pigmentów SCP oraz AP suszonych metodą konwencjonalną nie uzyskiwano pożądanego stopnia roztarcia nawet po modyfikacji powierzchniowej, co uniemożliwiało ich aplikację w powłokach. Na przykład, dla materiału SCP po modyfikacji trimetylopropanem uzyskano stopień roztarcia w granicach 25–35 μm, z kolei przy modyfikacji emulsją oleju silikonowego było to 5–25 μm. Natomiast dla pigmentu AP uzyskane stopnie roztarcia wynosiły odpowiednio: 30–35 μm i 30–45 μm.

Materiał SP poddano modyfikacji powierzchniowej za pomocą trimetylopropanu oraz wysuszono w suszarni rozpyłowej w identycznych warunkach, jak zaprezentowane powyżej pigmenty. W porównaniu do pigmentu SP niemodyfikowanego charakteryzował się on nieznacznie wyższą wilgotnością i większą wielkością cząstek: 11,79 μm dla materiału z komory oraz 7,00 μm z odbieralnika. Stopień roztarcia obu frakcji wynosił <<10 μm.

Tabela 1. Zawartość wilgoci, średnia wielkość cząstek oraz stopień roztarcia badanych pigmentów

Materiał	Zawartość H ₂ O [% mas.]	Średnia wielkość cząstek [μm]	Stopień roztarcia [μm]
SP komora	1,88	6,60	<<10
SP odbieralnik	1,61	5,01	<<10
SCP komora	4,40	7,45	<<10
SCP odbieralnik	3,96	5,93	<<10
AP komora	16,81	39,21	>50
AP odbieralnik	10,33	10,09	40-50
SP+TMP komora	3,69	11,79	<<10
SP+TMP odbieralnik	1,93	7,00	<<10

Stwierdzono, iż w przypadku materiałów SP oraz SCP można zastosować suszenie rozpyłowe zamiast modyfikacji powierzchniowej. Właściwości materiałów wysuszonych tą metodą były wystarczające wobec wymogów stawianych pigmentom aplikowanym w powłokach ochronnych. Być może połączenie modyfikacji powierzchniowej i suszenia rozpyłowego pigmentu AP lub zastosowanie wyższej temperatury suszenia pozwoli na uzyskanie materiału o wymaganym stopniu roztarcia i umożliwi jego zastosowanie w powłokach ochronnych. Niestety nie jest możliwe sprawdzenie wpływu wyższej temperatury suszenia na właściwości pigmentu AP z wykorzystaniem suszarni laboratoryjnej Mini Spray Dryer B-290. W przemysłowych suszarniach rozpyłowych temperatura gazów na wlocie do suszarni jest znacznie wyższa i w przypadku suszenia zawiesiny ditlenku tytanu wynosi około 600°C.

Badania realizowane w ramach projektu Tango nr TANGO1/266477/NCBR/2015 finansowanego w latach 2015–2019 przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LITERATURA

- [1] Samborska K. Suszenie rozpyłowe w przemyśle spożywczym. *Postępy techniki przetwórstwa spożywczego*. 1 (2008) 63–69.
- [2] Anandharamkrishnan C. *Techniques for Nanoencapsulation of Food Ingredients: Drying Techniques for Nanoencapsulation*. Springer. New York 2014.
- [3] Celli G.B., Ghanem A., Brooks M.S.-L. Bioactive encapsulated powders for functional foods – a review of methods and current limitations. *Food Bioprocess Technol.* 8(9) (2015) 1825–1837.
- [4] Esfanjani A.F., Jafari S.M., Assadpoor E., Mohammadi A. Nano-encapsulation of saffron extract through double-layered multiple emulsions of pectin and whey protein concentrate, *J. Food Eng.* 165 (2015) 149–155.
- [5] Mahdavi S.A., Jafari S.M., Ghorbani M., Assadpoor E. Spray-drying microencapsulation of anthocyanins by natural biopolymers: a review. *Dry. Technol.* 32 (2014) 509–518.
- [6] Rajabi H., Ghorbani M., Jafari S.M., Mahoonak S.A., Rajabzadeh G. Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials. *Food Hydrocoll.* 51 (2015) 327–337.
- [7] Bürki K., Jeon I., Arpagaus C., Betz G. New insights into respirable protein powder preparation using a nano spray dryer. *Int. J. Pharm.* 408 (2011) 248–256.
- [8] Cal K., Sollohub K. Spray Drying technique. I: hardware and proces parameters. *J. Pharm. Sci.* 99(2) (2009) 1–12.
- [9] Vehring R., Pharmaceutical particle engineering via spray drying. *Pharm. Res.* 25 (2008) 999–1022.

- [10] Wang B., Zhang W., Zhang W., Mujumdar A.S., Huang L. Progress in drying technology for nanomaterials. *Dry Technol.* 23 (2005) 7–32.
- [11] Okuyama K., Lenggoro I.W. Preparation of nanoparticles via spray route. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 537–547.
- [12] Venil C.K., Khasin A.R., Aruldass C.A., Ahmad W.A. Microencapsulation of flexirubin-type pigment by spray drying: Characterization and antioxidant activity, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 113 (2016) 350–356.
- [13] Xu D., Xu Y., Liu G., Hou Z., Yuan Y., Wang S., Cao Y., Sun B. Effect of carrier agents on the physical properties and morphology of spray-dried Monascus pigment powder. *LWT.* 98 (2018) 299–305.
- [14] Khan H., Rigamonti M.G., Patience G.S., Boffito D.C. Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. *Appl. Catal. B.* 226 (2018) 311–323.
- [15] Faure B., Lindeløv J.S., Wahlberg M., Adkins N., Jackson P., Bergström L. Spray drying of TiO₂ nanoparticles into redispersible granules. *Powder Technol.* 203(2) (2010) 384–388.
- [16] Saadatkhan N., Rigamonti M.G., Boffito D.C., Li H., Patience G.S. Spray dried SiO₂ WO₃/TiO₂ and SiO₂ vanadium pyrophosphate core-shell catalysts. *Powder Technol.* 316 (2017) 434–440.
- [17] Liu Z., Zhou C. Improved photocatalytic activity of nano CuO-incorporated TiO₂ granules prepared by spray drying. *Pro. Nat. Sci.-Mater.* 25(4) (2015) 334–341.
- [18] Murugesan R., Orsat V. Spray drying for the production of nutraceutical ingredients – a review. *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 3–14.
- [19] Okuyama K., Abdullah M., Lenggoro I.W., Iskandar F. Preparation of functional nanostructured particles by spray drying. *Adv. Powder Technol.* 17 (2006) 587–611.
- [20] Schmid K. PhD Thesis: Spray drying of protein precipitates and evaluation of the nano spray dryer B-90. Ludwig-Maximilians-University, Munich 2011.
- [21] Anandharamakrishnan C., Ishwarya P.S. Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation. Chapter 8: Spray drying for nanoencapsulation of food components. John Wiley & Sons Ltd. Chichester 2015.
- [22] Arpagaus C., John P., Collenberg A., Rütli D. Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutritional Industries. Chapter 10: nanocapsules formation by nano spray drying. Elsevier Inc. 2017.
- [23] Gharsallaoui A., Roudaut G., Chambin O., Voilley A., Saurel R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Res. Int.* 40 (2007) 1107–1121.

Barbara ROMAN*, Marcin GANO, Joanna KLEBEKO, Monika RETAJCZYK,
Jadwiga TOŁPA, Łukasz SAŁACIŃSKI

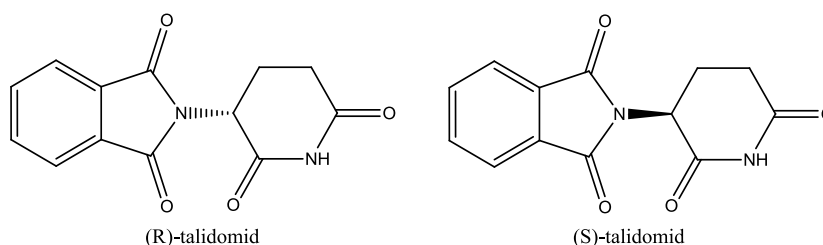
ZNACZENIE CHIRALNOŚCI NA AKTYWNOŚĆ ENANCJOMERÓW

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Doktoranckie Koło Naukowe „Zielona Chemia”

Znajomość izomerii optycznej nie jest tylko teoretyczną wiedzą z książek, ale zasadniczą podstawą umożliwiającą aplikowanie substancji czynnych w produktach leczniczych stosowanych w życiu codziennym. Prócz scharakteryzowania izomerii związków naturalnych w dużej mierze ma ona zastosowanie w farmakologii, ponieważ poszczególne enancjomery związku aktywnego może wykazywać odrębne właściwości pod względem farmakodynamicznym, farmakokinetycznym, jak również działań niepożądanych [1]. Organizmy żywe

w szczególności organizm ludzki, który jest chiralnym selektorem, wykazują różną odpowiedź biologiczną na racemiczne leki (substancje farmakologiczne) ze względu na wielokierunkowe metabolizowanie obu enancjomerów powodując różną aktywność farmakologiczną. Dokładniej wyjaśniając jeden izomer może prowadzić do wytworzenia pożądanego efektów terapeutycznych, natomiast drugi może odznaczać się brakiem jakiegokolwiek aktywności lub wręcz wykazywać działanie toksyczne [2].

Podkreślenie jak istotna jest znajomość izomerii w formowaniu receptur leczniczych obrazuje wynalezienie Talidomidu, który jest organicznym związkiem zbudowanym z grupy glutarimidowej oraz ftalimidowej [3]. W latach 60. XX wieku był często stosowany przez kobiety w ciąży jako lek o działaniu przeciwwymiotnym, usypiającym oraz przeciwbólowym. Talidomid sprzedawany był jako racemat (*R,S*)-talidomid. W późniejszych badaniach wykazano, że tylko enancjomer (*R*) wykazuje właściwości lecznicze, natomiast drugi (*S*) ma silne działanie teratogenne (uszkadza DNA płodu oraz hamuje angiogenezę) [4].



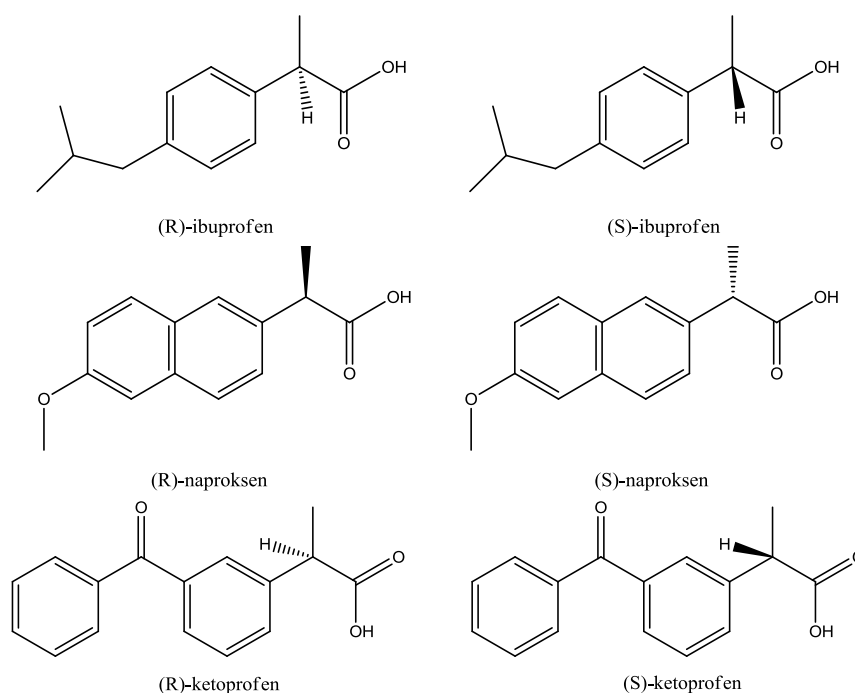
Rys. 1. Enancjomery (*R*)- i (*S*)-talidomidu

* Adres do korespondencji: Barbara Roman, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: roman.barbara@zut.edu.pl

Mieszanki racemiczne substancji czynnych odznaczają się mniejszą efektywnością w działaniu, dlatego wykorzystanie enancjomerów pozwala na aplikowanie niższych dawek leków, dzięki czemu można wpłynąć na ograniczenie występowania działań niepożądanych. Stosowanie poszczególnego enancjomeru przyczynia się do zwiększenia działania terapeutycznego pojedynczej dawki farmaceutyku, jak również minimalizowanie interakcji w leczeniu skojarzonym. Dodatkowo możliwe jest zmniejszenie różnic międzypersonicznych podczas procesów metabolicznych leków [5–7].

Przykładem grupy leków, których aktywność biologiczna w ustroju zależy od chiralności są niesteroidowe leki przeciwzapalne, tzw. NLPZ (ang. *Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs* – NAIDs). Ze względu na wysoką skuteczność (wykazują szerokie spektrum działania przeciwbólowego, przeciwgorączkowego i przeciwzapalnego), jak również ogólną dostępność (wiele z nich należy do grupy leków OTC) są one najczęściej stosowanymi lekami na świecie.

Jedne z popularniejszych obecnie preparatów zawierają substancje aktywne będące pochodnymi kwasu 2-arylopropionowego: ibuprofen (kwas (*R,S*)-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowy), ketoprofen (kwas (*R,S*)-2-(3-benzoilofenylo)propanowym) oraz naproksen (kwas (2*S*)-2-(6-metoksynaftalen-2-yl)propanowy) [5–8].



Rys. 2. Struktury chemiczne ibuprofenu, naproksenu oraz ketoprofenu

Izomery *R*(–) i *S*(+) różnią się między sobą efektywnością farmakologiczną. Przykładowo, w przypadku ibuprofenu *S*(+)-enancjomer wykazuje 160 razy wyższą skuteczność w porównaniu do drugiego izomeru. Z kolei w przypadku ketoprofenu wyższą aktywność i profil bezpieczeństwa wykazuje odmiana prawoskrętna. Biorąc jednak pod uwagę trudności związane z uzyskaniem czystego enancjomeru oraz fakt, iż w ustroju następuje metaboliczna inwersja pod wpływem działania enzymów skutkująca przekształceniem nieaktywnej

formy w aktywny enancjomer, preparaty zawierające wspomniane substancje aktywne, za wyjątkiem naproksenu często są dostępne w handlu w postaci mieszaniny racemicznej [5, 8].

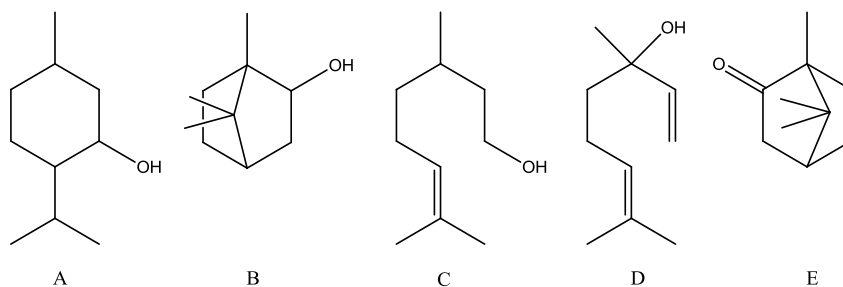
Oprócz leków chiralność występuje w licznych związkach naturalnych takich jak hormony, enzymy, cząsteczki DNA, feromony, terpeny, aminokwasy, cukry, witaminy.

Istnienie konkretnej formy związku odpowiednio oddziałuje na organizm żywy dając konkretne efekty. Bardzo ważny hormon adrenalina zaliczana do fenyloetyloamin odpowiada za mobilizację całego organizmu w sytuacji zagrożenia. Stosowana jest w przypadku zatrzymania krążenia, alergii, ataku astmy oraz w stomatologii i laryngologii, dlatego istotne jest zastosowanie odpowiedniej dawki danego enancjomeru, ponieważ L(-)-adrenalina wykazuje działanie 10-krotnie silniejsze niż jej D(+)-izomer. Znajomość siły działania danego izomeru chroni przed przedawkowaniem i w konsekwencji śmierci [9, 10].

Enancjomery różnią się nie tylko aktywnością farmakologiczną, lecz także właściwościami fizycznymi, np. zapachem oraz smakiem. Większość D-aminokwasów (D-histydyna, D-tyrozyna, D-leucyna) oceniano jako słodkie, natomiast formy L-aminokwasów (L-histydyna, L-tyrozyna, L-leucyna) mają tendencję do gorzkiego smaku lub są bezsmakowe. Ponadto wykazano, że niektóre aminokwasy wyróżnia intensywność smaku, np. D-tryptofan, który jest 35 razy słodszy od cukru [11].

Terpenami nazywamy węglowodory naturalne, pochodzenia głównie roślinnego o sumarycznym wzorze $(C_5H_8)_n$, które zbudowane są z jednostek izoprenowych o budowie liniowej jak i cyklicznej.

Ich nazwa pochodzi od terpentyny, czyli lotnego olejku pochodzenia sosnowego. Terpeny w głównej mierze wyodrębniane są z naturalnych surowców na drodze ekstrakcji jak i destylacji z parą wodną lub też mogą być otrzymane na drodze syntezy chemicznej. Utle-nione formy terpenów zwane są terpenoidami, które charakteryzują się właściwościami smakowo-zapachowymi, do których zaliczamy mentol, borneol, cytronelol, linalol czy też kamforę (rys. 3) [12].



Rys. 3. Naturalnie występujące terpenoidy: A) mentol, B) borneol, C) cytronelol, D) linalol, E) kamfora

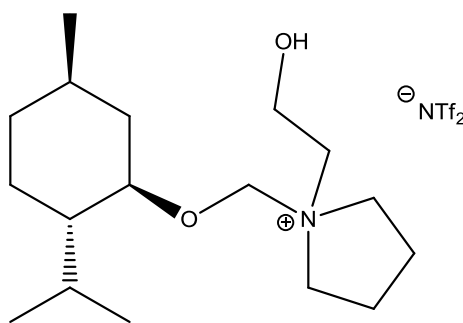
Interesujące jest jak poszczególny enancjomer potrafi znacząco zmienić zapach danego związku. Dobrze obrazuje to karwon, w którym (S)-karwon przypomina zapach kminku, natomiast (R)-karwon pachnie miętą. Innym związkiem o tak różnych zapachach jest limonen, w którym za cytrusowy zapach odpowiada (R)-limonen, zaś (S)-limonen pachnie terpentyną [13].

Jednym z powszechnie używanych terpenoidów jest mentol, który dzięki obecności aż trzech centrum chiralności posiada 8 izomerów optycznych. Jednakże w przyrodzie naj-

częściej spotykany jest izomer (1*R*,2*S*,5*R*)-2-izopropyl-5-metylocykloheksan-1-ol określany jako (-)-mentol, który w temperaturze pokojowej występuje w formie białych, podłużnych kryształów.

Większość naturalnych związków terpenowych posiada przynajmniej jedno centrum asymetrii. Ponieważ naturalnie dominuje jeden z izomerów optycznych to chętnie wykorzystywane są one do otrzymywania chiralnych katalizatorów dla reakcji asymetrycznych, a w ostatnim dziesięcioleciu nowych rozpuszczalników z grupy chiralnych cieczy jonowych [14, 15].

Ciecze jonowe są związkami zbudowanymi wyłącznie z jonów, które posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C. Niektóre z nich występują w postaci ciekłej już w temperaturze pokojowej. Centrum chiralności w cieczach jonowych może występować zarówno w kationie i/lub anionie. Naturalnie występujący (-)-mentol wykorzystano jako substrat w syntezie nowych chiralnych cieczy jonowych z grupy soli piperolidyniowych, którego strukturę wprowadzono do kationu i przedstawiono na rys. 4 [16].



Rys. 4. Chiralna ciecz jonowa bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-(2-hydroksyetylo)-N-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-2-izopropyl-5-metylocykloheksyl-1-oksymetylo]piperolidyniowy

Kolejną grupą związków charakteryzującą się chiralnością są cukry, które występują w konfiguracji prawoskrętnej w przyrodzie. Dzięki odpowiedniej konfiguracji D(+)-glukoza jest całkowicie przyswajalna przez organizm ludzki. Inna sytuacja zachodzi dla L(+)-glukozy, która pomimo słodkiego smaku nie ulega przemianom ani wchłanianiu. Natomiast enancjomer D(-)-fruktozy jest najśłodszy spośród cukrów prostych [17].

Związkami, z którymi obcujemy praktycznie codziennie są witaminy. Wpływają one na prawidłowy przebieg wielu procesów zachodzących w ludzkim organizmie. Najpowszechniejszą witaminą, która często stosowana jest podczas przeziębienia jest witamina C, czyli kwas L-askorbinowy rozpuszczalny w wodzie ketolakton wykazujący aktywność biologiczną [18]. Natomiast występujący kwas D(-)-askorbinowy nie jest już witaminą, jednak wykorzystywany jest do konserwacji żywności. Chiralność odgrywa znaczącą rolę w aktywności biologicznej wielu związków.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych przez członków Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia” dotyczących syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowaniem związków pochodzenia naturalnego charakteryzujących się chiralnością.

LITERATURA

- [1] Adams S.S., Bresloff P., Mason G. Pharmacological differences between the optical isomers of ibuprofen: evidence of metabolic imersion of the (–) isomer, *J. Pharm. Pharmacol.* 28 (1976) 256–257.
- [2] Brooks W.H., Guida W.C., Daniel K.G. The significance of chirality in drug design and development. *Curr. Top. Med. Chem.* 11 (2011) 7, 760–770.
- [3] Teo S.K., Colburn W.A. Clinical pharmacokinetics of thalidomide. *Clin. pharmacokinet.* 43 (2004) 5, 311–327.
- [4] Smith S.W. Chiral Toxicology: It's the Same Thing...Only Different. *Toxicolog. Sci.* 110 (2009) 1, 4–30.
- [5] Czyrski A., Niesteroiowe leki przeciwzapalne pochodne kwasu 2-arylopropionowego. *GF* (2013) 28–30.
- [6] Międzybrodzki R., Kierunki poszukiwań i zastosowanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych. *Postępy Hig. Med. Dosw.* (online) 58 (2004) 438–448.
- [7] Zienowicz M., Wiśłowska A., Turzyńska D. Enancjomery i ich rola w psychofarmakologii na przykładzie escitalopramu. *Farmakoterapia w Psychiatrii i Neurologii* 4 (2003) 71–83.
- [8] Rainsford K. Ibuprofen: Pharmacology, Therapeutics and Side Effects. Springer, Heidelberg (2012).
- [9] Hoffman B.B., Lefkowitz R.J., in: Hardman J.G., Limbird L.E., Molinoff P.B., Ruddon R.W., Goodman G.A. (Eds.). Catecholamines, sympathomimetic drugs, and adrenergic receptor antagonists. Goodman's the Pharmacological Basis of Therapeutics, 9th ed., McGraw-Hill, New York (1996) 199.
- [10] Rawas-Qalaji M., Simons F., Simons K., Sublingual epinephrine tablets versus intramuscular injection of epinephrine: dose equivalence for potential treatment of anaphylaxis, *J. Allergy Clin. Immunol.* 117 (2006) 398–403.
- [11] Solms, J., Vuataz, L., Egli, R. H. The taste of L-and D-amino acids. *Experientia*, 21 (1965)12, 692–694.
- [12] Clayden J., Warren S., Greeves N., Wothers P. Chemia organiczna, tom 4, 2011, WNT, Warszawa.
- [13] Kijeńska, M. Kiedy identyczne oznacza identyczne. *Chemik*, 64 (2010) 10, 631–640.
- [14] Świerczek U., Feder-Kubis J. Nasycone alkohole terpenowe – właściwości i zastosowania w syntezie cieczy jonowych. *Technical Issues.* 4 (2015) 39–46.
- [15] Trytek M., Paduch R., Fiedurek J., Kandefer-Szerszeń M. Monoterpeny – stare związki, nowe zastosowania i biotechnologiczne metody otrzymywania. *Biotechnologia* 76 (2007) 135–155.
- [16] Janus E., Gano M. Chiral pyrrolidinium salts derived from menthol as precursor – synthesis and properties. *Pol. J. Chem. Technol.* 19 (2017) 92–98.
- [17] Madge D.S. Intestinal absorption of glucose and histidine isomers by fed and semistarved mice. *Comp. Biochem. Physiol.* 32 (1907) 1, 1–6.
- [18] Janda K., Kasprzak M., Wolska J. Witamina C – budowa, właściwości, funkcje i występowanie. *Pom. J Life Sci.* 61 (2015) 4, 419–425.

WPŁYW PARAMETRÓW TLENKU TYTANU(IV) NA JEGO WŁAŚCIWOŚCI DO ADSORPCJI I FOTOKATALITYCZNEGO ROZKŁADU GAZOWEGO ACETALDEHYDU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Odkryte niedawno właściwości fotokatalityczne tlenku tytanu(IV) stwarzają możliwości wykorzystania go jako fotokatalizatora do usuwania zanieczyszczeń w fazie gazowej i wodnej [1, 2]. Coraz częściej dodawany jest jako dodatek do farb, cementów, płytek chodnikowych i dachówek ceramicznych lub stosowany jest w postaci cienkiego filmu jako aktywna fotokatalitycznie powłoka adsorbująca i rozkładająca zanieczyszczenia gazowe [3]. Celem prezentowanych badań było wskazanie głównych parametrów tlenku tytanu(IV), które wpływają na rozkład zanieczyszczeń gazowych, tj. np. acetaldehyd.

W prezentowanych badaniach przeprowadzono proces preparatyki tlenku tytanu(IV) w autoklawie w zakresie temperatur 120–180°C. Jako surowca użyto półprodukt tytanowy, otrzymany z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową w Policach (Grupa Azoty ZCH Police S.A.). W celu przyspieszenia procesu krystalizacji, podczas preparatyki próbki w temp. 150°C zastosowano dodatek kwasu solnego. Po wysuszeniu i zmieleniu próbki podane zostały badaniom XRD, XRFS, powierzchni właściwej BET, potencjału zeta oraz testom adsorpcji oraz aktywności fotokatalitycznej do rozkładu acetaldehydu. Proces fotokatalityczny prowadzony był w reaktorze przepływowym, stężenie acetaldehydu na wlocie wynosiło 300 ppm, a szybkość przepływu gazu wynosiła 20 ml/min. Próbki nanoszone były na powierzchnię szklanych płytek z suspensji wodnej, całkowita powierzchnia płytek wynosiła 24 cm². Do wzbudzenia fotokatalizatora zastosowano lampę fluorescencyjną, która emitowała promieniowanie z zakresu widzialnego z niewielkim udziałem UV.

Tabela 1. Charakterystyka półproduktu tytanowego po suszeniu (pulpy tytanowej) oraz otrzymanego z niego tlenku tytanu(IV) w metodzie hydrotermalnej w zakresie temperatur od 120° do 180°C

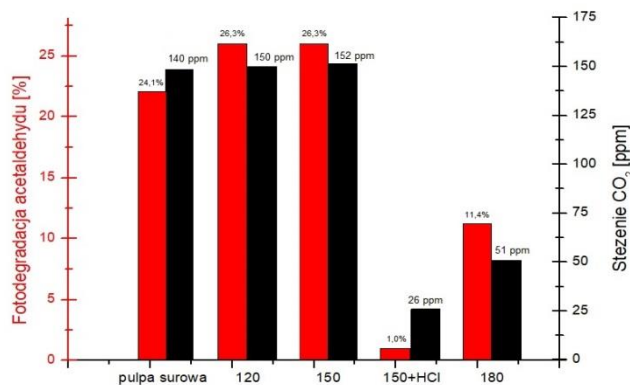
Nazwa próbki	Temp. obróbki (°C)	Średnia wielkość krystalitów anatazu (nm)	Stopień krystalizacji (%)	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)
Pulpa tytanowa	100	7,6	65	-
A120	120	9,5	65	247
A150	150	15,2	71	215
A180	180	15,7	67	129
A150+HCl	150	10,8	74	231

Z przeprowadzonych badań widać, że wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrastała wielkość krystalitów anatazu. W temperaturze 180°C gwałtownie zmalała powierzchnia

* Piotr Rychtowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: rp43903@zut.edu.pl

właściwa BET, przy czym średnia wielkość krystalitów anatazu była porównywalna do próbki, otrzymanej w 150°C. Mogło to być spowodowane tworzeniem się aglomeratów, które w konsekwencji zahamowały dalszy wzrost krystalitów. Dodatek HCl spowodował wzrost stopnia krystalizacji tlenku tytanu(IV) oraz spowolnienie wzrostu krystalitów anatazu.

Na Rys. 1 przedstawiono stopień degradacji acetaldehydu z jednoczesnym wzrostem stężenia CO₂, świadczącym o zachodzącym procesie mineralizacji.



Rys. 1. Stopień degradacji acetaldehydu oraz ilość powstałego CO₂ podczas naświetlania lampą fluorescencyjną

Przeprowadzone testy fotokatalityczne wykazały, że największą aktywność wykazała próbka otrzymana w temp. 150°C, a najmniejszą ta z dodatkiem kwasu solnego. Wyznaczona pojemność adsorpcyjna dla acetaldehydu wynosiła odpowiednio: 69,9; 59,8; 28,1 oraz 66,7 mg/g dla próbek otrzymanych w 120°, 150°, 180°C oraz w 150°C z HCl.

Dowiedziano, że wielkość adsorpcji acetaldehydu zależy od powierzchni właściwej BET fotokatalizatora i ma ona duży wpływ na skuteczność jego fotokatalitycznego rozkładu. Stwierdzono również, że adsorpcja chloru na powierzchni TiO₂ zahamowała jego aktywność fotokatalityczną, natomiast o aktywności fotokatalizatora decydowały głównie parametry tj. stopień krystalizacji i wielkość krystalitów anatazu. Mała krystaliczność i mała wielkość krystalitów mogą prowadzić do zachodzenia niekorzystnego procesu rekombinacji nośników ładunku, a tym samym pogorszenia jego aktywności fotokatalitycznej. Modyfikacja surowca tytanowego metodą hydrotermalną w 150°C może zwiększyć jego aktywność fotokatalityczną.

LITERATURA

- [1] Banerjee S., Dionysiou D. D., Pillai S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl. Catal. B.* 176 (2015) 396–428.
- [2] Lin L., Chai Y., Zhao B., Wei W., He D., He B., Tang Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. Nazwa periodyku. *Open J. Inorg. Chem.* 3 (2013) 14–25.
- [3] Pirola C., Boffito D. C., Vitali S., Bianchi C. L. Photocatalytic coatings for building industry: study of 1 year of activity in the NO_x degradation. *J. Coat. Technol. Res.* 9 (2012) 453–458.

*Tomasz RZEMIENIECKI*¹, Michał NIEMCZAK¹, Daria CZURYSZKIEWICZ¹, Damian Krystian KACZMAREK¹, Marta WOJCIESZAK¹, Tomasz KLEJDYSZ²*

CZWARTORZĘDOWE SACHARYNIANY Z KATIONEM DIGLIKOLOAMINY I ICH ZASTOSOWANIE JAKO ANTYFIDANTY

¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

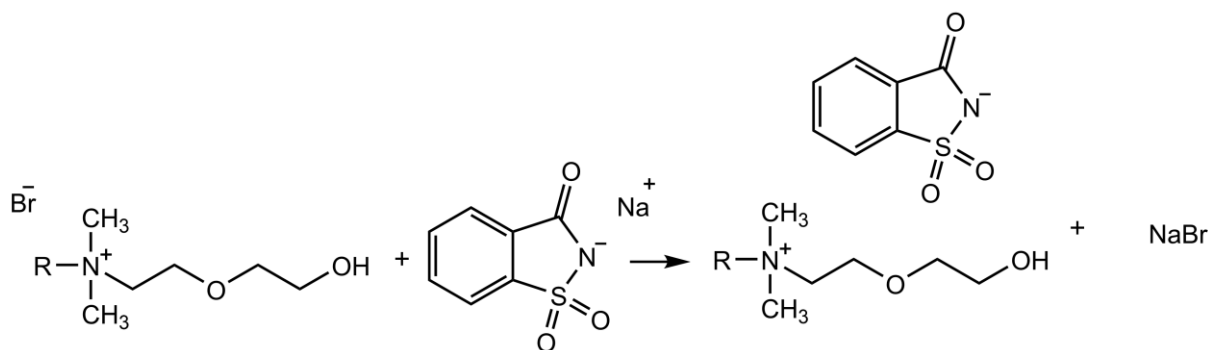
²Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

Postępująca mechanizacja rolnictwa i wzrost udziału upraw wielkopowierzchniowych powoduje zwiększenie wydajności produkcji rolnej, a w konsekwencji konieczność efektywnego przechowywania zebranych plonów. Zmagazynowany materiał roślinny stanowi atrakcyjne źródło pożywienia dla licznych szkodników magazynowych, których cykl życiowy przyczynia się do znacznego obniżenia jakości i ilości plonów. Pomimo zachowania adekwatnych norm, szkodniki magazynowe mogą przeniknąć do silosów wraz z załadunkiem ziarna bądź przez nieszczelności w konstrukcji obiektów. Istnieje kilka metod zwalczania owadów szkodliwych – oprócz klasycznych metod chemicznych, do których zalicza się stosowanie insektycydów (głównie w formie fumigacji), możliwe jest również użycie antyfidantów. Są to związki oddziałujące na system nerwowy owadów, powodując hamowanie ich żerowania [1]. Wśród naturalnych antyfidantów o bardzo wysokiej aktywności biologicznej wyróżnia się azadirachtynę, która ze względu na skomplikowane metody syntezy oraz kosztowną ekstrakcję z materiału roślinnego nie jest powszechnie stosowana w przemyśle [2].

W 2008 roku pojawiło się pierwsze doniesienie literaturowe o wysokim potencjale aplikacyjnym cieczy jonowych w roli antyfidantów działających wobec szkodników magazynowych. [3] Są to związki organiczne o relatywnie nieskomplikowanej budowie chemicznej, którą dodatkowo można modyfikować poprzez zmianę elementów strukturalnych jonów bądź wymianę całego przeciwjonu. W trakcie dalszych badań odkryto aktywność biologiczną związków z anionami pochodzącymi od syntetycznych słodzików, m.in. cyklaminianu, sacharyny lub acesulfamu K [4], a także związków zawierających kation bis-amoniowy, których aktywność antyfidantna jest porównywalna z działaniem azadirachtyny [5]. Badania te opisują jednak cieczy jonowe charakteryzujące się wysoką hydrofobowością, co może utrudniać opracowanie łatwej do przygotowania formy użytkowej nowych antyfidantów.

W toku niniejszych prac opracowano szereg homologiczny nowych, nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych zawierających anion sacharynianowy oraz kation pochodzący od czwartorzędowej soli amoniowej o zwiększonej hydrofilowości. Zaproponowano wysoce wydajną metodę syntezy zaprojektowanych struktur, co pozwoliło na uzyskanie związków z wydajnościami przekraczającymi 90%.

*Adres do korespondencji: Tomasz Rzemieniecki, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl.



Rys. 1. Synteza sacharynianów alkilo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowych; R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 4 do 16 atomów węgla

Wszystkie otrzymane produkty charakteryzowały się temperaturą topnienia nieprzekraczającą 100°C, co pozwala je zaliczyć do cieczy jonowych. Dodatkowo 5 z 7 uzyskanych związków występowało w stanie ciekłym w temperaturze 25°C. Struktura chemiczna syntezowanych związków została potwierdzona na podstawie uzyskanych widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Otrzymane układy charakteryzują się wysokim powinowactwem do wody, co ułatwia przygotowywanie form użytkowych. Dodatkowo w celu analizy potencjału aplikacyjnego wykonane zostały badania aktywności deterentnej wobec 3 gatunków szkodników magazynowych. Związki z łańcuchem alkilowym zawierającym więcej niż 8 atomów węgla wykazywały wysoką aktywność antyfidantną wobec larw skórka zbożowego porównywalną z działaniem azadirachtyny, co potwierdza możliwość skutecznego zastosowania cieczy jonowych w ochronie zmagazynowanych plonów.

LITERATURA

- [1] Klejdysz T., Mrówczyński M. (red.) *Metodyka integrowanej ochrony magazynów zbożowych dla doradców*. Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, Poznań (2017).
- [2] Xie Y.S., Fields P.G., Isman M.B. Repellency and toxicity of azadirachtin and neem concentrates to three stored-product beetles. *Stored-product Entomol.* 88 (1995) 1024–1031.
- [3] Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Lewicka L., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Kita K., Fojutowski A., Nawrot J., Materna K., Pernak J. Long-Alkyl-Chain Quaternary Ammonium Lactate Based Ionic Liquids. *Chem Eur J.* 14 (2008) 9305–9311.
- [4] Pernak J., Wasiński K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Walkiewicz F., Materna K. Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, and application as feeding deterrents. *Sci China Chem.* 55 (2012) 1532–1541.
- [5] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem Pap.* 72 (2018) 2457–2466.

Projekt był realizowany z subwencji Politechniki Poznańskiej na badania naukowe Młodych Naukowców w roku 2019.

Patryk SKÓRSKI, Agnieszka PROKOP, Elżbieta FILIPEK*

BADANIA WSTĘPNE POTRÓJNEGO UKŁADU V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Przeegląd literatury dotyczącej badań trójskładnikowych układów różnych tlenków wykazał, że skupiają się one głównie na poszukiwaniu nowych związków i roztworów stałych, mogących znaleźć różnorodne zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, elektronicznym, budowlanym czy motoryzacyjnym. Z tego przeglądu wynikało także, że potrójny układ tlenków V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3 nie był wcześniej przedmiotem żadnych rozważań naukowych. Uwzględniając interesujące właściwości aplikacyjne zarówno tlenków V_2O_5 , SrO , Cr_2O_3 jak i znanych związków tworzących się z ich udziałem [1–10], można oczekiwać, że nieznane dotychczas fazy, a powstające z zaangażowaniem takich trzech tlenków będą posiadały podobny lub znacznie szerszy zakres zastosowań. Takie nowe fazy mogłyby stanowić komponenty np. tańszych i bardziej efektywnych katalizatorów, od obecnie stosowanych, w procesach otrzymywania różnych produktów przemysłu chemicznego np. w reakcji transestryfikacji oleju sojowego do biopaliwa.

Brak jakichkolwiek danych na temat trójskładnikowego układu tlenków V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3 zdecydował, że nadrzędnym celem tej pracy było zbadanie jakie związki tworzą się w wyniku reakcji w stanie stałym w atmosferze powietrza w tym układzie, a szczególnie w jednym z jego przekrojów tj. $CrVO_4$ – SrO .

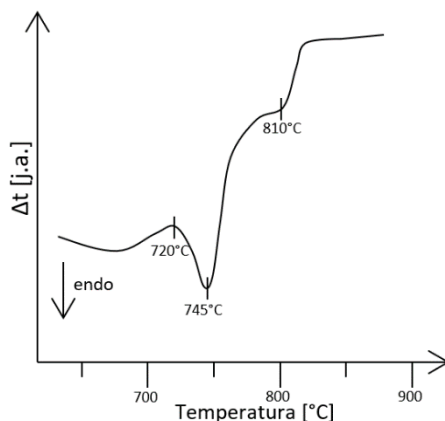
Wszystkie próbki do badań sporządzono z tlenków V_2O_5 i Cr_2O_3 oraz z $SrCO_3$ jako prekursora SrO . Składy próbek dobrano tak, aby część z nich reprezentowała pseudodwu-składnikowy układ $CrVO_4$ – SrO (1FS–7ES), a pozostałe opowiadały hipotetycznym związkom $Sr_2CrV_3O_{11}$, $Sr_2Cr_2V_4O_{15}$ i $Sr_3Cr_4(VO_4)_6$ (8FS–10FS), tj. takim, które w świetle danych literaturowych o innych potrójnych układach tlenków mogą się tworzyć w badanym układzie. Składy wybranych do badań próbek zaznaczono.

Po naważeniu odpowiednich ilości substratów, ich ujednorodnione mieszaniny ogrzewano w kilku 24-godzinnych etapach w temperaturach z zakresu 550–1000°C. Po każdym etapie ogrzewania próbek przeprowadzano analizę ich składu fazowego (XRD). Ogrzewanie próbek kończono wówczas, gdy na podstawie badań XRD stwierdzano, że osiągnęły one stan równowagi. Wszystkie próbki w stanie równowagi poddawano badaniom metodą DTA-TG, a wybrane z nich także metodą IR.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że w badanym układzie, z zaangażowaniem wszystkich trzech tlenków, tworzy się nieznany wcześniej związek oznaczony jako „NZ”. Wyznaczono charakterystykę XRD tego związku i mimo, że nie ustalono jego wzoru sumarycznego to wykazano, że jego skład, na trójkącie stężeń składników badanego układu jest ograniczony fazami $CrVO_4$ – $Sr(VO_3)_2$ – V_2O_5 .

*Adres do korespondencji: Patryk Skórski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: patryk_skorski@o2.pl

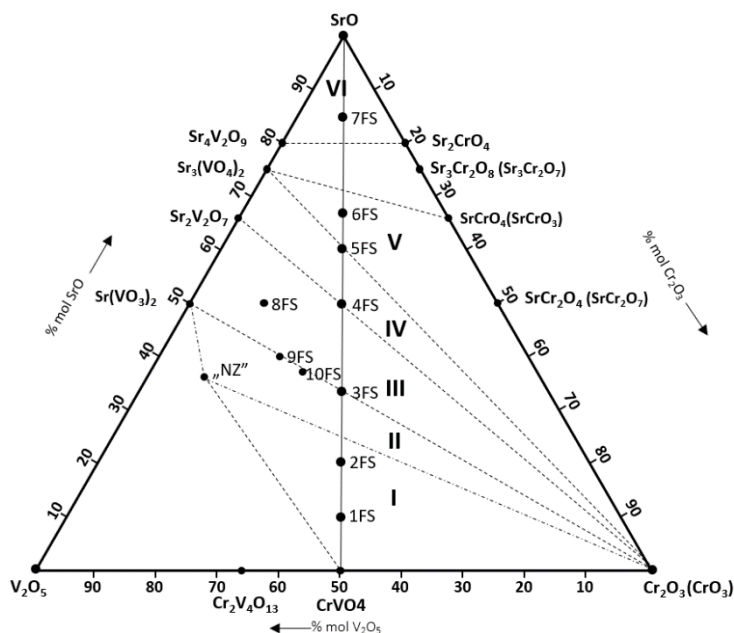
Na podstawie badań metodą DTA-TG (rys.1.) stwierdzono ponadto, że nowy związek w temperaturze $\sim 710^\circ\text{C}$ topi się inkongruentnie z wydzieleniem stałego CrVO_4 .



Rys. 1. Fragment krzywej DTA próbki zawierającej CrVO_4 , „NZ” i Cr_2O_3

Skład fazowy wszystkich zbadanych próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania wykazał także, że zbadany układ $\text{CrVO}_4\text{--SrO}$ nie jest rzeczywistym układem dwuskładnikowym i przecina co najmniej sześć układów cząstkowych (rys. 2.), tj:

I: $\text{CrVO}_4\text{--LN''--Cr}_2\text{O}_3$, II: „LN''-- $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$, III: $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2\text{--Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{--Cr}_2\text{O}_3$, IV: $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{--Sr}_3(\text{VO}_4)_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$, V: $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2\text{--SrCrO}_4\text{--Cr}_2\text{O}_3$ oraz VI: $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9\text{--SrO--Sr}_2\text{CrO}_4$.



Rys. 2. Trójkąt stężeń składników układu $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--Cr}_2\text{O}_3$ z zaznaczonymi składami wybranych do badań próbek (1FS-10FS) oraz wyodrębnionymi układami cząstkowymi trójskładnikowego układu $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--Cr}_2\text{O}_3$ oraz poczwórnego układu $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--Cr}_2\text{O}_3\text{--O}_2$

Należy zauważyć, że dwa spośród układów cząstkowych, tj. V i VI to takie, które reprezentują czteroskładnikowy układ $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--Cr}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, bowiem w stanie równowagi, współistnieją z innymi fazami, związki SrCrO_4 lub Sr_2CrO_4 , a mianowicie takie, które tworzą się z udziałem tlenu zawartego w powietrzu. W związkach tych chrom występuje na +6 lub +3 i +6 stopniu utlenienia.

Otrzymane wyniki badań pozwoliły jednoznacznie stwierdzić, że rodzaj związków tworzących się w atmosferze powietrza w układzie V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3 zależy zarówno od składu badanych próbek, jak i warunków ich prażenia, czyli temperatury i czasu.

Wyniki tych dotychczasowych badań mogą stanowić podstawę do podjęcia dalszych prac nad trójskładnikowym układem tlenków V_2O_5 – SrO – Cr_2O_3 m.in. w celu ustalenia wzoru nowego związku „NZ” oraz jego potencjalnych zastosowań.

LITERATURA

- [1] Tavassoli A., Kazemeini M., Fattahi M., Vafajoo L., Preparation, Physiochemical and Kinetic Investigations of V_2O_5/SiO_2 Catalyst for Sulfuric Acid Production, *Int. J. Eng* 29, 11, (2016), 1478–1488.
- [2] Khyzhun O.Y., Strunskus T., Grunert W., Woll Ch., Valence band electronic structure of V_2O_5 as determined by resonant soft X-ray emission spectroscopy, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom*, 149, (2005), 45–50.
- [3] Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catal. Commun.*, 8, (2007), 1107–1111.
- [4] Fonseca G.A., Puerto M.A., Córdoba W.Y., Sosa W.O., Otálora J., Rodríguez J.A., Determination of the structural, electronic and optical properties of strontium oxide from density functional theory, *Av. Cien. Ing.*, 3(2), (2012), 149–158.
- [5] Chen J., Li C., Xiang H., Tang Y., Fang L., SrV_2O_6 : An ultralow-firing microwave dielectric ceramic for LTCC applications *Mater. Res. Bull.* 100, (2018), 377–381.
- [6] Karthik R., Kumar J.V., Chen S.M., Kumar P.S., Selvam V., Muthuraj V., A selective electrochemical sensor for caffeic acid and photocatalyst for metronidazole drug pollutant - A dual role by rod-like SrV_2O_6 , *Scientific Reports*, 7:7254, (2017), 1–17.
- [7] Zhou Q., Shao M., Chen T., Xu H., Strontium vanadate nanoribbons: Synthesis, characterization and detection of dopamine, *Mater. Res. Bull.* 45, (2010), 1051–1055.
- [8] Pati B., Choudhary R.N.P., Das P.R., Phase transition and electrical properties of strontium orthovanadate, *J. Alloys Compd.*, 579, (2013), 218–226.
- [9] Errandonea D., Gomis O., García-Domene B., Pellicer-Porres J., Katari V., Achary S.N., Tyagi A.K., New polymorph of $InVO_4$: A high-pressure structure with six-coordinated vanadium, *Inorg. Chem.*, 52(21), (2013), 12790–12798.
- [10] Huang Y., Li T., You Q., You X., Zhang Q., Zhang D., Xie G., Solvothermal synthesis and characterization of nanocrystalline vanadium- chromium composite oxides and catalytic ammoxidation of 2,6- dichlorotoluene, *Chin. J. Catal.*, 39, (2018), 1814–1820.

Xymena STACHURSKA*, Paweł NAWROTEK

WPLYW WYBRANYCH NANOCZĄSTEK NA AKTYWNOŚĆ LITYCZNĄ BAKTERIOFAGA T4

Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

W dobie dużego postępu cywilizacyjnego, który niesie ze sobą zarówno wiele korzyści jak i liczne niebezpieczeństwa, ciągle poszukuje się nowych rozwiązań mających chronić ludzkie zdrowie i życie, a także poprawiać jego jakość. To podejście jest szczególnie cenne w kontekście rozprzestrzeniającej się lekooporności patogenów bakteryjnych i ery postantybiotykowej [1], co w dużej mierze przyczyniło się do powrotu zainteresowania bakteriofagami (fagami), czyli wirusami będącymi wewnątrzkomórkowymi pasożytami bakterii. Ich cykl życiowy jest ściśle uzależniony od obecności gospodarza bakteryjnego, dla którego fagi są wysoce specyficzne [2]. Najważniejszą cechą bakteriofagów litycznych jest zdolność do lizy gospodarza bakteryjnego, w tym także antybiotykoopornych patogenów biofilmujących, co czyni fagi wyjątkowo cennym „narzędziem” antybakteryjnym [3]. Z uwagi na ich potencjał, należy poszukiwać także różnych możliwości aplikacyjnych bakteriofagów. Obiecujące może okazać się podejście współstosowania wirusów litycznych z innymi czynnikami bakteriobójczymi. Nanomateriały i nanocząstki oparte na pierwiastkach chemicznych, używane głównie w przemyśle oraz medycynie, gdzie wchodzi w skład zmodyfikowanych powierzchni, bio-rusztowań lub nośników leków [4], mogą stanowić jeden z takich czynników, z uwagi na ich właściwości antybakteryjne [5]. Biorąc pod uwagę możliwość zaistnienia synergizmu lub antagonizmu działania fagów litycznych i nanocząstek, należałoby zbadać ich możliwe interakcje.

Celem niniejszej pracy było wstępne oszacowanie możliwości zastosowania bakteriofaga litycznego T4 o potencjale terapeutycznym wraz z siedmioma różnymi nanocząstkami.

Materiałem użytym do badań był referencyjny szczep *Escherichia coli* K-12 C600 (służący jako gospodarz bakteryjny) oraz lityczny fag T4 (pochodzące z kolekcji Katedry Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej). Z kolei, nanocząstki wykorzystane w badaniach zostały udostępnione dzięki uprzejmości dra inż. Krzysztofa Cendrowskiego z Katedry Fizykochemii Nanomateriałów, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Wybranymi nanocząstkami były: TiO_2 , CNT-TiO_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, SiO_2 , Fe_3O_4 , $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, które testowano w trzech stężeniach wynoszących 0,5 mg/mL, 0,1 mg/mL i 0,05 mg/mL. Aktywność lityczna bakteriofaga T4 określona została poprzez wykonywanie pomiarów gęstości optycznej co 30 minut, z użyciem spektrofotometru NanoQuant infinite M200Pro (Tecan), w dziewięciu punktach czasowych (od 0 min do 240 min). Uzyskane dane poddano analizie statystycznej za pomocą metody ANOVA. Wartości P niższe niż 0,05 uznano za

*Adres do korespondencji: Xymena Stachurska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin, Polska, e-mail: xymena.stachurska@zut.edu.pl

istotne statystycznie. Wszystkie analizy przeprowadzono w programie OriginPro 8.1 (Origin-Lab Corporation).

Uzyskane wyniki wykazały, że istnieje statystycznie istotna różnica pomiędzy zdolnością faga T4 do lizy w obecności nanocząstek w stosunku do kontroli, w odniesieniu do użytego stężenia. Największe różnice w stosunku do kontroli odnotowano od 180 min obserwacji. Zaobserwowano zarówno zjawisko synergii, podczas której liza z udziałem niektórych nanocząstek była wyższa w stosunku do kontroli, a także zjawisko antagonizmu, podczas którego zdolność faga T4 do lizy w obecności nanocząstek znacząco spadała.

Tabela 1. Procentowe zestawienie wzrostów oraz spadków aktywności litycznej bakteriofaga T4 względem wybranych nanocząstek o stężeniu 0,5 mg/mL

Nanocząstka	Czas (min)		
	180	210	240
TiO ₂	-24,33%	-49,56%	-63,54%
CNT-TiO ₂	10,62%	24,89%	28,54%
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	11,51%	17,87%	16,56%
SiO ₂	1,32%	20,85%	16,11%
Fe ₃ O ₄	-7,15%	-27,99%	-27,80%
SiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	-4,38%	-27,16%	-45,36%
TiO ₂ -SiO ₂	-10,42%	-36,58%	-63,16%

Uzyskane wartości zmieniały się wraz z użytym stężeniem i rodzajem zastosowanej nanocząstki. Najwyższe stężenie nanocząstek wynoszące 0,5 mg/mL (tab. 1) pozwoliło na wykazanie zależności, według której wraz z upływem czasu różnice pomiędzy wartościami (w stosunku do kontroli) w dużej liczbie przypadków zwiększały się, przy czym tendencja ta jedynie częściowo powtarzała się przy stężeniach niższych, tj. 0,1 mg/mL i 0,05 mg/mL. Jednocześnie nanocząstki prezentujące działanie hamujące lizę fagową wywoływały szybszą redukcję aktywności litycznej bakteriofaga T4 w porównaniu do nanocząstek synergistycznie ją wzmagających.

Niniejsze badania ukazują potencjał ko-aplikacyjny nanocząstek, uwidoczniając możliwość ich współstosowania z fagami litycznymi z uwagi na występowanie działań synergistycznych. Jednakże kluczowym jest nie tylko dobranie odpowiedniego stężenia, ale także odpowiedniej nanocząstki, z uwagi na ryzyko wystąpienia antagonizmu.

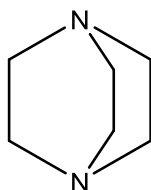
LITERATURA

- [1] Alanis A.J. Resistance to antibiotics: are we in the post-antibiotic era? *Archives of medical research*, 36(6) (2005), 697–705.
- [2] Monk A.B., Rees C.D., Barrow P., Hagens, S., Harper, D.R. Bacteriophage applications: where are we now? *Letters in applied microbiology*, 51(4) (2010), 363–369.
- [3] Azizian R., Nasser A., Askari H., Kalani M.T., Sadeghifard N., Pakzad I., Amini R., Nejad A.S.M., Jalilian F.A. Sewage as a rich source of phage study against *Pseudomonas aeruginosa* PAO. *Biologicals*, 43(4) (2015), 238–241.
- [4] Galdiero S., Falanga A., Vitiello M., Cantisani M., Marra V., Galdiero M. Silver nanoparticles as potential antiviral agents. *Molecules*, 16(10) (2011), 8894–8918.
- [5] Zhang W., Zhang X. Adsorption of MS2 on oxide nanoparticles affects chlorine disinfection and solar inactivation. *Water research*, 69 (2015), 59–67.

KATION BICYKLICZNY W STRUKTURZE NOWYCH CIECZY JONOWYCH

⁴¹Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Bicykliczna, trzeciorzędowa diamina o strukturze „klatki” o zwyczajowej nazwie DABCO przedstawiona na rys. 1 (IUPAC 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan) jest wykorzystywana jako odczynnik w reakcjach chemicznych, a także jako katalizator. Ze względu na wysoką reaktywność, niską toksyczność oraz korzystny profil ekonomiczny, stanowi ciekawy substrat w syntezie organicznej. W literaturze naukowej istnieją przykłady związków wykazujących aktywność biologiczną, których budowa oparta jest na strukturze DABCO. Przykładem są m. in. czwartorzędowe sole 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu o właściwościach bakteriobójczych i bakteriostatycznych względem bakterii Gram-dodatnich, a także bakterii Gram-ujemnych [1]. Potwierdzono także ich aktywność przeciwpasożytniczą i przeciwwirusową. Związki oparte na cząsteczce DABCO zostały z powodzeniem zastosowane w badaniach jako inhibitory napięciowo-zależnych kanałów potasowych w komórkach mięśnia sercowego (miocyty) oraz w komórkach układu nerwowego (neurony) [2].



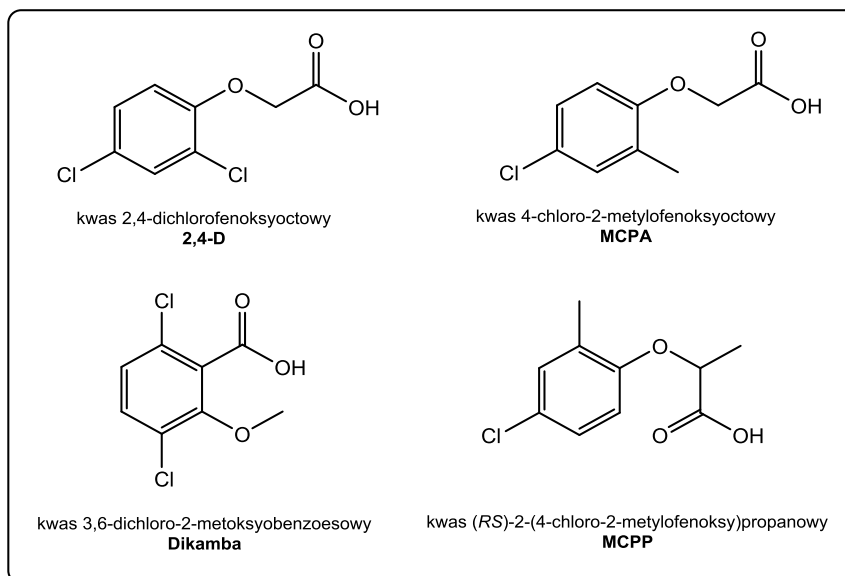
Rys. 1. Struktura 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO)

Ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids*, ILs) to związki organiczne o temperaturze topnienia poniżej 100°C, które zbudowane są z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. Liczbę tak zdefiniowanych związków szacuje się na około trylion. Biorąc pod uwagę projektowalność struktur ILs, w 2007 roku zaproponowano podział związków na generacje. Każda z generacji określa ściśle właściwości cieczy jonowych poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu. ILs wykazujące aktywność biologiczną należą do III generacji. Są to środki o działaniu m. in. chwastobójczym, deterentnym, grzybobójczym oraz bakteriobójczym [3].

Herbicydowe ciecze jonowe (z ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) zostały opisane w literaturze naukowej po raz pierwszy w 2011 roku. Powstały w wyniku poszukiwania nowych środków chwastobójczych, charakteryzujących się wyższą efektywnością, ale również niższą toksycznością względem środowiska naturalnego [4]. HILs mogą wykazywać selektywne lub nieselektywne działanie wobec roślin.

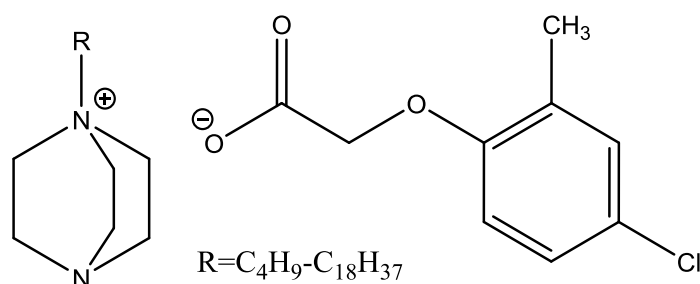
*Adres do korespondencji: Anna Turguła, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: anna.s.turgula@doctorate.put.poznan.pl

Większość środków chwastobójczych wykazuje mechanizm selektywny, polegający na niszczeniu roślin niepożądanych w uprawach, przy jednoczesnym zachowaniu roślin uprawnych. Przykłady herbicydów w postaci kwasów działających wobec roślin dwuliściennych przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Struktury popularnie stosowanych kwasów o selektywnym mechanizmie chwastobójczym

Nadrzędnym celem niniejszych badań było opracowanie efektywnej metody syntezy nieopisanych dotąd w literaturze naukowej cieczy jonowych zbudowanych z kationu będącego monoalkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu i anionu pochodzącego od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego.



Rys. 3. Struktura 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Ciecze jonowe przedstawione na rys. 3 otrzymano na drodze trój etapowej syntezy. Wydajność zsyntezowanych związków przekraczała 85%. Struktury ILs potwierdzono przy użyciu widm protonowych i węglowych magnetycznego rezonansu jądrowego (1H NMR oraz ^{13}C NMR). Widmo protonowe wykonane w deuterowanym metanolu pozwoliło określić występowanie atomów wodoru w strukturze heterocyklicznej czwartorzędowego kationu przy przesunięciach σ ppm = 3,1–3,3 (m, 6H) oraz 3,3–3,4 (m, 6H).

Zbadano rozpuszczalność nowych cieczy jonowych w celu określenia potencjału aplikacyjnego. Zsyntezowane ILs są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych polarnych

aprotycznych: aceton, octan etylu czy DMSO oraz w rozpuszczalnikach polarnych protycznych: woda, metanol czy izopropanol. Uzyskane ciecze jonowe wykazują aktywność biologiczną [5].

LITERATURA

- [1] Yarinich L.A., Burakova E.A., Zakharov B.A., Boldyreva E.I., Babkina I.N., Tikunova N.V., Silnikov V.N. Synthesis and structure-activity relationship of novel 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivatives as potent antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 95 (2015) 563–573.
- [2] Engel R., Rizzo J.L.I., Rivera C., Ramirez M., Huang M.L., Klaritch-vrana B., Engel J.F. Polycations. 18. The synthesis of polycationic lipid materials based on the diamine 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *Chemistry and Physics of Lipids*. 158 (2009) 61–69.
- [3] Hough W.L., Śmiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T, Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H. Jr., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*. 31 (2007) 1429–1436.
- [4] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron*. 67 (2011) 4838–4844.
- [5] Turguła A., Materna K., Gwiazdowska D., Walkiewicz F., Marcinkowska K., Pernak J. Difunctional ammonium ionic liquids with bicyclic cations. *New Journal of Chemistry*. 43 (2019) 4477–4488.

Alicja SZYMAŃSKA*

OTRZYMYWANIE WĘGLA AKTYWNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

ABSTRAKT

Przedstawiono sposób otrzymywania węgla aktywnego ze skórek pomarańczy poprzez aktywację chemiczną wodorotlenkiem potasu. Skórki pomarańczy stanowiły pozostałość po procesie wyodrębniania limonenu na drodze destylacji z parą wodną. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji-desorpcji azotu mierzonych w -196°C .

WPROWADZENIE

Ogóln światowa produkcja owoców cytrusowych wynosi ponad 88 milionów ton rocznie, a 80% tej liczby stanowią pomarańcze. Zgodnie z danymi Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) największymi producentami pomarańczy są Brazylia, Stany Zjednoczone oraz Chiny. Ponad połowa wyprodukowanych pomarańczy przetwarzana jest na soki owocowe oraz marmolady. Odpady po tych procesach stanowią 50–60% pierwotnej masy owoców i składają się z 60–65% skórek oraz 30–35% tkanki wewnętrznej i nasion [1, 2].

Odpadowa biomasa zyskuje coraz większe znaczenie na całym świecie, gdyż jest ona surowcem odnawialnym, powszechnie dostępnym, tanim i przyjaznym dla środowiska. Jednym ze skutecznych zastosowań biomasy jest wytwarzanie węgla aktywnego, który jest materiałem o wysoce rozwiniętej porowatości. Węgłe aktywne można otrzymać z różnych rodzajów biomas np. skórek pomarańczy, osadek kolb kukurydzy, łusek ryżowych, pestek wiśni, łupin orzecha kokosowego czy orzecha włoskiego [3–6].

Celem pracy było otrzymanie mikroporowatego węgla aktywnego ze skórek pomarańczy do potencjalnego zastosowania w procesach adsorpcyjnych.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Wysuszone skórki pomarańczowe utarto w młynku, a następnie dodano do nich wodorotlenek potasu w stosunku masowym 1 : 1. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie suszono w 200°C przez 19 godzin. Po tym czasie materiał karbonizowano w temperaturze 700°C oraz 800°C w atmosferze azotu. Po

* Adres do korespondencji: Alicja Szymańska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.szymanska@zut.edu.pl

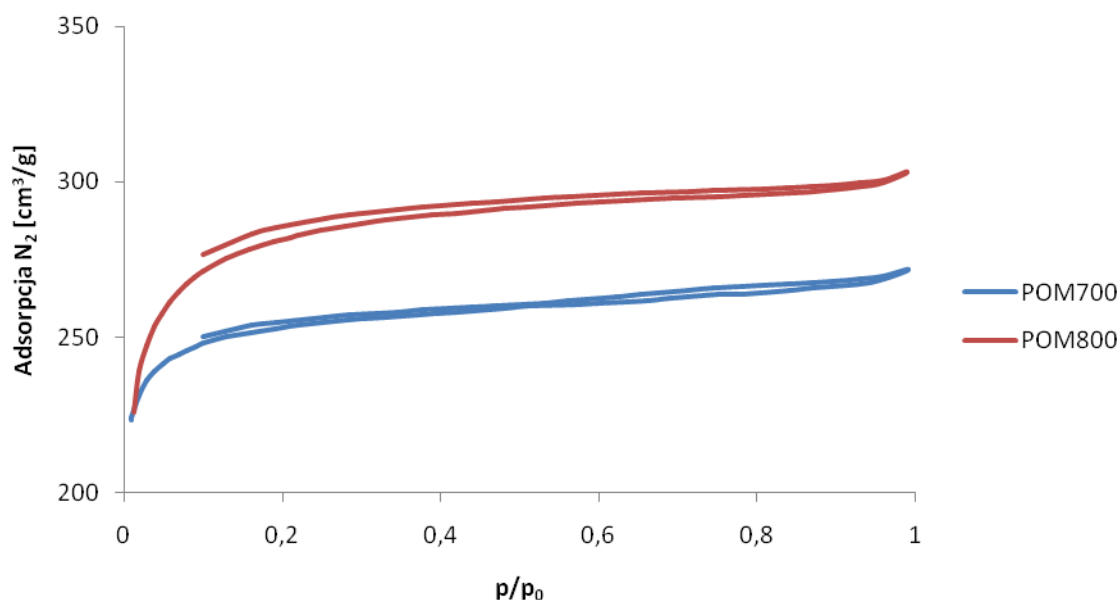
procesie karbonizacji materiał przemywano wodą dejonizowaną do pH wynoszącego około 6,5, następnie traktowano roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/dm^3 przez 19 godzin i ponownie przemywano wodą dejonizowaną oraz suszono przez 19 godzin w temperaturze 200°C . W ten sposób otrzymano węgle aktywne oznaczone akronimem POM700 oraz POM800.

W celu pełnej charakterystyki powierzchni otrzymanych węgli aktywnych wyznaczono izotermę adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C przy użyciu analizatora Autosorb firmy Quantachrome Instruments (USA). Powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono zgodnie z wielopunktowym równaniem Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) oraz dystrybucję wielkości porów wyznaczono za pomocą metody QSDFT opartą o teorię funkcjonału gęstości, natomiast całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanego pod ciśnieniem $p/p_0 \approx 1$. Wartości tych parametrów przedstawiono w tab. 1, a izotermę adsorpcji-desorpcji azotu na rys. 1.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów

Materiał	S_{BET} [m^2/g]	MPV [cm^3/g]	TPV [cm^3/g]
POM700	1011	0,361	0,421
POM800	1092	0,404	0,470

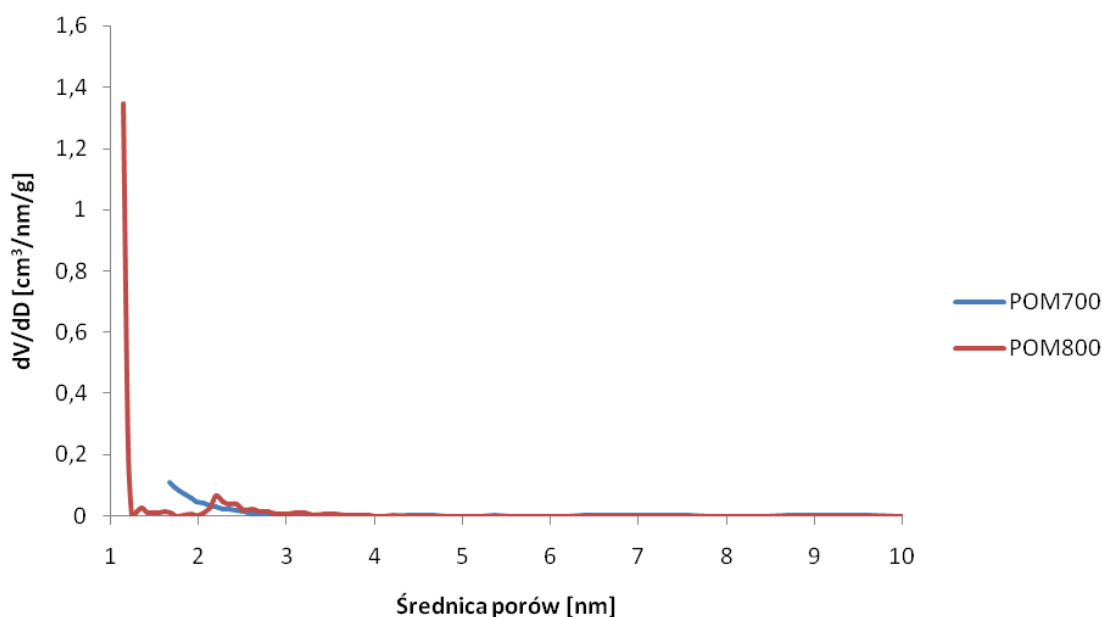
Powierzchnia właściwa otrzymanych węgli aktywnych zwiększyła się wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji z $1011 \text{ m}^2/\text{g}$ do $1092 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiał karbonizowany w 800°C charakteryzował się bardziej rozwiniętą strukturą porowatą – wartość MPV wyniosła $0,404 \text{ cm}^3/\text{g}$, natomiast wartość TPV wyniosła $0,470 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Rys. 1. Izotermę adsorpcji-desorpcji N_2 materiałów POM700 oraz POM800

Izotermę adsorpcji-desorpcji azotu materiału POM700 można sklasyfikować jako typ I(a), a materiału POM800 jako typ I(b) zgodnie z klasyfikacją IUPAC. Otrzymane izotermę świadczą o dobrze rozwiniętej mikroporowatej strukturze otrzymanych węgli aktywnych.

Na rysunku 2 przedstawiono rozkład wielkości porów badanych materiałów.



Rys. 2. Rozkład wielkości porów materiałów POM700 oraz POM800

Zamieszczony wykres przedstawia rozkłady wielkości porów materiałów POM700 oraz POM800, które zostały ustalone przy pomocy izoterm adsorpcji azotu. W przypadku obu materiałów dominującą objętość zajmują mikropory o średnicach poniżej 1,7 nm.

WNIOSKI

Węgłe aktywne uzyskane ze skórek pomarańczy w wyniku aktywacji KOH mają dobrze rozwiniętą mikroporowatą strukturę. Otrzymane materiały charakteryzowały się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą i dużą objętością mikroporów, co czyni je materiałami o potencjalnym zastosowaniu w procesach adsorpcyjnych.

LITERATURA

- [1] Sharma K., Mahato N., Cho M.H., Lee Y.R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition* 34 (2017) 29–46.
- [2] Negro V., Mancini G., Ruggeri B., Fino D. Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. *Bioresource Technology* 214 (2016) 806–815.
- [3] Tzong-Horng L. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 129–142.
- [4] Islam M.S., Rouf M.A. Waste biomass as sources for activated carbon production-A review. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research* 47(4) (2012) 347–364.
- [5] Yahya M.A., Al-Qodah Z., ZanariahNgah C.W. Agricultural bio waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46 (2015) 218–235.
- [6] Lahti R., Bergna D., Romar H., Tuutila T., Hu T., Lassi U. Physico-Chemical Properties and Use of Waste Biomass-Derived Activated Carbons, *Chemical Engineering Transactions* 57 (2017) 43–48.

Magdalena SZYMAŃSKA*, Radosław DROZD, Jolanta KARAKULSKA

BIOPOLIMERY POCHODZENIA MIKROBIOLOGICZNEGO JAKO NOŚNIKI ENZYMÓW WSPIERAJĄCYCH ERADYKACJE BIOFILMÓW TWORZONYCH PRZEZ *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*

Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Mikroorganizmy bytujące w środowisku naturalnym często tworzą złożone kompleksy zwane biofilmami, które ułatwiają im kolonizację różnego rodzaju powierzchni biotycznych i abiotycznych. Wytworzona przez mikroorganizmy swoista bariera stanowi skuteczną ochronę przed działaniem czynników zewnętrznych takich jak promieniowanie UV, a także uniemożliwia wnikanie do wnętrza biofilm substancji o właściwościach antymikrobiologicznych, w tym niestety również antybiotyków, obniżając skuteczność antybiotykoterapii.

Macierz biofilmu jest strukturą bardzo zróżnicowaną pod względem budowy molekularnej w skład której wchodzi biopolimery będące połączeniem białek, homo- lub hetero-oligosacharydów określanymi jako pozakomórkowe substancje polimerowe (EPS). Oprócz EPS w skład macierzy zewnątrzkomórkowej biofilmu mogą wchodzić kwasy nukleinowe oraz lipidy [1]. Biofilmy stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia, a nawet życia ludzi i zwierząt umożliwiając drobnoustrojom kolonizację między innymi linii produkcyjnych w przemyśle spożywczym prowadząc do skażenia wytwarzanych produktów. Duży problem dotyczy również środowisk szpitalnych gdzie ponad połowa wszystkich zakażeń wywołana jest przez drobnoustroje biofilmujące. Niestety zróżnicowanie w budowie macierzy biofilmu sprawia, że są one strukturą bardzo trudną do eradykacji, dlatego też poszukiwane są metody, które by skutecznie wpierały ten proces.

Jedną z metod wspomagania antybiotykoterapii będącej jak dotąd podstawową metodą walki z zakażeniami może być zastosowanie enzymów mających zdolność do rozkładu składników wchodzących w skład macierzy biofilmu. W procesie tym możliwe jest wykorzystanie potencjału szerokiej gamy enzymów dostępnych komercyjnie. Jednakże bardziej obiecującym jest wykorzystanie enzymów, które wchodzi w skład kompleksu białek odpowiedzialnych za jej biosyntezę. Rodzaj wytwarzanych przez mikroorganizmy substancji wchodzących w skład macierzy różni się istotnie między rodzajami, gatunkami, a nawet szczepami bakterii. Do chwili obecnej przeprowadzonych zostało wiele badań dotyczących struktury biofilmu wielu gatunków mikroorganizmów. Jednym z nich jest *Pseudomonas aeruginosa*, którego macierz biofilmu budowana jest przez, co najmniej trzy egzopolisacharydy

* Adres do korespondencji: Magdalena Szymańska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin, Polska, e-mail: magdalena.szymanska@zut.edu.pl

Pel, Psl oraz alginian. Polisacharyd Pel zbudowany jest z częściowo acetylowanej N – acetylglukozaminy i N – acetylogalaktozaminy. W proces syntezy oligosacharydu Pel zaangażowanych jest siedem białek tworzących transbłonowy kompleks. Jednym z nich jest PelA posiadający domeny o aktywności deacetylazy oraz hydrolazy glikozydowej (PelA_h), której rola polega na ustalaniu długości łańcucha egzopolisacharydu oraz rozkładu cząsteczek EPS, które nie były syntetyzowane w odpowiedni sposób. Domena białka PelA o aktywności hydrolitycznej może także być wykorzystana jako doskonałe „narzędzie molekularne” do depolimeryzacji egzopolisacharydu Pel obecnego w macierzy biofilmu *P. aeruginosa* [2, 3, 4].

Celem niniejszej pracy była synteza rekombinowanej domeny o aktywności hydrolitycznej białka PelA oraz jej immobilizacja na nośniku opartym o polimery wytwarzane przez bakterie z rodzaju *Komagataeibacter xylinus*.

W celu otrzymania rekombinowanej domeny PelA_h, część genu *pelA* z *Pseudomonas aeruginosa* PAO-1, została wprowadzona do wektora ekspresyjnego pET28a z wykorzystaniem metody Fast Cloning [5], który z kolei został wprowadzony do komórek *E.coli* BL-21(DE3). Do oczyszczenia rekombinowanej domeny PelA_h wykorzystano chromatografię metalopowinowactwa (IMAC). Następnie PelA_h poddano procesowi immobilizacji na biopolimerze takim jak celuloza bakteryjna. Otrzymany układ testowany był pod kątem aktywności antybiofilmowej o potencjalnym zastosowaniu jako specyficzny materiał opatrunkowy wspierający terapię w zakażeniach *P. aeruginosa*.

LITERATURA

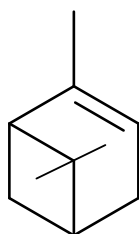
- [1] Flemming H.K., Wingender J. The biofilm matrix. *Nat. Rev. Microbiol.* 8 (2010) 623–633.
- [2] Jennings L.K., Storek K.M., Ledvina H.E., Coulon C., Marmont L.S., Sadovskaya I. Pel is a cationic exopolysaccharide that cross-links extracellular DNA in the *Pseudomonas aeruginosa* biofilm matrix. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 112 (2015) 11353–11358.
- [3] Colvin K.M., Gordon V.D., Murakami K., Borlee B.R., Wozniak D.J., Wong G.C.L., Parsek M.R. The pel polysaccharide can serve a structural and protective role in the biofilm matrix of *Pseudomonas aeruginosa*. *PLoS Pathog.* 7 (2011) 1. doi: 10.1371/journal.ppat.1001264.
- [4] Baker P., Hill P.J., Snarr B.D., Alnabelseya N., Pestrak M.J., Lee M.J. Exopolysaccharide biosynthetic glycoside hydrolases can be utilized to disrupt and prevent *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. *Sci Adv.* 2 (2016) 5. doi: 10.1126/sciadv.1501632.
- [5] Li C., Wen A., Shen B., Lu J., Huang Y., Chang Y. FastCloning: a highly simplified, purification-free, sequence- and ligation-independent PCR cloning method. *BMC Biotechnol.* 11 (2011) 92. doi: 10.1186/1472-6750-11-92.

Jadwiga TOŁPA*, Piotr MIĄDLICKI, Agnieszka WRÓBLEWSKA

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ALFA-PINENU ORAZ JEGO TLENOWYCH POCHODNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Alfa-pinen jest jednym z biologicznie aktywnych związków przejściowych należących do grupy terpenów, pochodnych izoprenu o wzorze ogólnym $C_{10}H_{16}$. Strukturę chemiczną alfa-pinenu przedstawiono na rys. 1 [1].

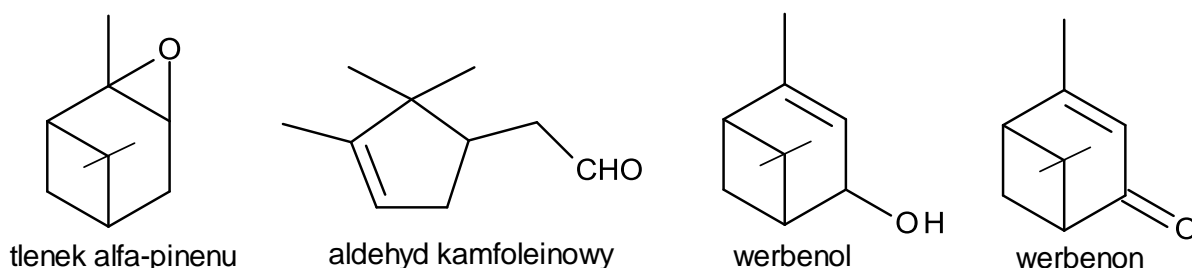


Rys. 1. Struktura alfa-pinenu [1]

Alfa-pinen występuje w olejkach eterycznych oraz w terpentynie, pozyskiwanych z roślin iglastych, głównie sosny. Terpen ten można wyodrębnić z olejku sosnowego metodą destylacji z parą wodną. Surowiec zielarski stanowią młode pędy i igły sosny zwyczajnej [2]. Zawartość alfa-pinenu w olejku sosnowym wynosi od 14% do 65% [2, 3]. Alfa-pinen występuje również w olejku terpentynowym (terpentyna oczyszczona) w ilości do 80%. Olejek terpentynowy pozyskuje się z terpentyny balsamicznej poprzez rektyfikację próżniową [2, 4, 5]. Związek pochodzenia naturalnego – alfa-pinen ma działanie antyseptyczne i przeciwbakteryjne [6]. Ponadto, posiada on właściwości przeciwnowotworowe. Wykazano, że terpen ten hamuje rozwój komórek nowotworowych wątrobiaka BEL – 7402 [7]. Ponadto alfa-pinen jest wykorzystywany w leczeniu chorób serca, oskrzeli i płuc [8].

Jednym z najważniejszych procesów chemicznych jakiemu ulega alfa-pinen jest utlenianie. Proces ten pozwalana na uzyskanie szeregu produktów tlenowych o licznych zastosowaniach w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, perfumeryjnym oraz w medycynie. Do najważniejszych produktów tej reakcji należą: tlenek alfa-pinenu, aldehyd kamfoleinowy (kamfenal), werbenol oraz werbenon. Na rys. 2 przedstawiono struktury tych związków [9].

* Adres do korespondencji: Jadwiga Tołpa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: jadwiga.tolpa@zut.edu.pl, piotr.miadlicki@zut.edu.pl, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl



Rys. 2. Struktury głównych produktów utleniania alfa-pinenu [9]

Pochodne tlenowe alfa-pinenu, ze względu na swoje właściwości smakowe i zapachowe, są stosowane jako dodatki do napojów, żywności, kosmetyków oraz perfum. Werbenon – jest to bicykliczny keton, który występuje w niektórych warzywach, owocach oraz ziołach, np. w koprze, rozmarynie, truskawkach, malinach, mięcie, gdzie pełni rolę komponentu zapachowego [10]. Główne źródła werbenonu przedstawiono na rys. 3.



maliny



truskawki



mięta



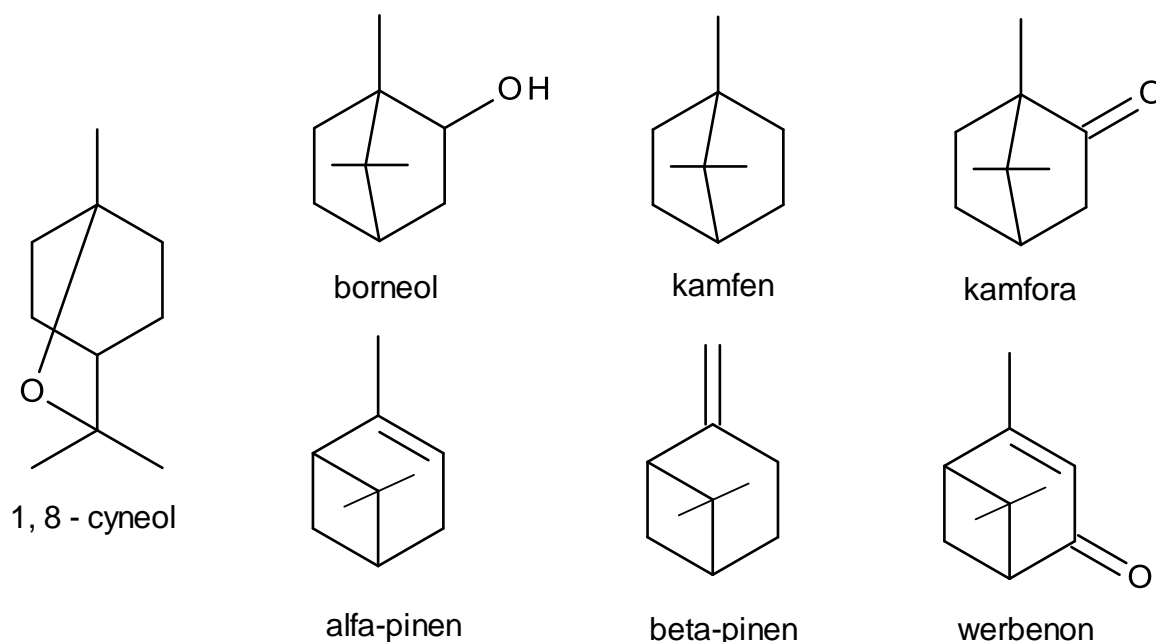
koper



rozmaryn

Rys. 3. Główne źródła werbenonu

Werbenon jest jednym z głównych składników olejku rozmarynowego. Poza werbenonem w skład olejku rozmarynowego wchodzi około 200 związków, a w większych ilościach występują w nim: 1,8- cyneol, borneol, kamfen, kamfora, alfa-pinen oraz beta-pinen [11]. Struktury chemiczne głównych składników olejku rozmarynowego przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Struktury głównych składników olejku rozmarynowego [11]

Aldehyd kamfoleinowy jest półproduktem w syntezie santalolu [12]. Santalol można pozyskać z olejku z drzewa sandałowego metodą destylacji z parą wodną. Zawartość santalolu w olejku sandałowym wynosi około 55%. Związek ten jest głównie stosowany jako dodatek smakowy i aromatyzujący do żywności, perfum oraz detergentów [13]. Natomiast werbenol jest dodawany do mięs, zup, lodów oraz napojów. Związek ten może pełnić rolę stabilizatora oraz naturalnego aromatu spożywczego w żywności [14].

Utlenianie alfa-pineny można prowadzić z zastosowaniem różnych utleniaczy, np. nadtlenku wodoru, tlenu czy wodorotlenków organicznych oraz z użyciem różnych katalizatorów, w tym katalizatorów tytanowo-silikaliowych [15]. Zarówno bicykliczna budowa alfa-pineny, jak i obecność w jego strukturze wiązania podwójnego czyni go związkiem o dużej reaktywności. Poza utlenianiem, alfa-pinen jest stosowany jako substrat w wielu innych reakcjach chemicznych, np. w izomeryzacji, epoksydacji, hydratacji oraz dehydroizomeryzacji [16].

Obecnie w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prowadzone są badania nad opracowaniem najkorzystniejszych warunków procesu utleniania związku pochodzenia naturalnego – alfa-pineny na katalizatorach tytanowo-silikaliowych w kierunku otrzymywania jego tlenowych pochodnych: tlenu alfa-pineny, aldehydu kamfoleinowego, werbenolu oraz werbenonu.

LITERATURA

- [1] Isidorov V., Pirożnikow E., Jaroszyńska J. Emisja roślinna lotnych związków organicznych (LZO) oraz ich znaczenie ekologiczne. *Kosmos* 44 (1995) 169–186.
- [2] Góra J., Lis A. Najcenniejsze olejki eteryczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. 2005.
- [3] Kędzia A., Ziółkowska-Klinkosz M., Kędzia A.W., Wojtaszek-Słomińska A., Kusiak A., Kochańska B., Aktywność przeciwgrzybicza olejku sosnowego (*Oleum Pini sylvestris*). *Post. Fititer* 4 (2012) 211–215.
- [4] Strzelecka H., Kowalski J. Encyklopedia zielarstwa i ziołolecznictwa. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 2000.
- [5] Kohlmünzer S. Farmakognozja. Wyd. Lek. PZWL. Warszawa. (2013).

- [6] Kalembe D. Antibacterial and antifungal properties of essential oils (in Polish). *Post. Mikrobiol.* 38 (1998) 165–184.
- [7] Chen W., Liu Y., Li M., Mao J., Zhang L., Huang R., Ye L. Anti-tumor effect of α -pinene on human hepatoma cell lines through inducing G2/M cell cycle arrest. *J Pharm Sci-U.S.* 127(2015) 332–338.
- [8] Santos M.R., Moreira F.V., Fraga B.P., Souza D.P.D., Bonjardim L.R., Quintans-Junior L.J. Cardiovascular effects of monoterpenes: a review. *Rev Bras Farmacogn* 21(2011), 764–771.
- [9] Casuscelli S.G., Eimer G.A., Canepa A., Heredia A.C., Poncio C.E., Crivello M.E., Herrero E.R. Ti-MCM-41 as catalyst for α -pinene oxidation: Study of the effect of Ti content and H₂O₂ addition on activity and selectivity. *Catal Today* 133 (2008) 678–683.
- [10] Trytek M., Paduch R., Fiedurek J., Kandefer-Szerszeń M. Monoterpeny–stare związki, nowe zastosowania i biotechnologiczne metody ich otrzymywania. *Biotechnologia*, 1(2007) 135–155.
- [11] Nowak K., Ogonowski J., Jaworska M. Rozmaryn-roślina bogata w związki biologicznie czynne. *Chemik*, 67 (2013) 133–135.
- [12] Suh Y.W., Kim N.K., Ahn W.S., Rhee H.K. Redox-mesoporous molecular sieve as a bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene. *J Mol Catal A-Chem* 174 (2001) 249–254.
- [13] Karl-Georg F., Franz-Josef H., Johannes P., Wilhelm P., Dietmar S., Kurt B., Horst S. Flavors and Fragrances in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002.
- [14] Negoï A., Parvulescu V.I., Tudorache M. Peroxidase-based biocatalysis in a two-phase system for allylic oxidation of α -pinene. *Catal Today* 306 (2018) 199–206.
- [15] Feliczak-Guzik A., Nowak I. Otrzymywanie środków zapachowych na drodze utleniania terpenów z wykorzystaniem zasad zrównoważonej chemii, *Wiad. Chem.* 64 (2010) 787–808.
- [16] Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev* 107 (2007) 2411–2502.

Agnieszka WOJCIECHOWSKA, Zofia LENDZION-BIELUŃ*

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE MODYFIKOWANYCH NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

STRESZCZENIE

Opracowano syntezę nanocząstek magnetytu wykorzystując metodę współstrąceniową wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Nanocząstki magnetytu (Fe_3O_4) zostały zmodyfikowane poprzez dodatek otoczki z węgla ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) oraz ditlenku tytanu ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$). Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane za pomocą metod XRD oraz BET. Zbadano ich właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów arsenu, ołowiu oraz kadmu z roztworów wodnych.

WPROWADZENIE

Ze względu na wysoką wydajność, niski koszt oraz dostępność szerokiej gamy adsorbentów procesy adsorpcyjne są często stosowaną metodą usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków. Wadą metody jest trudność oddzielenia adsorbenta od roztworu po zakończonym procesie oraz brak odpowiednich adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń przy bardzo niskim stężeniu metalu [1].

Magnetyt o rozmiarach poniżej 30 nm charakteryzuje się właściwościami superparamagnetycznymi oraz rozwiniętą powierzchnią. Adsorbenty na bazie nanocząstek magnetycznych mogą być łatwo oddzielane od roztworu na drodze separacji magnetycznej, która jest tania, szybka i łatwą metodą. Wadą stosowania nanocząstek tlenku żelaza(II i III) jest jego podatność na aglomerację oraz utlenianie, w tym celu podczas otrzymywania magnetytu stosuje się dodatkowe związki w celu wytworzenia warstwy ochronnej np. glukoza, sacharoza czy SiO_2 [2].

PREPARATYKA

Synteza nanocząstek magnetytu polegała na rozpuszczeniu chlorku żelaza(III) i chlorku żelaza(II) w stosunku 2:1 w wodzie. Po uzyskaniu klarownego roztworu dodano 25% r-r amoniaku. Całość roztworu przeniesiono do teflonowego pojemnika i umieszczono w reaktorze mikrofalowym. W reaktorze mieszaninę ogrzewano przy pomocy mikrofal

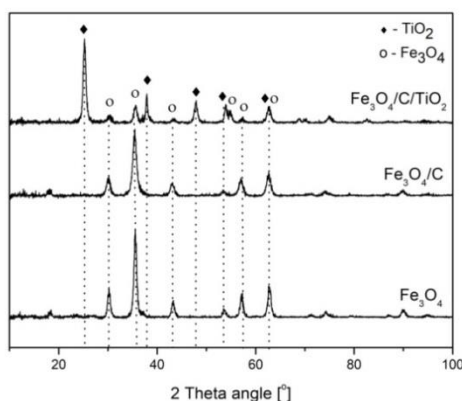
*Adres do korespondencji: Agnieszka Wojciechowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: awojciechowska152@wp.pl.

w temperaturze ok. 140°C przez 20 min. Otrzymane nanocząstki oddzielono od roztworu na drodze separacji magnetycznej i przemyto wodą oraz etanolem. Ostatnim etapem było suszenie w 60°C przez 10 h.

Przeprowadzono również dwie modyfikacje procesu syntezy nanocząstek magnetycznych. Pierwsza polegała na dodaniu glukozy, jako prekursora węgla, podczas syntezy magnetytu. Natomiast druga modyfikacja polegała na syntezie nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$. Proces polegał na dodaniu do wcześniej otrzymanego magnetytu pokrytego warstwą węgla $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ etanolu oraz wody amoniakalnej i sonifikowaniu otrzymanej zawiesiny przez 15 min. Następnie dodano tetrabutoksy tytan (TBOT), jako prekursora TiO_2 i dalej sonifikowano przez 1h. Otrzymaną fazę stałą oddzielono na drodze dekantacji i sączenia. Do otrzymanego osadu dodano wodę dejonizowaną, etanol oraz wodę amoniakalną i sonifikowano. Zawiesinę ponownie umieszczono w reaktorze mikrofalowym i ogrzewano przez 1 h w temperaturze 160°C. Otrzymane struktury przemyto oraz suszono w takich samych warunkach jak czysty magnetyt.

WYNIKI

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) określono skład fazowy oraz średni rozmiar krystalitów. Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogramy czystego magnetytu i magnetytu modyfikowanego węglem oraz ditlenkiem tytanu. Na wszystkich dyfraktogramach zaobserwowano występowanie charakterystycznych refleksów pochodzących od fazy magnetytowej. Dodatkowo w przypadku $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ występują charakterystyczne refleksy pochodzące od fazy anatazowej.



Rys. 1. Dyfraktogramy Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$

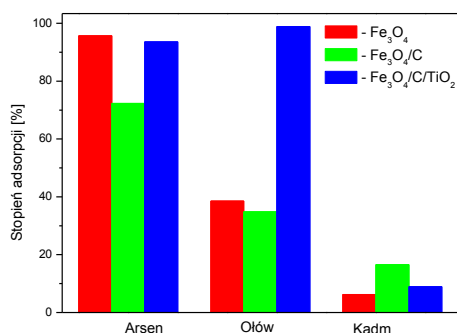
W tabeli 1 przedstawiono średni rozmiar krystalitów, powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów otrzymanych nanocząstek. Korzystając ze wzoru Scherrera wyznaczono średni rozmiar krystalitów Fe_3O_4 oraz TiO_2 . Poprzez zastosowanie promieniowania mikrofalowego uzyskano cząstki magnetytu poniżej 20 nm. Dodatek otoczki węglowej spowodował zmniejszenie się średniego rozmiaru krystalitów nanocząstek Fe_3O_4 . Na podstawie analizy BET wyznaczono powierzchnię właściwą otrzymanych materiałów. Najmniejszą powierzch-

nią właściwą charakteryzował się czysty magnetyt 79 m²/g. Dodatek otoczki węglowej oraz TiO₂ spowodował wzrost powierzchni właściwej odpowiednio do 88 m²/g i 197 m²/g.

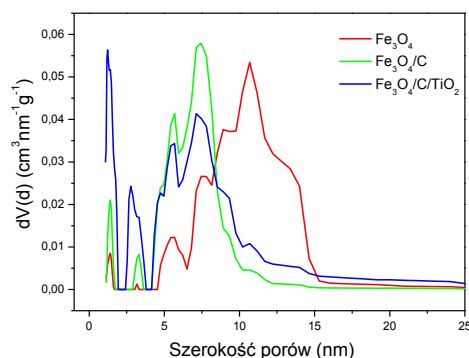
Tabela 1. Średni rozmiar krystalitów, powierzchnia właściwa oraz całkowita objętość porów otrzymanych nanomateriałów

Nazwa materiału	Średni rozmiar krystalitów Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]
Fe ₃ O ₄	13,6	79	0,302
Fe ₃ O ₄ /C	9,6	88	0,200
Fe ₃ O ₄ /C/TiO ₂	9,2/15,2	197	0,321

Przeprowadzono badania adsorpcji jonów arsenu, ołowiu oraz kadmu z roztworów wodnych o stężeniu początkowym 10 mg/l. W przypadku jonów arsenu najlepsze właściwości adsorpcyjne wykazywał czysty magnetyt, który posiadał największy udział mezoporów o rozmiarach około 11 nm, rys. 3. Wysokie właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów arsenu i ołowiu wykazywał materiał modyfikowany ditlenkiem tytanu. Materiał modyfikowany węglem, który miał największy udział porów o wielkości około 7 nm, wykazywał największy stopień adsorpcji jonów kadmu.



Rys. 2. Stopień adsorpcji arsenu, ołowiu i kadmu w otrzymanych materiałach



Rys. 3. Rozkład porów w otrzymanych materiałach wyznaczony metodą DFT

WNIOSKI

Zastosowanie reaktora mikrofalowego umożliwiło otrzymanie materiałów o rozmiarach poniżej 20 nm. Dodatek TiO₂ pozwolił na zwiększenie powierzchni właściwej otrzymanych materiałów. Nanocząstki Fe₃O₄/C/TiO₂ wykazywały wysoki stopień adsorpcji (powyżej 90%) jonów arsenu i ołowiu.

LITERATURA

- [1] Yadav V.B., Gadi R., Kalra S., Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review, *J. Environ. Manage.*, 232 (2019) 803–817.
- [2] Pang Y.L., Lim S., Ong H.C., Chong W.T., Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 9–34.

Marta WOJCIESZAK, Katarzyna MATERNA, Tomasz RZEMIENIECKI,
Damian Krystian KACZMAREK, Daria CZURYSZKIEWICZ, Michał NIEMCZAK*

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE SURFAKTANTÓW NIEJONOWYCH Z UGRUPOWANIEM OKSYETYLENOWYM

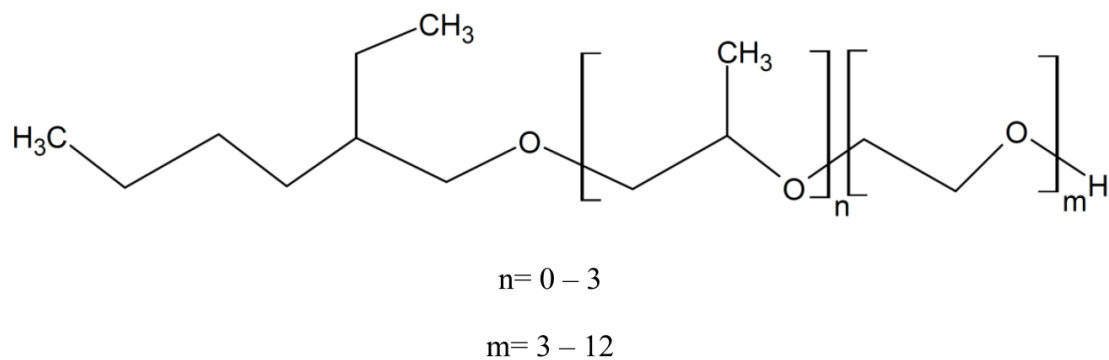
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zakład Technologii Chemicznej

Powszechnie uważa się, że pierwszym związkami powierzchniowo czynnymi (ZPC) stosowanym na świecie było mydło. Choć historia produkcji mydeł sięga starożytności, to niewątpliwie stanowi podstawę dla syntezy współczesnych związków o aktywności powierzchniowej. Obecnie ZPC wchodzi w skład niemalże każdego produktu codziennego użytku. Kosmetyki, leki, detergenty, środki ochrony roślin, to tylko kilka z przykładów ich wykorzystania. Szerokie zastosowanie tych związków wynika z ich specyficznych właściwości. Dzięki budowie amfifilowej (połączenia części hydrofilowej z hydrofobową), ZPC charakteryzują się między innymi zdolnością do obniżania napięcia powierzchniowego, bardzo dobrymi właściwościami zwilżającymi czy pianotwórczymi. Mimo ugruntowanej pozycji ZPC na rynku, nadal poszukuje się tanich i bezpiecznych dla środowiska związków. Jedną z propozycji nowych niejonowych surfaktantów są polioksyalkilenowane pochodne 2-etyloheksanolu (rys.1) [1–4].

Celem pracy było określenie właściwości powierzchniowych polioksyalkilenowanych pochodnych 2-etyloheksanolu.

Przeprowadzone pomiary wykazały, że badane związki charakteryzują się aktywnością powierzchniową porównywalną z handlowymi, niejonowymi ZPC. Określono takie parametry, jak: nadmiar powierzchniowy (Γ_{max}), minimalną powierzchnię niezbędną do zaadsorbowania związku (A_{min}), skuteczność redukcji napięcia międzyfazowego (Π_{CMC}), równowagowe napięcie powierzchniowe (γ_{CMC}) oraz zdolność surfaktantu do zmniejszania napięcia na granicy międzyfazowej (pC_{20}). W końcowym etapie wyznaczono korelacje pomiędzy powyższymi parametrami a strukturą polioksyetylenowanych pochodnych 2-etyloheksanolu.

*Adres do korespondencji: Marta Wojcieszak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: marta.d.wojcieszak@doctorate.put.poznan.pl



Rys. 1. Wzór strukturalny polioksyetylenowanych pochodnych 2-etyloheksanolu [1,2]

LITERATURA

- [1] Chruściel A., Hreczuch W., Dąbrowska K., Materna K., Sznajdrowska A. Interfacial Activity of 2-Ethylhexan-1-ol Based Surfactants in Quasi-ternary Systems. *J. Surfactants Deterg.* 19 (2016) 83–101.
- [2] Hreczuch W., Dąbrowska K., Chruściel A., Sznajdrowska A., Materna K. 2-Ethylhexanol Derivatives as Nonionic Surfactants: Synthesis and Properties, *J. Surfactants Deterg.* 19 (2016) 155–164.
- [3] Castro M.J.L., Ojeda C., Fernandez Cirelli A. Advances in surfactants for agrochemicals. *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014) 85–95.
- [4] Gajec M., Król A., Kukulska-Zajac E. Determination of surfactants in environmental samples descending from areas of oil and gas industry activity. *Nafta-Gaz* 5 (2017) 340–349.

MARTA WÓJTOWICZ*, GRAŻYNA DĄBROWSKA, ELŻBIETA FILIPEK

BADANIA UKŁADU $\text{CuTa}_2\text{O}_6\text{--CuV}_2\text{O}_6$ METODAMI XRD, DTA-TG I IR

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Przegląd literatury wykazał, że związki CuTa_2O_6 i CuV_2O_6 ze względu na swoje właściwości znajdują coraz więcej zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. CuV_2O_6 jest bardzo obiecującym materiałem katodowym do akumulatorów litowych. Z kolei CuTa_2O_6 jest składnikiem materiałów piezoelektrycznych, wykorzystywanych w transformatorach, silnikach transdukcyjnych i urządzeniach akustycznych.

Podstawowe dane fizykochemiczne tych związków są znane. Związek CuTa_2O_6 posiada dwie odmiany polimorficzne: jednoskośną i tetragonalną [1, 2]. Temperatura przemiany polimorficznej odmiany jednoskośnej w tetragonalną wynosi 227°C [3]. Tylko nieliczni autorzy sugerują istnienie rombowej odmiany związku CuTa_2O_6 [4]. Związek CuTa_2O_6 topi się w temperaturze 1570°C .

Metawanadan(V) miedzi(II) – CuV_2O_6 ma dwie odmiany polimorficzne: trójskośną odmianę $\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$ oraz odmianę $\beta\text{-CuV}_2\text{O}_6$ krystalizującą w układzie jednoskośnym [5, 6]. Temperatura odwracalnej przemiany polimorficznej $\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$ w $\beta\text{-CuV}_2\text{O}_6$ wynosi $628 \pm 5^\circ\text{C}$ [6]. Związek CuV_2O_6 topi się inkongruentnie w temperaturze 650°C z wydzieleniem $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [7].

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że układ $\text{CuTa}_2\text{O}_6\text{--CuV}_2\text{O}_6$ nie był dotychczas przedmiotem badań.

Badania układu $\text{CuTa}_2\text{O}_6\text{--CuV}_2\text{O}_6$ rozpoczęto od syntezy jego składników. Do syntezy związków CuV_2O_6 i CuTa_2O_6 użyto tlenki: CuO cz.d.a. (Aldrich, USA), V_2O_5 cz.d.a. (POCh, Gliwice) i Ta_2O_5 cz.d.a. (Aldrich, USA). Z gotowych faz przygotowano 10 próbek, których składy dobrano tak, aby reprezentowały cały zakres stężeń składników badanego układu (tab. 1).

Reagenty naważano w odpowiednich ilościach, ujednorodniano przez ucieranie, pastylkowano i ogrzewano, w zależności od składu próbek w warunkach zapewniających osiągnięcie stanu równowagi. Rodzaj faz w próbkach, po kolejnych etapach ich ogrzewania, ustalano na podstawie wyników analizy metodą XRD. Wszystkie próbki po ostatnim etapie ogrzewania poddawano dodatkowo badaniom metodą DTA-TG, a wybrane metodą IR. Po każdym cyklu ogrzewania notowano zmiany masy próbek i ich barwy.

*Adres do korespondencji: Marta Wójtowicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: mwojtowicz@vp.pl

Tabela 1. Skład próbek poddanych badaniom, temperatura ostatniego etapu prażenia oraz wyniki analizy metodą XRD wszystkich próbek po ostatnim etapie prażenia

Numer próbki	Skład mieszanin wyjściowych [%mol]		Skład mieszanin wyjściowych w przeliczeniu na tlenki [%mol]			Ostatni etap prażenia [24h]	Skład fazowy próbek po ostatnim etapie ogrzewania
	CuV ₂ O ₆	CuTa ₂ O ₆	CuO	V ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅		
1.	66,67	33,33	50,00	33,335	16,665	700°C	TaVO ₅ , α-Cu ₂ V ₂ O ₇ , CuTa ₂ O ₆
2.	63,64	36,36	50,00	31,82	18,18		
3.	60,00	40,00	50,00	30,00	20,00	600°C	
4.	40,00	60,00	50,00	20,00	30,00		
5.	33,33	66,67	50,00	33,33	66,67	700°C	TaVO ₅ , α-Cu ₂ V ₂ O ₇ , β-Cu ₂ V ₂ O ₇ , CuTa ₂ O ₆ , Ta ₉ VO ₂₅
6.	20,00	80,00	50,00	10,00	40,00		
7.	10,00	90,00	50,00	5,00	45,00		CuTa ₂ O ₆ , α-Cu ₂ V ₂ O ₇ , β-Cu ₂ V ₂ O ₇

Badania metodą DTA-TG wykonywano za pomocą derywatografu F. Paulik – L. Paulik – L. Erdey, firmy MOM Budapeszt. Pomiary zostały wykonane w atmosferze powietrza, w przedziale temperatur 20–1000°C, przy czułości galwanometru DTA 1/5 i stałej szybkości ogrzewania 10°/min. Wszystkie badania wykonywano w tyglach kwarcowych. Masa badanych próbek wynosiła zawsze 500 mg. Dokładność odczytu temperatury, wyznaczoną na podstawie powtórzeń, ustalono na ± 5°C.

Rodzaj faz zawartych w próbkach identyfikowano na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej (dyfraktometr XRD, EMPYREAN II, produkcji PANalytical, Holandia).

Źródłem promieniowania była lampa miedziowa CuK_α ($\lambda = 0,15418$ nm). Pomiary wykonano stosując metodę zliczania impulsów w stałym czasie równym 10 s oraz krok przesuwu goniometru 2θ równy $0,022^\circ$.

Badania metodą IR wykonano za pomocą spektrofotometru IR SPECORD M-80 (Carl Zeiss, Jena, Niemcy) w zakresie liczb falowych od 1200 do 300 cm^{-1} . Stosowano technikę prasowania pastylek z KBr.

Skład fazowy próbek po ostatnim etapie ogrzewania przedstawiono w tabeli. Z zamieszczonych w niej danych wynika, że związek CuTa_2O_6 nie jest inertny wobec CuV_2O_6 w atmosferze powietrza i reaguje z utworzeniem innych faz. W tym stanie badań nie można wykluczyć, że następne etapy ogrzewania próbek nie wpłyną na dalsze ich przereagowanie z utworzeniem roztworu stałego o strukturze CuTa_2O_6 . Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że będzie to substytucyjny roztwór stały o ograniczonym zakresie homogeniczności, tworzący się poprzez wbudowanie jonów V^{5+} w sieć krystaliczną CuTa_2O_6 w miejsce jonów Ta^{5+} o zbliżonym promieniu jonowym w koordynacji oktaedrycznej.

LITERATURA

- [1] Golubev A., Dinnebier R.E., Schulz A., Kremer R.K., Langbein H., Senyshyn A., Law J.M., Hansen T.C., Koo H.J., Whangbo M.H., Structural and magnetic properties of the trirutile-type 1D-Heisenberg anti-ferromagnet CuTa_2O_6 , *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 6318–6329.
- [2] Krabbes I., Langbein H., Herstellung von CuTa_2O_6 von der Trirutil- zur Perowskit-Struktur, *Z. Naturforsch. B*, 51 (1996) 1605–1610.
- [3] Longo J.M., Sleight A.W., CuTa_2O_6 – crystal growth and characterization, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 1273–1277.
- [4] Vincent H., Bochu B., Aubert J.J., Joubert J.C., Marezio M., Structure cristalline de CuTa_2O_6 , *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 245–253.
- [5] Calvo C., Manolescu D., Refinement of the structure of CuV_2O_6 , *Acta Cryst.*, B29 (1973) 1743–1745.
- [6] Lavaud D., Galy J., Structure Cristalline De CuV_2O_6 , *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 95 (1972) 134–135.
- [7] Dąbrowska G., Filipek E., Reactivity of the oxides in the ternary $\text{V}_2\text{O}_5\text{--CuO--Sb}_2\text{O}_4$ system in air, *J. Therm. Anal. Cal.*, 93 (2008) 839–845.

Kamila ZABIELSKA*, Elżbieta GABRUŚ, Tomasz ALEKSANDRZAK

CYKLICZNE PROCESY ADSORPCYJNE W SEPARACJI GAZÓW

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Adsorpcja jest procesem polegającym na zagęszczeniu substancji na powierzchni ciała stałego (adsorbentu) o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej i dużej powierzchni właściwej. Najczęściej stosowane adsorbenty to: węgiel aktywny, aluminożele, zeolity, silikażele, adsorbenty polimerowe oraz struktury metaloorganiczne. Adsorbenty te powinny charakteryzować się wysoką pojemnością adsorpcyjną, szybką kinetyką, wysoką selektywnością, odpornością chemiczną, termiczną i mechaniczną przy możliwie niskich kosztach produkcji. Ponadto pożądaną cechą jest łatwość regeneracji, która jest możliwa w przypadku adsorpcji fizycznej [1–3].

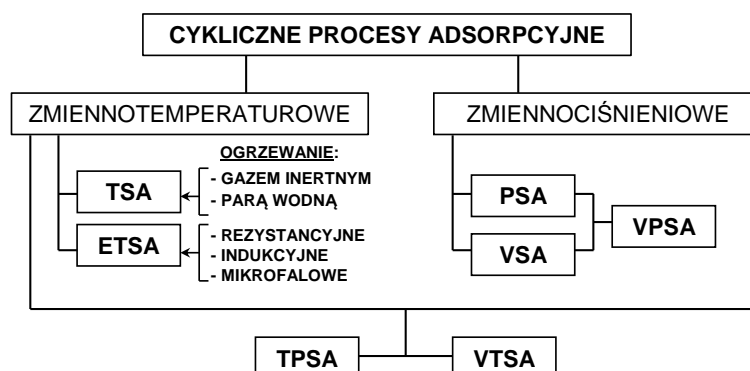
Do separacji gazów stosuje się kolumnowe instalacje adsorpcyjno-desorpcyjne pracujące cyklicznie przy zastosowaniu różnych temperatur lub/i ciśnień w następujących po sobie etapach adsorpcji i desorpcji. W takich instalacjach regeneracja złoża przebiega *in situ* [6]. W zależności od kluczowego parametru operacyjnego (temperatura lub ciśnienie) wyróżniamy procesy adsorpcji: zmiennociśnieniowej PSA (z ang. Pressure Swing Adsorption) zwane bezgrzewczymi oraz zmiennotemperaturowej TSA (z ang. Temperature Swing Adsorption) z termicznym etapem regeneracji złoża za pomocą strumienia gorącego gazu (zewnętrzne źródło ciepła) [1, 4].

Metody adsorpcyjne można stosować do rozdzielania mieszaniny gazowej, gdy jeden ze składników wykazuje znacząco większą zdolność i/lub szybkość do adsorpcji na wybranym adsorbencie niż pozostałe. Wychwytywane substancje nie ulegają przemianom chemicznym i mogą być odzyskiwane w etapie regeneracji adsorbentu. Pojemność adsorpcyjna adsorbentu, dostępna w warunkach pracy cyklicznej, zależy od parametrów operacyjnych (temperatura i ciśnienie) obu etapów procesu cyklicznego. Na podstawie kształtu izoterm adsorpcji w temperaturze pokojowej i desorpcyjnej dla analizowanych układów, ocenia się jak temperatura i ciśnienie wpływa na pojemność adsorpcyjną adsorbentu [4–6].

Znane są modyfikacje łączące procesy adsorpcji PSA z zastosowaniem próżni w etapie desorpcji VPSA (z ang. Vacuum Pressure Swing Adsorption) oraz adsorpcji TSA i PSA w procesie PTSA (z ang. Pressure Temperature Swing Adsorption). Szczególną odmianą procesu TSA jest metoda elektrotermiczna ETSA (z ang. Electrothermal Swing Adsorption), w której w etapie desorpcji, generowane jest za pomocą prądu elektrycznego wewnętrzne

*Adres do korespondencji: Kamila Zabielska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kamila.zabielska@zut.edu.pl

źródło ciepła (ogrzewanie rezystancyjne, indukcyjne, mikrofalowe) [5, 7, 8]. Klasyfikację cyklicznych procesów adsorpcyjnych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Klasyfikacja cyklicznych procesów adsorpcyjnych na podstawie [2, 5, 7, 8]

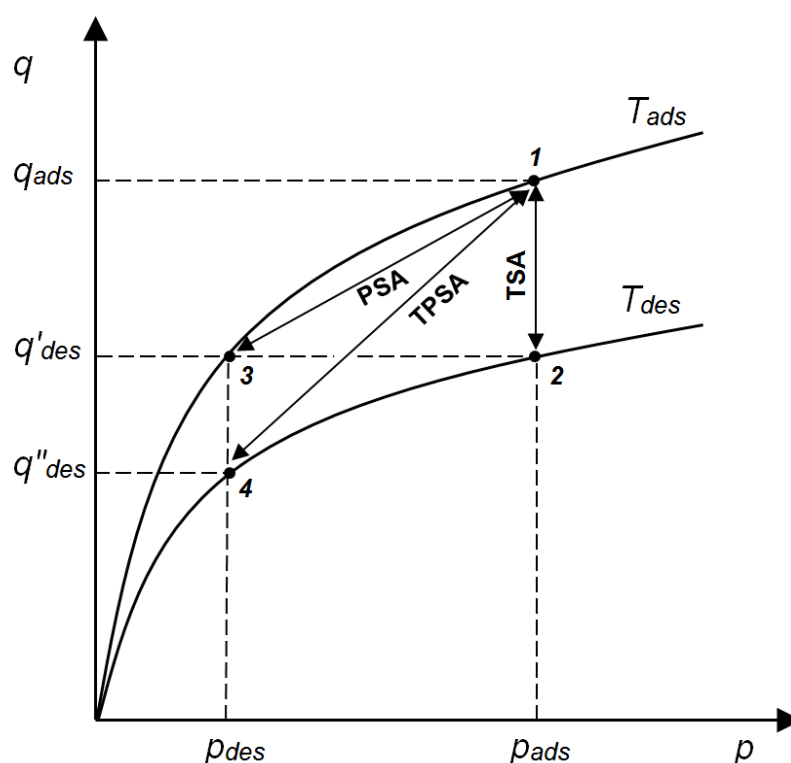
Złoże adsorbentu można wielokrotnie wykorzystywać do adsorpcji pod warunkiem dobrania odpowiedniej metody desorpcji. W zależności od temperatury, przy której ulega destrukcji lub traci swoje właściwości adsorbent i zaadsorbowany związek, dobiera się metodę desorpcji termiczną lub bezgrzewczą. W przypadku, gdy zmiana ciśnienia istotnie wpływa na wielkość adsorpcji, należy rozważyć podwyższanie ciśnienia w etapie adsorpcji (PSA) i/lub jego obniżanie w etapie desorpcji. Zaletą takich układów jest możliwość szybkiej zmiany ciśnienia, co w przypadku zmiany temperatury (TSA) wymaga czasu. W przypadkach związków słabo adsorbujących się i trudno resorbowanych można zastosować modyfikacje procesów cyklicznych, polegającą na zmianie obu parametrów (PTSA) [2, 5, 9, 10]. W tabeli 1 zestawiono parametry stosowane w wybranych procesach cyklicznych.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych cyklicznych procesów adsorpcyjnych

Proces	Temperatura procesu		Ciśnienie procesu	
	Adsorpcja	Desorpcja	Adsorpcja	Desorpcja
TSA	$T_{ads} = T_{ot}$	$T_{des} > T_{ot}$	$p_{ads} = p_{ot}$	$p_{des} = p_{ot}$
PSA	$T_{ads} = T_{ot}$	$T_{des} = T_{ot}$	$p_{ads} > p_{ot}$	$p_{des} = p_{ot}$
TPSA	$T_{ads} = T_{ot}$	$T_{des} > T_{ot}$	$p_{ads} > p_{ot}$	$p_{des} = p_{ot}$

T_{ads} , T_{des} , T_{ot} – temperatura adsorpcji, desorpcji i otoczenia, p_{ads} , p_{des} , p_{ot} – ciśnienie adsorpcji, desorpcji i otoczenia

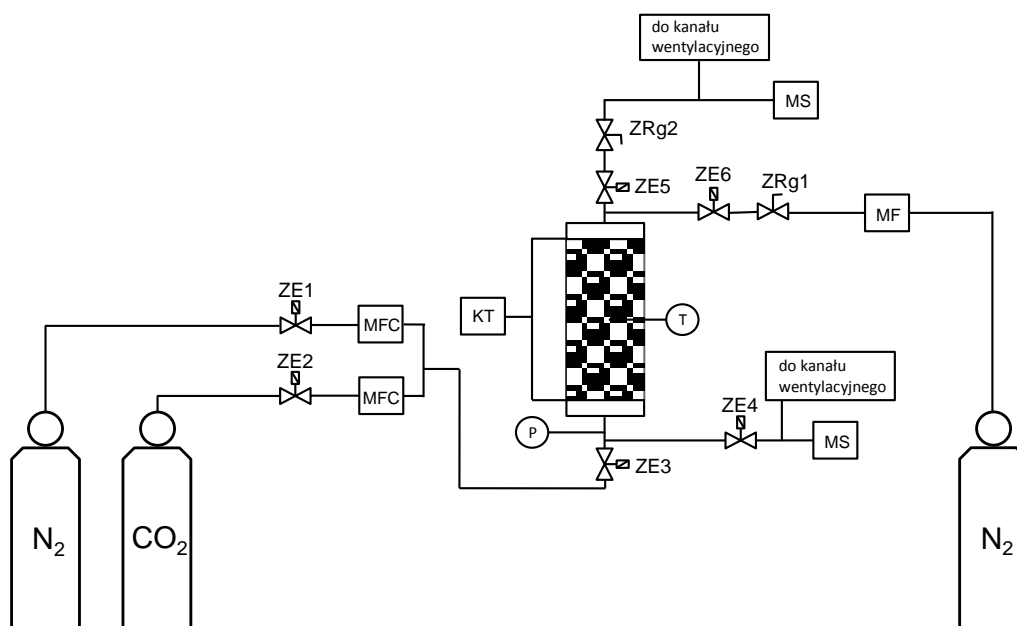
Jak pokazano na rys. 2, zmiany wielkości adsorpcji pomiędzy wartościami q_{ads} i q'_{des} można realizować za pomocą zmiany tylko jednego z parametrów tj. temperatury (proces TSA) lub ciśnienia (proces PSA) [11]. Dla procesu TPSA zmieniamy oba parametry, uzyskując niższą wartość obciążenia adsorbentu po regeneracji $q''_{des} < q'_{des}$.



Rys. 2. Graficzna interpretacja cyklicznych procesów PSA, TSA i TPSA

Proces adsorpcji zmiennotemperaturowej TSA składa się z czterech etapów: adsorpcji, ogrzewania, desorpcji i chłodzenia. Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA również składa się z 4 etapów: sprężania, adsorpcji, rozprężania i desorpcji. Połączony proces adsorpcji zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej TPSA składa się z sześciu etapów: sprężanie, adsorpcja, rozprężanie, grzanie, desorpcja, chłodzenie. W takim procesie hybrydowym, etap adsorpcji jest podobny jak w PSA, natomiast regeneracja z obniżonym ciśnieniem i podwyższoną temperaturą pozwala zwiększyć dostępną pojemność adsorpcyjną w warunkach dynamicznych cyklicznej pracy kolumny adsorpcyjnej, poprzez obniżenie wartości q_{des} [1, 4, 6].

Proces TPSA do rozdzielania mieszaniny gazów realizowano na instalacji przedstawionej schematycznie na rys. 3. Instalacja ma możliwość regulacji i rejestracji ciśnienia, temperatury i przepływów oraz analizy składu poszczególnych strumieni. Badania wykonywane były na jednej kolumnie w celu określenia czasów trwania poszczególnych etapów złożonego procesu, w którym pożądanym jest jak najdłuższy czas trwania etapu adsorpcji czyli ochronnego działania złoża. Po przebicium złoża było ono poddawane etapom regeneracyjnym, a strumień gazów kierowany jest do drugiego adsorbera. Dla zapewnienia ciągłości separacji w instalacji adsorpcyjnej konieczne są dwa identyczne złoża. Każdy z adsorberów adsorbuje gaz naprzemiennie do momentu przebicium złoża. W etapie adsorpcji ciśnienie było podwyższane, a obniżane w etapie desorpcji wraz z podniesieniem temperatury. Dzięki połączeniu zalet procesów TSA i PSA wielkość adsorpcji oraz sprawność desorpcji i dostępna pojemność adsorbentu jest większa.



Rys. 3. Schemat instalacji cyklicznego procesu TPSA (ZE – zawór elektromagnetyczny; MFC – masowy kontroler przepływu; ZRg – ręczny zawór regulacyjny; MF – miernik przepływu; P – miernik ciśnienia; T – termopara; MS – spektrometr masowy; KT – kontroler temperatury)

LITERATURA

- [1] Paderewski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT. (1999).
- [2] Thomas W.J., Crittenden B., *Adsorption Technology and Design*. Butterworth Heinemann. (1998).
- [3] Keller J., Staudt R., *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer. (2005).
- [4] Ben-Mansour R., Habib M. A., Bamidele O. E., Basha M., Qasem N. A. A., Peedikakkal A., Laoui T., Ali M., Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. *Appl Energy*. 161 (2016) 225–25.
- [5] Sreenivasulu B., Gayatri D.V., Sreedhar I., Raghavan K.V., A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renew Sust Energy Rev*. 41 (2015) 1324–1350.
- [6] Webley P.A., Adsorption technology for CO₂ separation and capture: a perspective. *Adsorption*. 20 (2014) 225–231.
- [7] Grande C.A., Rodrigues A.E., Electric swing adsorption for CO₂ removal from flue gases. *Int J Greenh Gas Con*. 2 (2008) 194–202.
- [8] Chou C.-T., Chen C.-Y., Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Sep Purif Technol*. 39 (2004) 51–65.
- [9] Wiheeb A.D., Helwani Z., Kim J., Othman M.R., Pressure swing adsorption technologies for carbon dioxide capture. *Sep Purif Rev*. 45 (2016) 108–121.
- [10] Grande C.A., Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chemical Engineering*. 982934 (2012).
- [11] Kubala A., *Efekte termiczne przy odwadnianiu etanolu w cyklicznym procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym zmiennociśnieniowym*. Politechnika Krakowska. 2010.

