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

Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego

Szczecin 2018

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

WYDANO ZA ZGODĄ REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-266-7

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

Spis treści

Paweł Adamski, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki, Agata Komorowska, Aleksander Albrecht, Dariusz Moszyński
Rozwiązywanie struktury związków krystalicznych na przykładzie tlenku ceru(IV) 5

Aleksander Albrecht, Paweł Adamski, Agata Komorowska, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki, Dariusz Moszyński
Wytwarzanie cienkich warstw metalicznych na powierzchni MgO 15

Aleksandra Antoniewicz, Elżbieta Gabruś
Projektowanie adsorberów z nieruchomym złożem do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych 25

Martyna Borysiak, Elżbieta Gabruś
Zjawisko polaryzacji stężeniowej w procesie ultrafiltracji białka jaja kurzego 36

Daria Czuryszkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki
Czwartorzędowe sole *N*-alkiloflutriafolu 45

Amanda Grylewicz, Sylwia Mozia
Wpływ dodatku nanocząstek haloizytu na właściwości ultrafiltracyjnej membrany z polieterosulfonu 55

Artur Jurkowski, Zofia Lendzion-Bieluń
Wpływ temperatury redukcji na liczbę miejsc aktywnych w katalizatorze żelazowym dotowanym kobaltem 65

Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daria Czuryszkiewicz, Michał Niemczak
Ciecze jonowe z anionem (2,4-dichlorofeoksy)octowym 75

Joanna Klebeko, Paula Ossowicz
Reakcje wieloskładnikowe w cieczach jonowych 85

Agata Komorowska, Paweł Adamski, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki, Aleksander Albrecht, Dariusz Moszyński
Proces azotowania nanokrystalicznego żelaza mieszaniną amoniakalno-wodorową 95

Krzysztof Kowalski, Elżbieta Gabruś, Dorota Downarowicz
Zastosowanie uproszczonych modeli matematycznych do opisu dynamiki adsorpcji tetrachlorometanu w kolumnie ze złożem węgla aktywnego 106

Anna Koza, Konrad Witkiewicz
Rozwiązania konstrukcyjne kolumn adsorpcyjnych w regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego wspomaganej ogrzewaniem mikrofalowym 119

Joanna Lechowska, Marian Kordas, Rafał Rakoczy
Charakterystyka cyrkulacji cieczy w reaktorze airlift wspomaganym wirującym polem magnetycznym 130

Jakub Łopiński, Ewelina Bek, Krzysztof Kowalczyk
Powłoki ogniochronne modyfikowane haloizytem 141

Edyta Makuch, Daria Kądziołka
Frakcje roślinne zawierające związki aktywne biologicznie a ich działanie przeciwgrzybowe .. 151

Karolina Mozelewska
Dwustronne taśmy samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie 161

Marlena Nadziejko, Agata Komorowska, Adam Sarnecki, Paweł Adamski, Aleksander Albrecht, Dariusz Moszyński
Azotki kobaltu i molibdenu domieszkowane solami manganu 170

Michał Niemczak, Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek
Herbicydowe ciecze jonowe z kationem (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym 181

Katarzyna Przywecka, Barbara Grzmil, Krzysztof Kowalczyk
Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych 192

Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek, Daria Czuryszkiewicz, Michał Niemczak
Herbicydowe ciecze jonowe z alkilowaną 4-hydroksy-1-metylopiperydyną i anionem 2,4-D 201

Adam Sarnecki, Paweł Adamski, Aleksander Albrecht, Agata Komorowska, Marlena Nadziejko, Dariusz Moszyński
Badania powierzchni tlenków tytanu domieszkowanych azotem 211

Paulina Sienkiewicz, Dominika Darowna, Sylwia Mozia
Wpływ rozpuszczalnika na właściwości fizykochemiczne,transportowe oraz separacyjne membran z polieterosulfonu modyfikowanych MgO 220

Piotr Staciwa
Wpływ stężenia aktywatora na właściwości fizyczne sfer węglowych 230

Karolina Stępień, Mirosława El Fray
Otrzymywanie i charakterystyka nanowłókien polimerowych 237

Alicja Szymańska
Zwiększanie mikroporowatości Mironekutonu do procesu adsorpcji CO_2 246

Kacper Szymański, Paulina Sienkiewicz, Piotr Zadrożny, Sylwia Mozia
Wpływ zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran z polieterosulfonu 255

Agnieszka Wojciechowska, Zofia Lendzion-Bieluń
Synteza nanocząstek magnetycznych metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalami 267

Kamila Zabielska, Tomasz Aleksandrzak, Elżbieta Gabruś
Badania kinetyki adsorpcji dwutlenku węgla na zeolicie 13X 277

Tomasz Zinko, Paulina Pianko-Oprych
Analiza numeryczna wpływu kształtu kanałów przepływu reagentów na osiąganą moc polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC 289

Paweł ADAMSKI[1], Marlena NADZIEJKO, Adam SARNECKI, Agata KOMOROWSKA, Aleksander ALBRECHT, Dariusz MOSZYŃSKI

ROZWIĄZYWANIE STRUKTURY ZWIĄZKÓW KRYSTALICZNYCH NA PRZYKŁADZIE TLENKU CERU(IV)

SOLVING THE STRUCTURE OF CRYSTALLINE COMPOUNDS ON THE EXAMPLE OF CERIUM(IV) OXIDE

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

Streszczenie. Przedstawiono metody rozwiązywania struktury związków polikrystalicznych. Opisano dostępne techniki z podziałem względem przestrzeni w jakich pracują, wyodrębniając metody w przestrzeni rzeczywistej, odwrotnej oraz łączone (w przestrzeni podwójnej). Zaprezentowano metodologię rozwiązywania struktury nowoczesną metodą „charge flipping". Rozwiązywanie struktury przeprowadzono dla tlenku ceru(IV). Procedura obejmuje zebranie dyfraktogramu, wskaźnikowanie, przypisanie grupy przestrzennej, ekstrakcję intensywności, właściwe rozwiązanie struktury metodą „charge flipping" oraz dopasowanie Rietvelda. Skuteczność zademonstrowanej metodologii sprawdzono poprzez porównanie otrzymanych wyników ze wzorcem, dostępnym w krystalograficznej bazie danych. Przedstawiona metodologia jest obecnie aplikowana do analizy nowych materiałów katalitycznych.

Słowa kluczowe: XPRD, rozwiązywanie struktury, tlenek ceru(IV).
Keywords: XPRD, structure solution, cerium(IV) oxide.

WPROWADZENIE

Młodzi chemicy, studenci i doktoranci, często zastanawiają się w jaki sposób zidentyfikować otrzymane w laboratorium materiały. W przypadku, gdy nieznana substancja ma postać proszku techniką analityczną, z której warto skorzystać jest proszkowa dyfraktometria rentgenowska XRPD (ang. X-ray Powder Diffraction). Analiza XRPD posiada szereg zalet. Przede wszystkim jest to metoda nieniszcząca, stosunkowo prosta i szybka. Obecnie analizę otrzymanego dyfraktogramu przeprowadza się za pomocą programów komputerowych i w najprostszej postaci polega ona na wybraniu z układu okresowego pierwiastków, które przypuszczalnie znajdują się w próbce badanego materiału. Program sam znajduje w bazie danych związki spełniające określone kryteria wyszukiwania. Praca osoby analizującej, sprowadza się do sprawdzenia, czy przy pomocy zaproponowanych dyfraktogramów wzorcowych można opisać wszystkie refleksy znajdujące się na dyfraktogramie. W zaawansowanych przypadkach, np. jeżeli w badanej próbce występuje mieszanina faz, do opisu ilościowego można użyć bardziej złożonego dopasowania dyfraktogramu za pomocą metody Rietvelda.

[1] 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

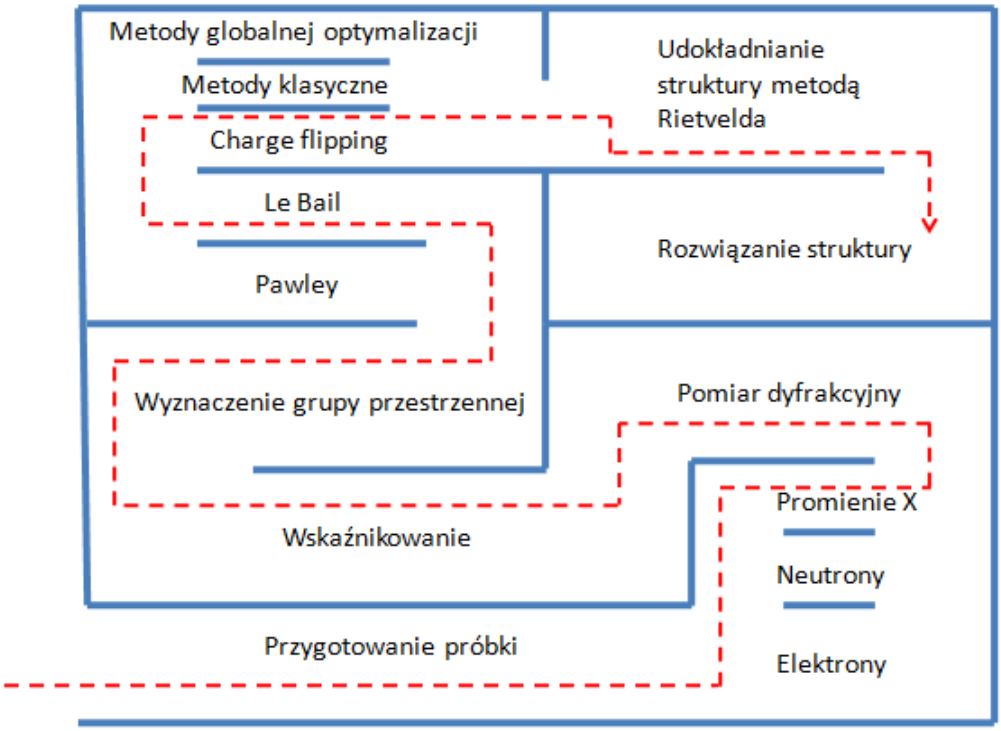
Co jednak zrobić, jeżeli wykonując analizę jakościową, program nie podaje żadnych prawdopodobnych faz? Można też postawić pytanie w jaki sposób, wcześniej stworzono wszystkie dostępne w bazie danych karty wzorowe? W niniejszej pracy przedstawiono wybrany sposób odpowiedzi na te pytania. W części wstępnej przedstawiono zarys metod rozwiązywania struktury związków polikrystalicznych. W części eksperymentalnej przedstawiono przykład rozwiązywania struktury dla wybranego związku nieorganicznego, tlenku ceru(IV). Związek ten wybrano jako modelowy ze względu na budowę oraz szereg zastosowań. CeO_2 jest używany m.in. jako składnik katalizatora trójfunkcyjnego w silnikach spalinowych, materiał elektrolityczny w ogniwach paliwowych czy materiał do wytwarzania elektrod w czujnikach gazów. Potencjalnie tlenek ceru(IV) może znaleźć zastosowanie w nowych generacjach katalizatorów dla celów technologii chemicznej, których badania prowadzone są obecnie w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznych w Szczecinie.

WSTĘP

Proszkowa (polikrystaliczna) dyfraktometria rentgenowska jest niezwykle ważną techniką analityczną wykorzystywaną w większości laboratoriów zajmujących się fizyką strukturalną, chemią, inżynierią materiałową czy biochemią na całym świecie. Jest to technika, która w przeciągu ostatnich 50–60 lat bardzo mocno się rozwinęła. Dzięki niej naukowcy m.in. rozwiązali strukturę tak skomplikowanych związków jak zeolity [1]. Poza rozwojem metod eksperymentalnych, konstruowaniu dyfraktometrów o coraz większej rozdzielczości, bardzo wielki przełom dokonał się w metodach umożliwiających dokładniejszą analizę badanego dyfraktogramu. Opisana w 1969 roku metoda Rietvelda jest tego najlepszym przykładem [2]. Mimo tego analiza danych pochodzących z dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na materiałach polikrystalicznych jest ciągle dużym wyzwaniem. Oprócz problemu fazowego, którego rozwiązanie jest największą trudnością eksperymentu monokrystalicznego, w przypadku dyfrakcji dla próbek polikrystalicznych, dodatkowo należy sobie poradzić sobie z nakładaniem się refleksów. Związane jest to z utratą danych pochodzących z trzech wymiarów w przypadku dyfrakcji monokryształu do jednego wymiaru w przypadku próbki polikrystalicznej [3]. Dla materiału polikrystalicznego dane eksperymentalne, które są zmierzone w funkcji jednej zmiennej - kąta odbłysku, są jednowymiarową projekcją trzywymiarowej sieci odwrotnej. W związku z tym tylko długości wektorów sieci odwrotnej są mierzone w eksperymencie polikrystalicznym, informacje na temat kierunków tych wektorów są tracone. Prowadzi to do nakładania się refleksów na dyfraktogramie. Dlaczego zatem w ogóle stosuje się metody polikrystaliczne? Odpowiedź bywa prosta. Najczęściej z różnych przyczyn nie dysponujemy odpowiednim do badań monokryształem.

Używając metod polikrystalicznych do rozwiązywania struktury należy pamiętać o ich zawodności. Nie można powtórzyć konkretnej procedury, dzięki której zawsze skutecznie uda się rozwiązać każdą strukturę. Rozwój metod polikrystalicznych zwiększył tylko pulę dostępnych środków. Dlatego przystępując do rozwiązywania struktury zmuszeni jesteśmy do poruszania się w labiryncie możliwych metod, z których większość może być zawodna. Na rysunku

1 przedstawiono taki labirynt. Przedstawiono także krótki opis najważniejszych etapów na drodze do rozwiązania struktury. W ich skład wchodzi wskaźnikowanie, oznaczenie grupy przestrzennej, oraz właściwe rozwiązanie struktury przy pomocy metod pracujących w przestrzeni odwrotnej, rzeczywistej lub metod łączonych. Na rysunku 1 linią przerywaną zaznaczono metodologię wykorzystaną następnie w części doświadczalnej niniejszej pracy.



Rys. 1. Schemat procesu rozwiązywania struktur z danych proszkowych [4].

Mając na celu określenie struktury materiału należy najpierw wykonać eksperyment dyfrakcyjny, korzystając z dostępnych metod badawczych i właściwie dobierając parametry tego eksperymentu. Dobór parametrów eksperymentalnych jest krytyczny dla dalszego postępowania z uzyskanymi danymi doświadczalnymi, lecz leży poza zakresem zainteresowania niniejszej pracy. Po zebraniu odpowiedniego dyfraktogramu zaczyna się złożona procedura analizy danych.

W pierwszym etapie należy wyznaczyć stałe sieciowe komórki elementarnej, czyli wskaźnikować otrzymany dyfraktogram. Polega to na odczytaniu z dyfraktogramu pozycji wszystkich zawartych w nim refleksów, przeliczeniu ich na odległości międzypłaszczyznowe, oraz utworzeniu i rozwiązaniu odpowiednich układów równań. Poprawnie wykonane wskaźnikowanie dostarcza informacji na temat stałych sieciowych oraz pozwala na przyporządkowanie wszystkim refleksom wskaźników Millera. Obecnie wskaźnikowanie wykonuje się stosując programy komputerowe, takie jak Ito, Treor, McMaille czy Dicvol [4]. Programy te opierają się one na różnych założeniach teoretycznych. Warto użyć kilku metod w celu weryfikacji otrzymanych wyników. Na tym etapie źródłem problemów są błędy pomiarowe, zanieczyszczenia próbki oraz nakładanie się linii dyfrakcyjnych. Wymienione wyżej programy komputerowe do określenia jakości wyznaczonych stałych sieciowych używają czynników jakości rozwiązań. Są one

odpowiednio uśrednioną różnicą pomiędzy obserwowanymi a obliczonymi położeniami refleksów.

Następnie wykonuje się procedurę wyznaczania grupy przestrzennej. W tym celu sprawdza się systematyczne wygaszenia, czyli nieobecność określonych refleksów na dyfraktogramie. Przykładowo, jeżeli w materiale krystalizującym w układzie jednoskośnym na dyfraktogramie brakuje wszystkich refleksów (0k0), gdzie k jest nieparzyste, wtedy jest prawdopodobne, że w sieci obecna jest oś śrubowa 2_1 i mamy do czynienia z grupą $P2_1$ [3]. W przypadku nakładających się refleksów, występujących szczególnie w niskich odległościach międzypłaszczyznowych *d* zależności te są bardzo złożone. Z tego powodu informacje na temat występujących elementów symetrii, związanych z konkretnymi grupami przestrzennymi, są najczęściej określane na podstawie małej liczby, nienakładających się refleksów.

Istnieją trzy grupy metod polikrystalicznych umożliwiających rozwiązanie struktury nieznanego związku [5]. Są to mianowicie metody pracujące w przestrzeni odwrotnej, rzeczywistej lub metody łączone. Korzystając z metod pracujących w przestrzeni odwrotnej (ang. reciprocal space methods), przed przystąpieniem do rozwiązywania struktury, należy z dyfraktogramu określić intensywności poszczególnych linii dyfrakcyjnych. Wykonuje się to stosując metodę Pawley'a lub Le Baila. W przypadku tej pierwszej, intensywności linii są traktowane jako zmienne i wyznaczane są poprzez metodę najmniejszych kwadratów [6]. W przypadku metody Le Baila, intensywności linii, wraz z innymi parametrami, podobnie jak w metodzie Rietvelda, są dopasowywane iteracyjnie [7]. Obie wymienione metody pozwalają na utworzenie zbiorów amplitud czynników struktury niezbędne w dalszej procedurze rozwiązywania struktury. Ponadto metoda Le Baila umożliwia weryfikację wyznaczonej grupy przestrzennej oraz stałych sieciowych poprzez sprawdzenie jakości dopasowania. W skład metod pracujących w przestrzeni odwrotnej wchodzą m.in. metody bezpośrednie (ang. direct methods) oraz synteza Pattersona. Synteza Pattersona została wprowadzona do badań monokryształów już w roku 1934, a następnie dostosowano ją do badań polikrystalicznych. Polega ona na autokorelacji gęstości elektronowej przy pomocy odpowiedniej funkcji, w której amplitudy czynników struktury są poddawane transformacji Fouriera [8]. Na tej podstawie generuje się mapę Pattersona, na której maksima odpowiadają wektorom międzyatomowym. Jest to metoda szczególnie skuteczna w przypadku występowania w próbce atomów ciężkich, ponieważ są one bardziej widoczne na mapie, ze względu na ich większą zdolność do rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Znając wektory międzyatomowe oraz wyznaczoną wcześniej grupę przestrzenną można rozmieścić poszczególne atomy w komórce elementarnej.

Druga grupa metod pracuje w przestrzeni rzeczywistej (ang. direct space methods). Polegają one na generowaniu dyfraktogramu modelowego w procedurze Monte Carlo albo używając metody poszukiwania znanego fragmentu w przestrzeni rzeczywistej „grid search", a następnie jego dopasowywaniu do dyfraktogramu doświadczalnego w kolejnych iteracjach [9]. Polega to na umieszczaniu, według pewnego algorytmu, atomów w przyjętej komórce elementarnej, generowaniu na tej podstawie dyfraktogramu oraz porównaniu go z dyfraktogramem doświadczalnym aż do uzyskania odpowiednich czynników jakości. Techniki te nazywa się metodami globalnej optymalizacji (ang. global optimization). Jako, że nie ma pewności czy podczas kolejnej iteracji procedura dopasowania nie zablokowała się w minimum lokalnym,

niezwykle ważne jest powtórzenie procedury. Różnymi wariantami metod Monte-Carlo, opracowanymi aby przyspieszyć proces odnajdywania minimum globalnego, są metody symulowanego wyżarzania (ang. simulated anneling), oraz metoda „parallel tempering" [9]. W metodach Monte Carlo nowy model struktury jest otrzymywany z poprzedniego poprzez losową zmianę pozycji atomów w komórce elementarnej. Nowe współrzędne są akceptowane, jeżeli otrzymane dla nich czynniki jakości są lepsze. W przypadku znanej budowy fragmentu rozwiązywanej struktury, w metodzie „grid search" poprzez testowanie wszystkich pozostałych położeń powinniśmy otrzymać prawidłowe rozwiązanie. Metoda ta jest szczególnie przydatna, jeżeli mamy do czynienia ze sztywnymi molekułami organicznymi o małej liczbie stopni swobody.

Wykorzystywane są także metody łączące zarówno elementy technik pracujących w przestrzeni odwrotnej jak i rzeczywistej. Są to tzw. metody przestrzeni podwójnej (ang. dual-space methods). Taką metodą jest stosunkowo nowa technika o nazwie „charge flipping". Polega ona na rozwiązywaniu struktury w sposób iteracyjny, poprzez modyfikowanie gęstości elektronowej w przestrzeni rzeczywistej oraz czynników struktury w przestrzeni odwrotnej [10]. W trakcie pracy algorytmu każda kolejna iteracja musi zostać poddana separacji intensywności. Następnie zostaje obliczona mapa gęstości elektronowej, która jest modyfikowana w celu uzyskania dopasowania z wzorcowym histogramem gęstości elektronowej. W ten sposób zmodyfikowana mapa jest poddana transformacji Fouriera. W kroku pierwszym gęstość elektronowa zostaje zmodyfikowana w przestrzeni rzeczywistej, w kroku drugim poprzez transformację Fouriera następuje przejście do przestrzeni odwrotnej, w kroku trzecim modyfikacji zostają poddane obliczone czynniki struktury w sieci odwrotnej, w kroku czwartym poprzez odwrotną transformację Fouriera następuje przejście do przestrzeni rzeczywistej [10].

Na podstawie przedstawionych powyżej metod analizy danych dyfrakcyjnych otrzymuje się informacje o rzeczywistych parametrach strukturalnych badanego materiału i na tej podstawie można przedstawić model struktury. W dalszej części pracy przedstawiono przykład rozwiązania struktury znanego materiału za pomocą nowoczesnej procedury analitycznej, korzystającej z wybranych etapów opisanych w części wstępnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA I WYNIKI

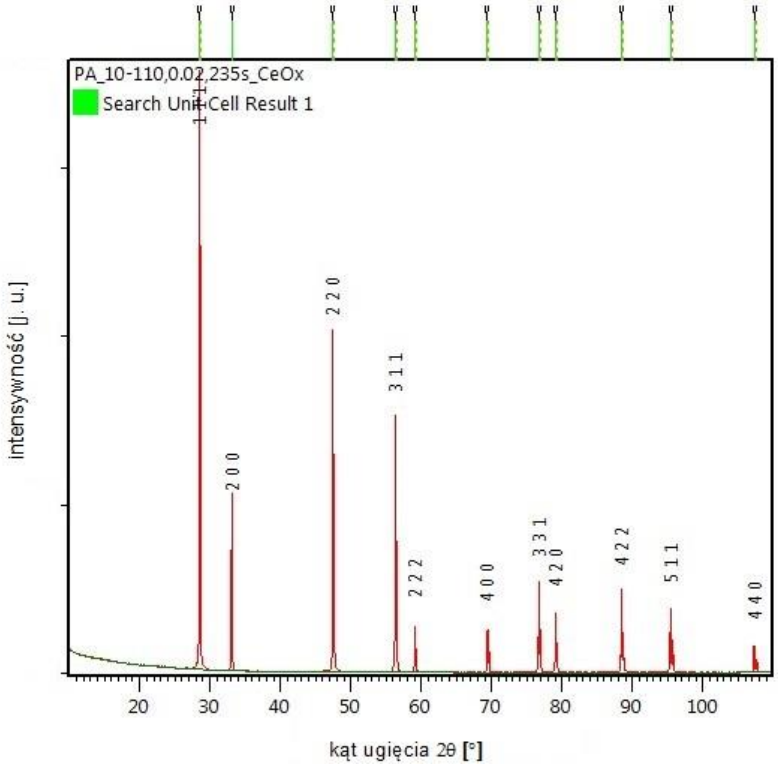
Materiał do badań otrzymano poprzez prażenie uwodnionego azotanu(V) ceru(III) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o numerze CAS 10294-41-4 (Alfa Aesar), przez 24 godziny w atmosferze argonu, w piecu rurowym, w temperaturze 1100°C (narost 10°C na minutę).Taka procedura pozwala na uniknięcie występowania mikronaprężeń w materiale, które utrudniają analizę dyfrakcyjną. Otrzymany proszek utarto w moździerzu i zamontowano na pierścieniu, który umieszczono w podajniku próbek aparatu. Pomiary prowadzono w dyfraktometrze proszkowym Philips PANalytical X'pert Pro. Aparat pracował w geometrii Bragga-Brentano. Do badań użyto anody miedzianej z wiązką o długości fali $\lambda_{\alpha 1}$=0,154056 nm, $\lambda_{\alpha 2}$=0,154439 nm. Sygnał promieniowania odbitego od próbki był mierzony za pomocą detektora hybrydowego PIXcel^{1D}. Dane dyfrakcyjne zebrano wzakresie kątowym 10–110° 2θ. Na drodze wiązki padającej użyto filtra niklo-

wego o grubości 0,02 mm, na drodze wiązki odbitej użyto monochromatora grafitowego. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score Plus z pakietem Superflip.

Otrzymany dyfraktogram wskaźnikowano przy pomocy algorytmów Treor, Dicvol i McMaiile. Otrzymane wartości stałych sieciowych wraz z odpowiadającymi im wartościami czynników jakości, w postaci parametru FOM (ang. figure of merit), zostały przedstawione w tabeli 1. Najbardziej prawdopodobny wynik w teście uzyskała komórka elementarna (oznaczona w tabeli na zielono) o stałych sieciowych $a = b = c = 5{,}4114$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ i objętości 158,467 Å^3. Jak widać na rysunku 2 przy użyciu takiej komórki elementarnej, udało się przyporządkować wszystkim refleksom wskaźniki Millera. Na dyfraktogramie nie ma żadnych nie przypisanych linii.

Tabela 1. Wartości stałych sieciowych po wskaźnikowaniu

a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β[°]	γ [°]	Objętość [Å^3]	Metoda	Nieprzypisane linie	FOM
5,4114	5,4114	5,4114	90	90	90	158,467	Treor	0	605
7,6536	7,6536	7,6536	90	90	90	448,3295	McMaille	1	404,54
3,8264	3,8264	5,4132	90	90	90	79,2565	Dicvol	0	310,1



Rys. 2. Dyfraktogram po wskaźnikowaniu, z przypisanymi do refleksów wskaźnikami Millera

Komórka elementarna o parametrach ustalonych w pierwszym etapie została użyta do testów grupy przestrzennej. Test został wykonany w programie komputerowym i polegał na porównaniu generowanych pozycji refleksów dla każdej z grup z pozycjami doświadczalnymi

metodą najmniejszych kwadratów. Uzyskane grupy przestrzenne wraz z obliczonymi wartościami FOM zostały przedstawione w tabeli 2. Pojedynczy test grupy przestrzennej nigdy nie może być traktowany niepodważalnie i od wykonującego należy ostateczne jego zaakceptowanie. W tym przypadku wyborem kierowały następujące kryteria. Po pierwsze jak najmniejsza ilość brakujących, nieprzypisanych linii. Po drugie jak najwyższy współczynnik FOM. Jako, że w przypadkach tych dwóch kryteriów wyłoniono 5 możliwych grup, wyboru dokonano w oparciu o kryterium prawdopodobieństwa, czyli ilości podobnych struktur w bazie ICSD (ang. inorganic crystal structure database).

Tabela 2. Test grup przestrzennych

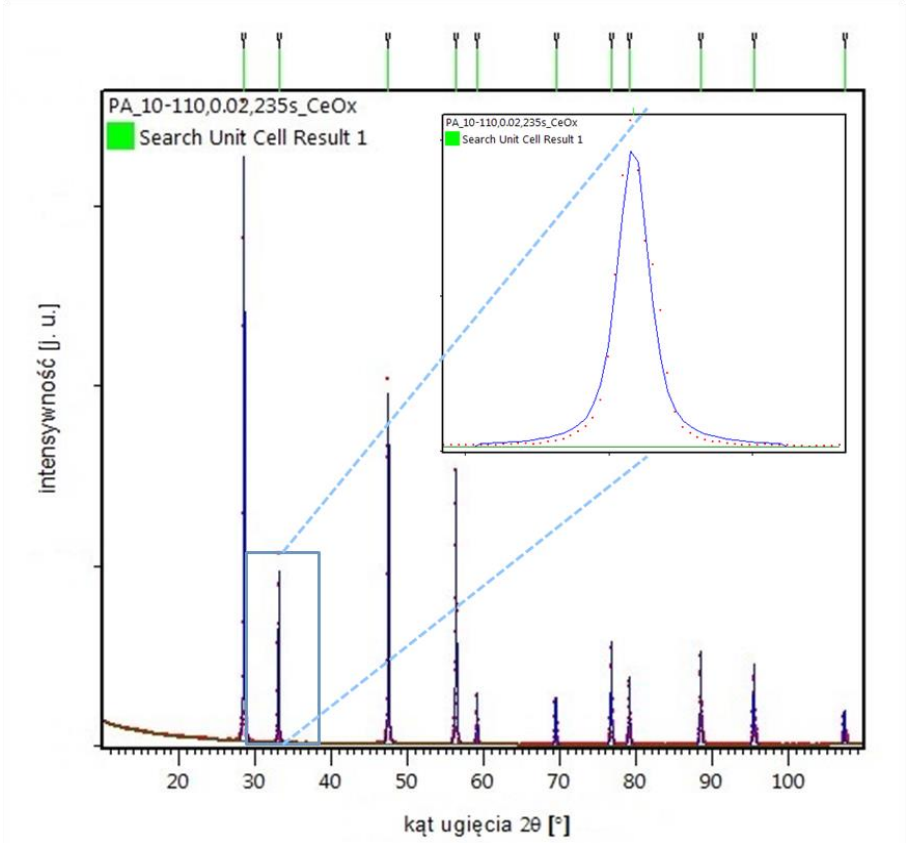
Grupa	Brakujące linie	FOM	Ilość podobnych struktur w bazie ICSD
F m -3 m (225)	1	164,0233	1391
F m -3 (202)	1	164,0233	29
F 4 3 2 (209)	1	164,0233	6
F 2 3 (196)	1	164,0233	11
F -4 3 m (216)	1	164,0233	185
F m -3 c (226)	2	205,8084	26
F d -3 m (227)	3	181,7563	978
F d -3 c (228)	4	268,4237	12
I a -3 (206)	10	102,4323	59
I a -3 d (230)	12	134,525	182
I m -3 m (229)	14	78,3306	89
P n -3 (201)	15	75,703	44
I -4 3 d (220)	16	98,6517	80
P 42 3 2 (208)	20	63,4929	10
P 4 3 2 (207)	23	57,8906	2

Metoda Le Baila została użyta do ekstrakcji intensywności refleksów z dyfraktogramu. Metoda ta działa w sposób iteracyjny. W pierwszej iteracji algorytm przypisuje arbitralne wartości dla poszczególnych intensywności, korzystając z równania poniżej [7]

$$I_{obs}(1) = \frac{\sum y_i(obs) y(1)}{y_i(calc)}$$

W równaniu tym I_{obs} oznacza intensywność dla konkretnej pozycji 2θ na dyfraktogramie, $y_i(obs)$ oznacza doświadczalny punkt profilu, $y_i(calc)$ punkt obliczony. Algorytm, w kolejnych iteracjach dopasowuje stałe sieciowe, szerokość połówkową, parametry profilu oraz intensywności refleksów, tak aby $y_i(calc)$ odpowiadał $y_i(obs)$. Metoda ta dobrze sobie radzi z nakładającymi się refleksami. Algorytm zakłada, że pojedyncza wartość intensywności może zawierać więcej niż jeden refleks. Dlatego przeprowadzone jest sumowanie zwane partycjonowaniem intensywności profilu i opisane równaniem $y(calc) = y_i(1) + y_i(2)$. Po uzyskaniu zadowalającego dopasowania (rys. 3), wyznaczone intensywności zostały przeliczone na wartości amplitud czynników struktury (oznaczone w tabeli jako czynnik F). Wartości te zestawiono w tabeli 3.

Na rysunku czerwone kropki oznaczają punkty doświadczalne a niebieska linia dopasowanie modelu.



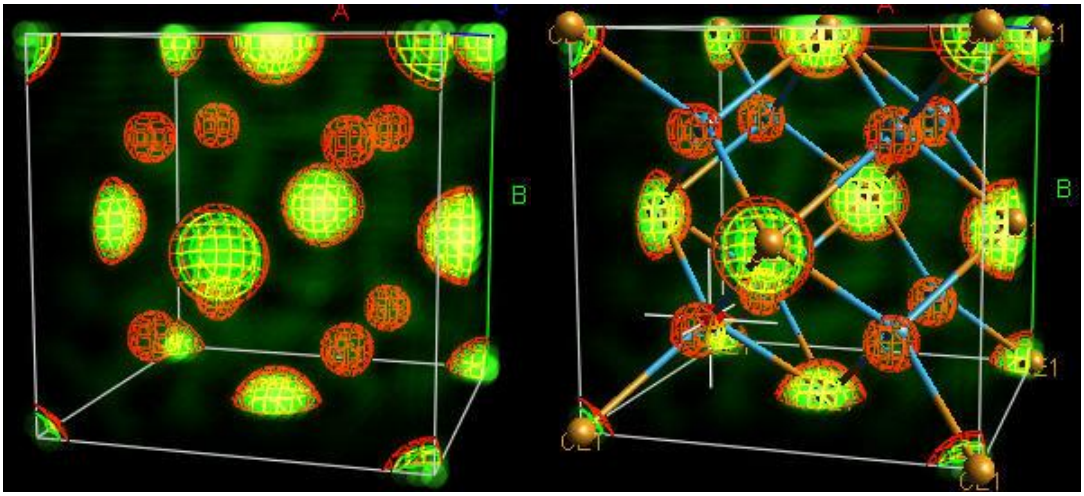
Rys. 3. Dopasowanie Le Baila

Tabela 3. Parametry refleksów wraz z wartościami amplitud czynników struktury po ekstrakcji intensywności metodą Le Baila

No.	2θ [°]	odległość d [Å]	Wysokość [cts]	FWHM [°]	h	k	l	Czynnik F
1	28,5502	3,12396	33185,43	0,1296	1	1	1	711,1066
2	33,0847	2,70543	9893,06	0,1305	2	0	0	263,6027
3	47,4892	1,91302	20295,35	0,1339	2	2	0	571,3052
4	56,3493	1,63143	15589,84	0,1364	3	1	1	613,8142
5	59,0965	1,56198	2980,16	0,1372	2	2	2	491,9878
6	69,4234	1,35271	2715,43	0,1407	4	0	0	326,8589
7	76,7113	1,24133	5971,25	0,1436	3	3	1	538,3569
8	79,0867	1,2099	3919,25	0,1446	4	2	0	317,476
9	88,442	1,10449	5424,92	0,1492	4	2	2	576,4869
10	95,4175	1,04132	4579,54	0,1533	5	1	1	549,618
11	107,2824	0,95651	1983,3	0,1623	4	4	0	366,1453

W kolejnym etapie wykonano właściwe rozwiązanie struktury metodą „charge flipping” wykorzystując program Superflip. Metoda „charge flipping” należy do grupy metod przestrzeni podwójnej. Głównym składnikiem algorytmu jest operacja odwrócenia ładunku. Polega to na tym, że wszystkie piksele o gęstości mniejszej niż wartość progowa δ są przemnożone przez

–1. W klasycznym algorytmie „charge flipping” modyfikacja w przestrzeni rzeczywistej jest połączona z prostym podstawieniem doświadczalnych wartości amplitud czynników struktury [10]. Istnieje jednak więcej odmian metody. Program Superflip na podstawie amplitud czynników struktury wygenerował komórkę elementarną z nałożoną mapą gęstości elektronowej, co zostało przedstawione na rys. 4. Program wyodrębnił 14 miejsc dużej gęstości elektronowej, ulokowanych w narożach i środkach ścian sześcianu (pozycje 4a według notacji Wyckoffa) oraz 8 miejsc mniejszej gęstości ulokowanych wewnątrz sześcianu (pozycje 8c według notacji Wyckoffa). Jako, że w tym przypadku znano skład pierwiastkowy, odpowiednio według malejącej liczby atomowej w pierwszych wymienionych miejscach wstawiono atomy ceru, a w drugich atomy tlenu. W przypadku substancji o nieznanym składzie chemicznym należałoby najpierw określić jej skład pierwiastkowy wykorzystując inne metody analityczne, np. fluorescencję rentgenowską XRF (ang. X-ray Fluorescence).



Rys. 4. Umieszczenie atomów ceru i tlenu w komórce elementarnej w miejscach różnej gęstości elektronowej

Ostatnim etapem było udokładnienie struktury metodą Rietvelda. Otrzymane dane strukturalne zostały porównane ze wzorcem tlenku ceru(IV) z krystalograficznej bazy danych o numerze referencyjnym ICDD 04-045-0471. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie danych rozwiązanej struktury ze wzorcem

	Struktura rozwiązana	Wzorzec
Grupa przestrzenna	F m -3 m (225)	F m -3 m (225)
a [Å]	5,41043	5,4040
b [Å]	5,41043	5,4040
c [Å]	5,41043	5,4040
α = β = γ [°]	90	90
Ce (Wyckoff)	4a	4a
O (Wyckoff)	8c	8c

WNIOSKI

Przedstawiona w tej pracy procedura stanowi zastosowanie nowoczesnych metod rozwiązywania struktury związków polikrystalicznych. Obserwowany w ostatnich latach wzrost ilości struktur rozwiązanych metodą „charge flipping" potwierdza skuteczność tej techniki. W tej pracy z powodzeniem została zastosowana do rozwiązania struktury prostego związku – tlenku ceru(IV). Otrzymane dane dotyczące komórki elementarnej oraz rozmieszczenia w niej atomów ściśle odpowiadają danym wzorca, dostępnego w bazie struktur krystalicznych. Opisana w niniejszej pracy krok po kroku metodologia może być użyta jako poradnik dla młodych naukowców chcących zająć się rozwiązywaniem struktury materiałów przy pomocy proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Przedstawiona procedura jest obecnie stosowana do analizy nowych materiałów katalitycznych dla celów technologii chemicznej (katalizatory kobaltowo-molibdenowe).

LITERATURA

[1] Meden A., Evans I. Structure determination from powder diffraction data: past, present and future challenges. *Cryst. Res. Technol*. 50 (2015) 747–758.
[2] Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst*. 2 (1969) 65–71.
[3] David W.I.F., Shankland K. Structure determination from powder diffraction data. *Acta Cryst. A* 64 (2008) 52–64.
[4] Łasocha W., Luberda-Durnaś K. Nowe metody w badaniach struktur polikryształów. *Wiadomości chemiczne* 68 (2014) 507–543.
[5] David W.I.F., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher C. (red.) *Structure determination from powder diffraction data*. Oxford (2006) 1–11.
[6] Pawley G.S. Unit cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst*. 14 (1981) 357–361.
[7] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull*. 23 (1988) 447–452.
[8] Patterson A.L. A Fourier series method for the determination of the components of interatmoic distances in crystals. Phys. Rev. 46 (1934) 372–376.
[9] Cerny R., Favre-Nicolin V. Direct space methods of structure determination from powder diffraction: principles, guidelines and perspectives. *Z. Kristallogr*. 222 (2007) 105–113.
[10] Suto A., Oszlanyi G. The charge flipping algorithm. *Acta Cryst. A* 64 (2007) 123–134.

Aleksander ALBRECHT[*]*, Paweł ADAMSKI, Agata KOMOROWSKA,*
Marlena NADZIEJKO, Adam SARNECKI, Dariusz MOSZYŃSKI

WYTWARZANIE CIENKICH WARSTW METALICZNYCH NA POWIERZCHNI MgO
FORMATION OF METALLIC THIN FILMS ON MgO SURFACE

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

Streszczenie. Wykorzystując napylanie magnetronowe otrzymywano warstwy chromu na powierzchni polerowanego tlenku magnezu. Napylono warstwy chromu o grubości 1 nm, 2 nm i 5 nm. Wykonano także napylenia kilku kolejnych warstw chromu o grubościach 1 nm, 1 nm oraz 3 nm. Zastosowanie spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) pozwoliło na określenie składu chemicznego otrzymanych powłok. Na powierzchni stwierdzono obecność: magnezu, chromu, tlenu oraz węgla. Zaobserwowano zachodzenie reakcji powierzchniowej MgO z wilgocią zawartą w atmosferze, a także powierzchniowe utlenianie się warstw chromowych. Na podstawie efektów tłumienia sygnału magnezu na widmach XPS oszacowano wielkość średniej drogi swobodnej elektronów w wytworzonych warstwach.

Słowa kluczowe: tlenek magnezu, chrom, cienkie warstwy, napylanie magnetronowe, XPS.
Keywords: magnesium oxide, chromium, thin films, magnetron sputtering, XPS.

WPROWADZENIE

Cienkie warstwy wytwarzane są od lat 60. XX w. Początkowo produkowano głównie warstwy metaliczne na szkle lub tworzywach sztucznych, które wykorzystywano w produkcji luster i okularów przeciwsłonecznych. Obecnie typowymi aplikacjami cienkich filmów są:

- wytwarzanie układów scalonych o wysokim stopniu zintegrowania, od których wymaga się wysokiej jednorodności oraz powtarzalności charakterystyki;
- powłoki na elementach narażonych na działanie wysokich temperatur, charakteryzujące się niską przewodnością cieplną, stabilnością i trwałością w wymaganym zakresie temperatur;
- tworzenie warstw poprawiających właściwości trybologiczne, które muszą spełniać wymogi dotyczące właściwości mechanicznych i stabilności;
- produkcja mikrosystemów służących jako sensory lub siłowniki spełniające wiele wymogów związanych z rodzajem implementacji.

Cienkie warstwy znalazły wiele zastosowań, co pobudziło rozwój prac teoretycznych, technologii wytwarzania, metod pomiarów *in-situ*, czy metodologii badań. Różnorodność stosowa-

[*] 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

nych materiałów doprowadziła do opracowania wielu nowoczesnych technik produkcji. W niniejszej pracy wykorzystano metody oparte na napylaniu metali, a w szczególności napylanie magnetronowe [1, 2, 3].

Napylanie jest metodą wykorzystującą zjawisko wyładowania jarzeniowego (*ang. glow discharge*) i należy do metod fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Proces napylania cienkich warstw polega na bombardowaniu katody jonami (najczęściej argonu) i osadzaniu wybitych cząstek na powierzchni substratu. Niezależnie od zastosowanej metody, wybicie cząstek następuje w wyniku przekazania pędu. Wśród odmian napylania wyróżnia się między innymi:

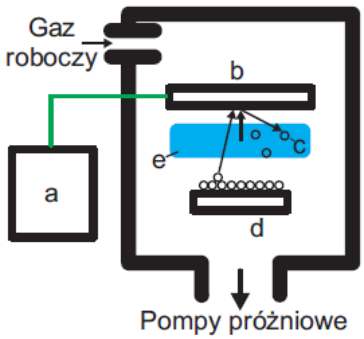
- napylanie diodowe,
- platerowanie jonowe,
- napylanie reaktywne,
- napylanie magnetronowe,
- napylanie z użyciem wiązki jonów.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano napylanie magnetronowe. Charakteryzuje się ono tym, że podczas napylania występuje synergia pola elektrycznego wytworzonego między elektrodami oraz poprzecznego pola magnetycznego. Metoda ta pozwala zmniejszyć ogrzewanie się próbki i otrzymać wyższe szybkości osadzania, a dzięki temu większą efektywność. Specyficznym zastosowaniem napylania magnetronowego jest odwrócenie pola magnetycznego, w wyniku czego ogrzewanie i wytrawianie jest intensywniejsze, co jest pożądane przy platerowaniu jonowym [3, 4].

Głównymi elementami aparatury do napylania są:

- komora próżniowa utrzymująca ciśnienie rzędu 10^{-2} – 10^{-5} Pa, aby uniknąć niepożądanych zderzeń cząstek pomiędzy źródłem, a substratem;
- źródło prądu, służące do napędzania cząstek pomiędzy elektrodami, zależnie od rodzaju napylania może stosować prąd stały lub zmienny;
- doprowadzenie gazu roboczego,
- katoda z materiałem napylanym oraz substrat (anoda), na którym tworzona jest warstwa.

Ponadto układ często wyposażony jest w elementy automatyki do sterowania procesem, układy chłodzenia i ogrzewania, elementy pomiaru grubości warstw (np. waga kwarcowa), magnetron, czy dodatkowe urządzenia pomiarowe [4, 5].



Rys. 1. Schemat podstawowego układu do napylania: a – źródło prądu, b – katoda, c – jony, d – substrat, e – plazma [na podstawie 5]

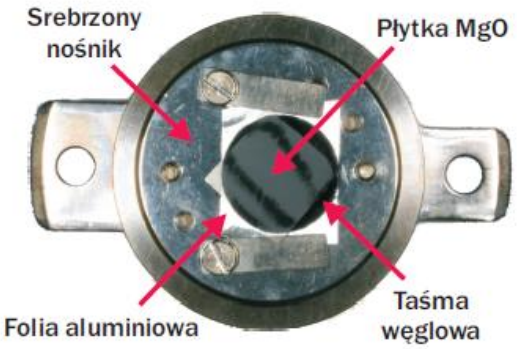
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Wytwarzanie cienkich warstw przeprowadzano metodą napylania magnetronowego przy użyciu Systemu Przygotowania Próbek Quorum Q150T ES, wykorzystując następujące parametry:

- napylany materiał – chrom;
- natężenie prądu napylania – 120 mA;
- grubość warstwy napylonej – 1 nm, 2 nm, 3 nm, 5 nm;
- współczynnik korekty grubości – 2,30;
- maksymalny czas napylania – 1 min;
- całkowity czas trwania procesu – ok. 8 min;
- ciśnienie w komorze – $5 \cdot 10^{-5}$ mbar;
- gaz roboczy – argon.

Próbkę w postaci jednostronnie polerowanej płytki z tlenku magnezu o wymiarach 1 cm × 1 cm naklejano stroną niepolerowaną na taśmę węglową, którą wcześniej naklejono na folię aluminiową. Tak przygotowaną próbkę poddawano napylaniu, a następnie mocowano na nośniku próbek spektrometru elektronowego (rys. 2).

Pierwotnie napylano pojedyncze warstwy chromu o grubościach: 1 nm, 2 nm oraz 5 nm. W drugim etapie wykonano napylanie kilku warstw rozpoczynając od warstwy grubości 1 nm. Na tej warstwie wytworzono kolejną o grubości 1 nm oraz kolejną o grubości 3 nm.



Rys. 2. Zdjęcie nośnika z zamocowaną próbką odniesienia

Tabela 1. Zestawienie zadanych i zmierzonych przy pomocy wagi kwarcowej grubości napylanych warstw chromu; w nawiasach podano wartości grubości zewnętrznych warstw

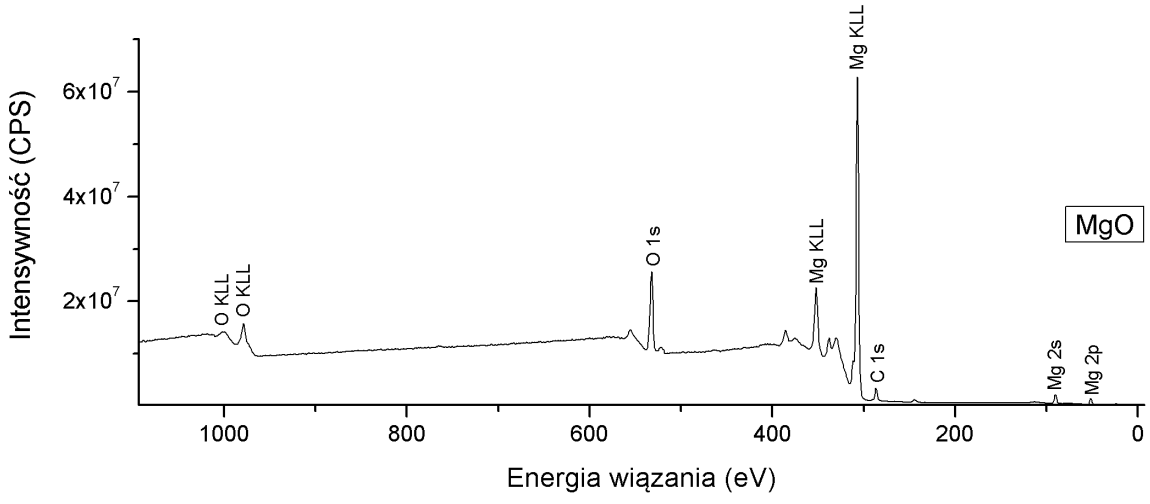
	Zadana grubość warstwy [nm]	Zmierzona grubość warstwy [nm]
MgO_1nm_plus	1,0	1,1
MgO_1nm	1,0	1,5
MgO_2nm_plus	2,0	2,4 (1,3)
MgO_2nm	2,0	2,3
MgO_5nm_plus	5,0	5,9 (3,4)
MgO_5nm	5,0	5,1

Skład powierzchni przygotowanych próbek badano wykorzystując System Wielokomorowy UHV firmy Prevac znajdujący się w Zakładzie Nowych Materiałów i Katalizy, w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Do badania próbek wykonanych w doświadczeniu wykorzystano metodę XPS z zastosowaniem następujących parametrów:

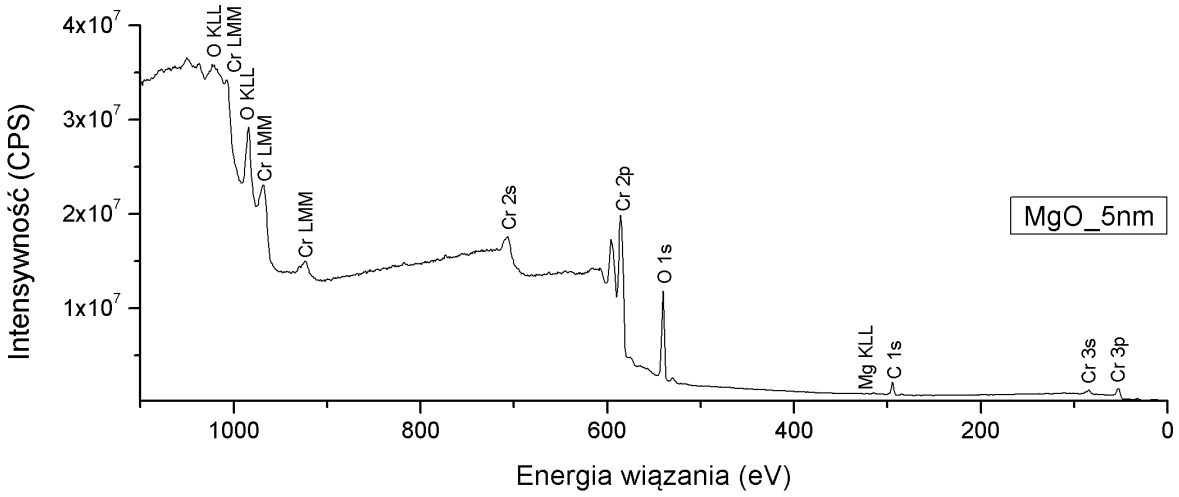
- źródło promieniowania rentgenowskiego – lampa glinowa,
- napięcie wzbudzające – 15 kV,
- prąd anody – 25 mA,
- energia wzbudzająca – 1486 eV,
- kalibracja osi energii wiązania – maksimum linii XPS C 1s ustalone w położeniu 285,0 eV,
- zakres rejestracji energii wiązania – 0 eV do 1100 eV,
- energia przejścia (rozdzielczość) – 50 eV dla widm wysokiej rozdzielczości, 200 eV w analizie ogólnej,
- ciśnienie w układzie – poniżej $1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badania próbek z użyciem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim przedstawiono na widmach obrazujących zależność intensywności (ilości elektronów zebranych na detektorze) od energii wiązania. Na rysunku 3 oraz na rysunku 4 przedstawiono wybrane widma przeglądowe XPS. Na powierzchni badanych próbek stwierdzono obecność chromu, magnezu, tlenu i węgla.



Rys. 3. Widmo przeglądowe XPS – próbka odniesienia



Rys. 4. Widmo przeglądowe XPS – próbka napylana warstwą Cr o grubości 5,1 nm

Na rysunku 3 przedstawiono widmo XPS próbki odniesienia, płytki MgO. Zgodnie z oczekiwaniami nie występują na nim linie spektralne odpowiadające obecności chromu. Na rysunku 4 przedstawiono widmo próbki napylonej warstwą chromu o grubości 5,1 nm. Średnia droga swobodna elektronów emitowanych w tym materiale z atomów magnezu jest mniejsza niż grubość warstwy chromowej. W związku z tym nie obserwuje się linii fotoelektronów pochodzących od magnezu. Zaznaczono położenie piku pochodzącego od elektronów Augera Mg KLL (306 eV), którego intensywność w widmie pochodzącym od tlenku magnezu powinna być największa.

Badania wykazały obecność znacznej ilości węgla (10–22% at.). Przyjęto, że jest to tak zwany „*adventitious carbon*”, będący zanieczyszczeniem powstałym po ekspozycji próbki w atmosferze [8].

Na podstawie pola powierzchni wybranych linii fotoelektronów: 49 eV (Mg 2p), 575 eV (Cr 2p), 532 eV (O 1s) oraz 285 eV (C 1s) określono stężenie powierzchniowe poszczególnych pierwiastków na powierzchni próbek. Wykorzystany algorytm zakłada, że próbka jest homogeniczna, a atomy wszystkich pierwiastków rozłożone są równomiernie w analizowanej objętości. Jest to uproszczony model warstw przypowierzchniowych, lecz pozwala na poglądowe przedstawienie zmian składu powierzchni w kolejnych etapach procesu napylania. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład powierzchni wytworzonych po napylaniu tlenku magnezu chromem

Nazwa próbki	Zawartość pierwiastków [% at.]			
	Mg	Cr	O	C
MgO	26	–	52	22
MgO_1nm_plus	4	30	50	16
MgO_1nm	4	34	51	11
MgO_2nm_plus	1	37	52	10
MgO_2nm	2	37	47	14
MgO_5nm_plus	–	37	44	19
MgO_5nm	–	36	43	21

Otrzymane wyniki wskazują, że stosunek liczby atomów magnezu do tlenu równy jest 0,5. Mimo tego, że obecność wodoru nie jest oznaczana metodą XPS, przyjęto, że występuje na badanej powierzchni i wchodzi w skład wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$. Obecność wodorotlenku magnezu na powierzchni wynika najprawdopodobniej z kontaktu z wilgotnym powietrzem podczas magazynowania płytek tlenku magnezu.

Po napylaniu warstw chromu na substrat obserwuje się prawie całkowity zanik sygnału pochodzącego od atomów magnezu, co jest wynikiem efektu tłumienia elektronów przez warstwę napyloną. Należy zauważyć, że mimo napylania metalem w składzie powierzchni występuje znaczny udział atomów tlenu. Przyjęto, że jest to efekt utleniania powierzchni podczas jej ekspozycji na powietrze podczas transferu próbek z urządzenia do napylania do spektrometru elektronowego.

Określenie otoczenia chemicznego pierwiastków występujących w próbkach wymagało wykonania widm XPS wysokiej rozdzielczości, w zakresach energii wiązania przypadających na linie magnezu, chromu i tlenu. Zestawienie wybranych widm przedstawiono na rys. 5–7.

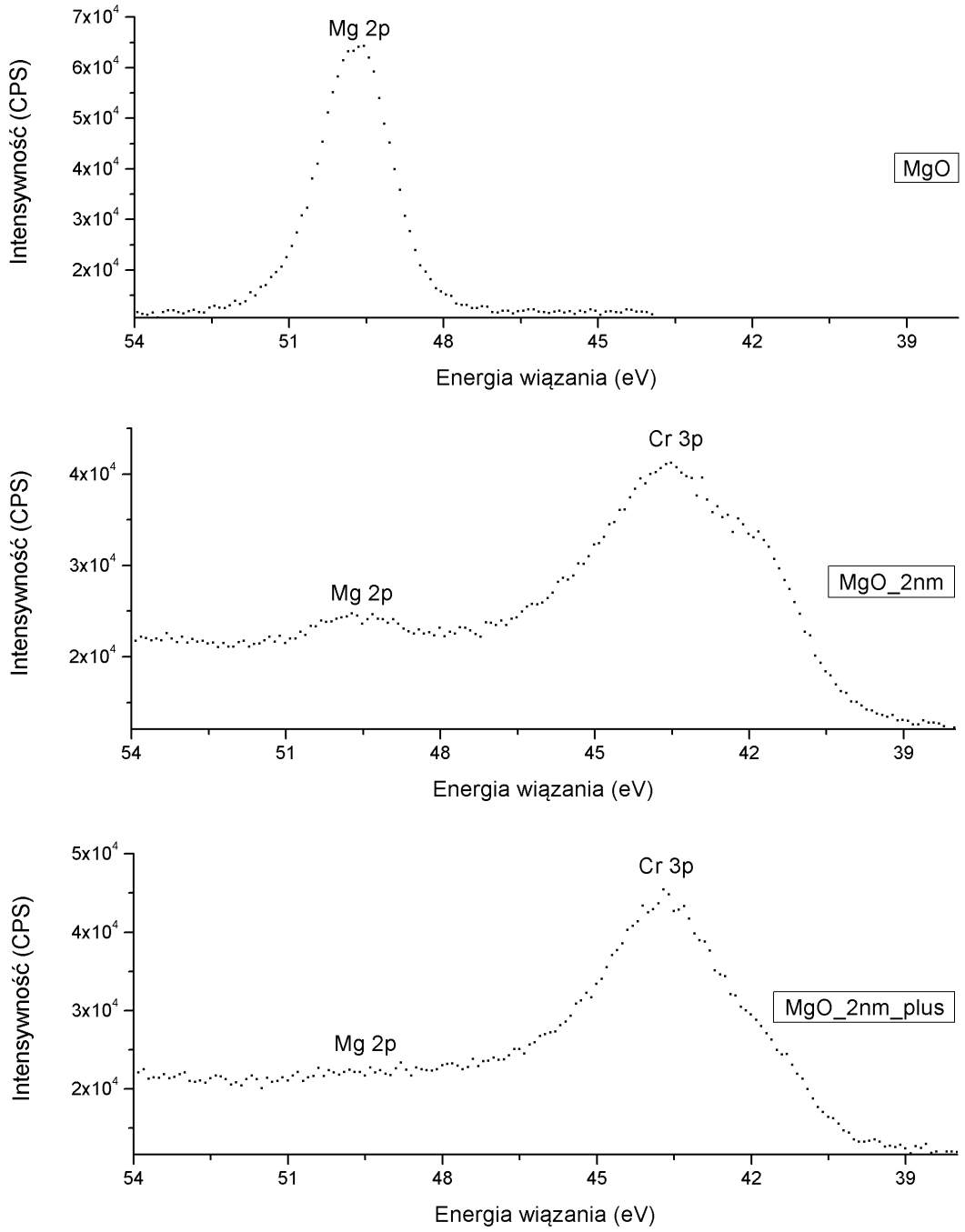
Widma XPS wysokiej rozdzielczości w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla linii Mg 2p (38 eV–54 eV) przedstawiono na rys. 5. W tym zakresie występują także linie XPS Cr 3p. Maksimum linii Mg 2p leży przy energii wiązania 49,5–49,7 eV. Oznacza to, że jest ona przesunięta w kierunku wyższych wartości energii wiązania względem wartości nominalnych dla czystych pierwiastków o około 0,1–0,3 eV. Zaobserwowane położenie linii XPS Mg 2p jest charakterystyczne dla tlenowych związków magnezu tj. wodorotlenku magnezu i tlenku magnezu.

Ze wzrostem grubości warstwy napylanej obserwowano zmniejszanie się intensywności linii XPS Mg 2p. Jest to spowodowane tłumieniem strumienia elektronów wzbudzonych w atomach magnezu, które by dotrzeć do spektrometru elektronowego muszą przejść przez napyloną na powierzchni warstwę chromu. Szczególnie istotny jest całkowity zanik linii XPS Mg 2p w przypadku widma „MgO_2nm_plus" z rys. 5. Oznacza to, że grubość warstwy chromu przekroczyła wartość średniej drogi swobodnej elektronów pochodzących od magnezu w rozpatrywanym układzie. Zakładając poprawny pomiar grubości napylanej warstwy za pomocą wagi kwarcowej wartość oszacowana na podstawie obecnych badań wynosi pomiędzy 2,3 nm a 2,4 nm. Oszacowana średnia wartość drogi swobodnej elektronów otrzymana na podstawie obliczeń teoretycznych i wyznaczona za pomocą programu QuasesIMFP, wynosi 2,3 nm dla chromu metalicznego oraz 2,6 nm dla tlenku Cr_2O_3 [9]. Wskazuje to na poprawne oszacowanie grubości warstwy i średniej drogi swobodnej elektronów.

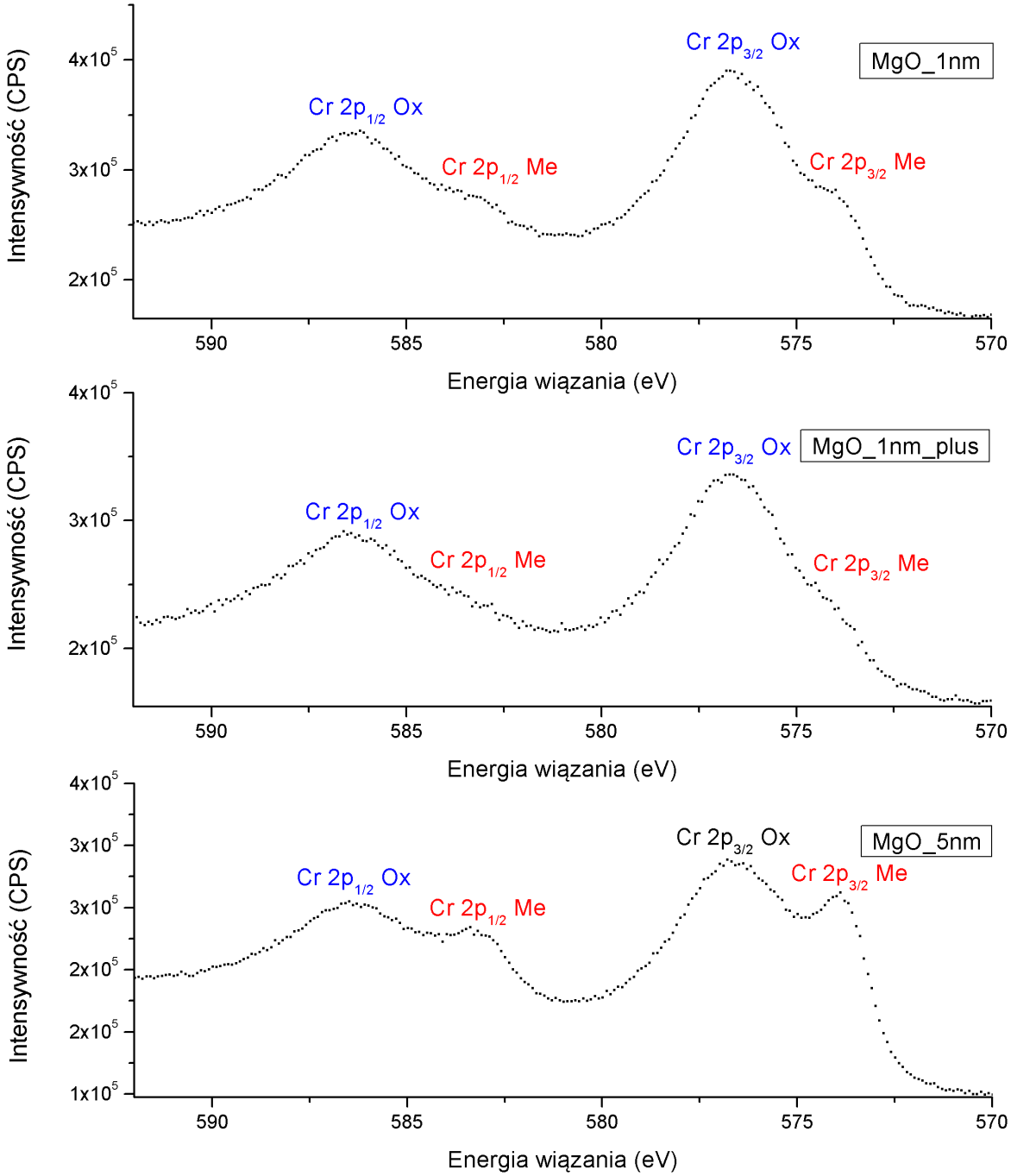
Widma XPS wysokiej rozdzielczości w zakresie energii wiązania 570 eV–594 eV przedstawiono na rys. 6. W zakresie tym występują linie XPS Cr $2p_{3/2}$ dla postaci metalicznej (Me) oraz tlenkowej (Ox) chromu oraz linie XPS Cr $2p_{1/2}$ pochodzące od rozszczepienia spinowo-orbitalnego.

Maksimum linii XPS Cr $2p_{3/2}$ pochodzących od metalicznego chromu zaobserwowano przy energii wiązania 573,7–574,0, natomiast odpowiednie linie przypisane występowaniu utlenionej formy atomów chromu mają maksimum przy energii wiązania 576,5–576,6. Zauważalny jest przyrost udziału fazy metalicznej wraz ze zwiększaniem grubości warstwy nanoszonej w jednym cyklu napylania. Na widmie próbki MgO_1nm_plus zauważyć można, że przy grubości

warstwy chromu 1,1 nm niemal cały chrom przereagował do tlenku. W przypadku warstwy o grubości 1,5 nm dla próbki MgO_1nm pik odpowiadający metalicznemu chromowi jest wyraźnie zarysowany. Największa względna intensywność piku pochodzącego od chromu metalicznego względem piku pochodzącego od formy tlenkowej obserwowana jest w próbce, w której jednorazowo napylono warstwę o grubości 5,1 nm (MgO_5nm).



Rys. 5. Widma XPS wysokiej rozdzielczości w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla linii Mg 2p dla próbek: MgO, MgO_2nm oraz MgO_2nm_plus



Rys. 6. Widma XPS wysokiej rozdzielczości w zakresie występowania linii Cr 2p; „MgO_1nm" – próbka napylana warstwą chromu o grubości 1 nm, „MgO_1nm_plus" – próbka napylana warstwą chromu o grubości 1 nm, do dalszego napylania, „MgO_5nm" – próbka napylona warstwą chromu o grubości 5 nm

Tabela 3. Energie wiązania odpowiadające pikom przedstawionym na widmach wysokiej rozdzielczości (rys. 5–15) porównane z wartościami literaturowymi [26]

Nazwa próbki	Energia wiązania dla poszczególnych pików [eV]					
	O 1s	Cr $2p_{1/2}$ Ox	Cr $2p_{1/2}$ Me	Cr $2p_{3/2}$ Ox	Cr $2p_{3/2}$ Me	Mg 2p
MgO	530,0 532,0	–	–	–	–	49,7
1nm_plus	530,5	586,4	583,5	576,6	574,0	49,7
1nm	530,5	586,1	582,9	576,5	573,8	49,5
2nm_plus	530,6	586,4	583,2	576,6	573,8	–
2nm	530,5	586,3	583,1	576,5	573,8	49,5
5nm_plus	530,4	586,3	583,2	576,5	573,8	–
5nm	530,5	586,2	583,1	576,5	573,7	–
Wartości literaturowe	531,0	586,7	583,6	576,9	574,4	49,8

W tabeli 3 przedstawiono zestawienie danych doświadczalnych otrzymanych z analizy widm wysokiej rozdzielczości. Obserwowane wartości energii wiązania odpowiadające linii Mg 2p wskazują na występowanie jedynie formy wodorotlenkowej, dla której przyjmuje się zakres wartości energii wiązania 49,2–49,8 eV, podczas gdy dla formy tlenkowej jest to ok. 51,4–51,8 eV. Potwierdzają one wcześniejsze wnioski płynące z analizy zależności ilościowych [26, 30].

Położenia komponentów pochodzących od metalu oraz tlenku w widmie XPS Cr 2p są zgodne z literaturą. Położenie komponentu tlenkowego odpowiada związkowi Cr_2O_3. Dodatkowo obliczono średnią wartość rozszczepień spinowo-orbitalnych dla linii Cr $2p_{1/2}$ oraz Cr $2p_{3/2}$. Wynosiły one 9,75 eV oraz 9,35 eV odpowiednio dla komponentu pochodzącego od tlenków i komponentu pochodzącego od formy metalicznej. W literaturze wartości te wynoszą zależnie od źródła, odpowiednio 9,7–9,8 eV oraz 9,2–9,3 eV [26, 30].

WNIOSKI

Wykorzystując metodę napylania magnetronowego, w prosty i relatywnie szybki sposób wytworzono układy cienkowarstwowe. Na podstawie analizy powierzchni ustalono, że składały się one z cienkich warstw tlenku chromu na metalicznym chromie naniesionych na tlenek magnezu, który powierzchniowo przereagował do wodorotlenku $Mg(OH)_2$. Przedstawiona metoda nie pozwala otrzymać czystych warstw metalicznych na tlenkowym substracie ze względu na znaczną reaktywność z tlenem i wilgocią zawartymi w atmosferze. Użyta metoda napylania pozwala wytworzyć warstwy metaliczne z dokładnością poniżej 0,5 nm. Wykazano, że ilość napyleń ma wpływ na skład wytworzonych próbek. Oszacowana średnia droga swobodna elektronów pochodzących od magnezu przez wytworzone warstwy chromu wynosi 2,3–2,4 nm.

LITERATURA

[1] Freund L. B., Suresh S. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press (2004) 1–3.

[2] Venables J.A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press (2003) 54.

[3] Kern W., Schuegraf K.K. Chapter 1: *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview w Handbook of Thin Film Deposition and Techniques* (second edition). K. Noyes Publications / William Andrew Publishing. (2002).

[4] Bunshah R.F. Section 1.3 w *Thin Films w Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons. (2001) 7–9.

[5] Faraday M. *Phil. Trans.* 1857, s. 145–147.

[6] Ratner B.D., Castner G. 3. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis w Surface Analysis*: The Principal Techniques (second edition). John Wiley & Sons. (2011) 47–110.

[7] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer Corporation. (1992).

[8] Guskos N., Żołnierkiewicz G., Typek J., Guskos A., Adamski P., Moszyński D. Structure and magnetic properties of chromium doped cobalt molybdenum nitrides. *Journal of Solid State Chemistry* 241 (2016) 205–211.

[9] Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surf. Interf. Anal*. 21 (1993) 165.

[10] Yao H.B., Li Y., Wee A.T.S. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg. *Applied Surface Science* 158 (2000) 112–119.

[11] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; A Reference Book of Standard Spectra For Use In X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. (1978).

Aleksandra ANTONIEWICZ, Elżbieta GABRUŚ

PROJEKTOWANIE ADSORBERÓW Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM DO OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

DESIGNING FIXED-BED ADSORBERS TO REMOVE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM AIR

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

Streszczenie. Lotne związki organiczne są bardzo uciążliwe dla środowiska. Ich usuwanie z gazów odlotowych pochodzących z obiektów przemysłowych jest problematyczne, ponieważ bardzo często występują one w ilościach śladowych. Jedną ze skutecznych metod usuwania LZO ze strumienia powietrza jest metoda adsorpcyjna. W pracy przedstawiono procedurę projektowania adsorbera z nieruchomym złożem. Porównano izotermy adsorpcji uzyskane dla dwóch układów: metanol- węgiel aktywny oraz tetrachlorometan-węgiel aktywny oraz przedstawiono sposób interpretacji tych wyników.

Słowa kluczowe: adsorpcja, adsorber, nieruchome złoże, lotne związki organiczne.
Keywords: adsorption, adsorber, fixed-bed, volatile organic compounds.

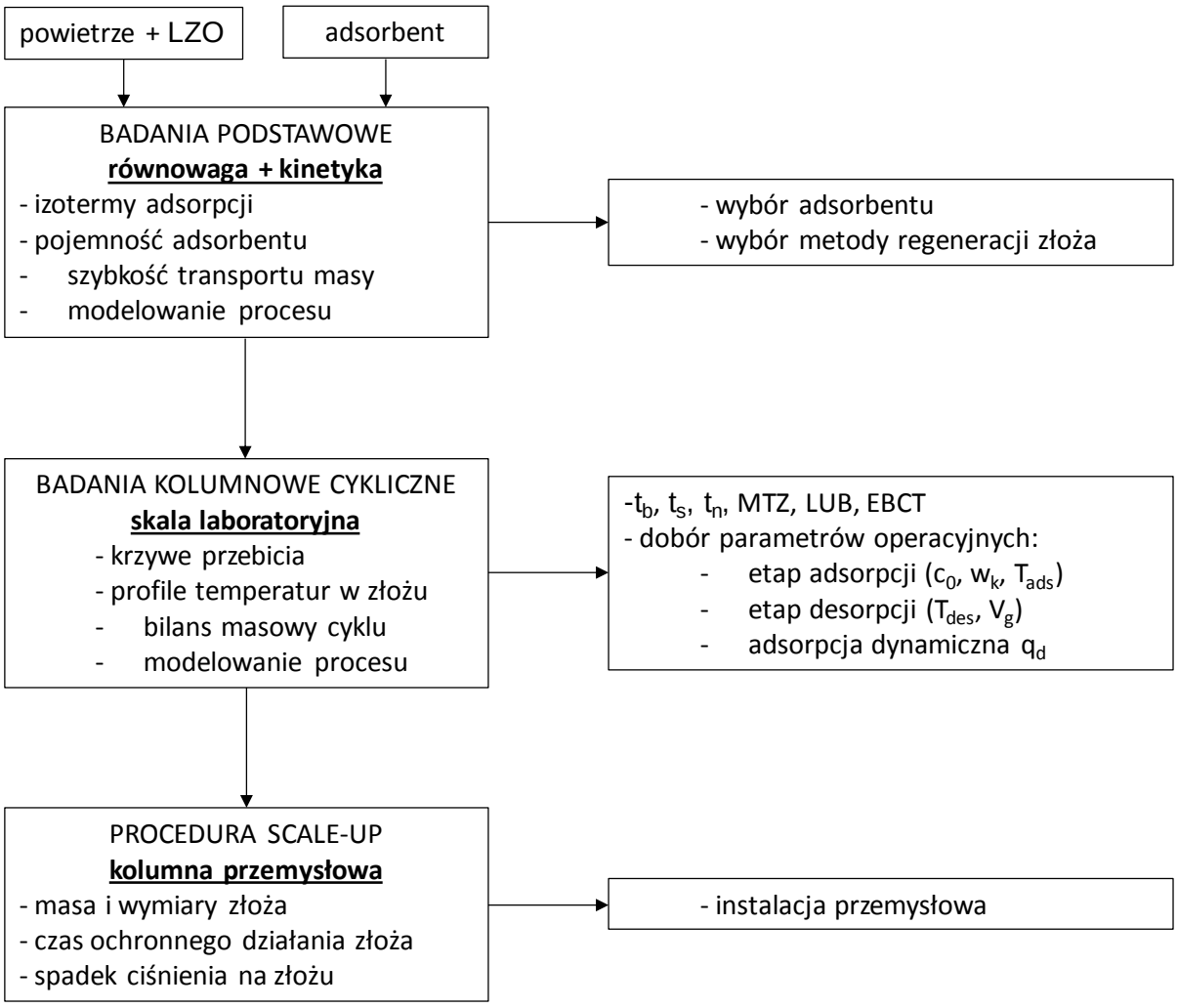
WSTĘP

Obecność lotnych związków organicznych (LZO) w środowisku jest związana z rozwojem przemysłu [1]. Powstawanie nowych obiektów przemysłowych produkujących i użytkujących farby, oleje itp. powoduje przedostawanie się ich do atmosfery. Brak kontroli nad emisją LZO do środowiska naturalnego może stwarzać zagrożenie dla ludzi. Znaczna część tych związków jest toksyczna, mutagenna czy rakotwórcza. Dlatego też bardzo ważne jest, aby ich emisja była jak najmniejsza [2].

Jedną z metod skutecznie wykorzystywanych do usuwania LZO ze strumieni gazów odlotowych jest adsorpcja [3]. Wykorzystuje ona porowate adsorbenty, na których powierzchni zatrzymywane są cząsteczki par i gazów [4].

Proces adsorpcji jest złożony i trudny do teoretycznego przewidywania bez eksperymentalnych testów umożliwiających poznanie tego procesu. Dlatego też w celu zaprojektowania przemysłowej instalacji adsorpcyjnej wymagane jest przeprowadzenie niezbędnych badań podstawowych – równowagowych, a następnie bardziej złożonych dynamicznych w skali laboratoryjnej. W związku z powyższym przedmiotem pracy jest przedstawienie procedury pomocnej przy projektowaniu adsorberów z nieruchomym złożem do oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych.

Ogólny schemat procedury projektowania adsorberów można przedstawić następująco:



Rys. 1. Uproszczony schemat projektowania adsorbera do oczyszczania powietrza z LZO

DOBÓR ADSORBENTU DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Dobór adsorbentów odbywa się zazwyczaj indywidualnie dla każdej substancji obecnej w oczyszczanym strumieniu. W praktyce dobór polega na doświadczalnym wyznaczeniu równowag adsorpcji konkretnego związku na kilku adsorbentach. Na ich podstawie określa się kluczową dla procesu pojemność adsorpcyjną adsorbentu wobec danej substancji usuwanej z powietrza. Najczęściej równowagi są wyznaczane w postaci izoterm adsorpcji [5]. Do wyznaczonych doświadczalnie punktów dobierane są równania izoterm. Często występującymi w literaturze tematu modelami izoterm są model izotermy Langmuira, Freundlicha, Totha i Sipsa. Wzory opisujące modele przedstawione są w tab. 1.

Wyniki równowagi dla układów adsorbent–absorbat pozwalają na oszacowanie charakterystycznych parametrów nieruchomego złoża, do przeprowadzenia testów dynamiki adsorpcji w skali laboratoryjnej, a następnie do powiększania skali aparatu.

Tabela 1. Modele izoterm [5, 6]

Model izotermy	Wzór	Objaśnienie symboli	Numer wzoru
Langmuira	$q = \frac{b \cdot q_m \cdot p}{1 + b \cdot p}$	b – wielkość charakterystyczna dla danego układu zależna od temperatury q_m – maksymalna pojemność adsorpcyjna [mol/g] p – ciśnienie równowagowe adsorbatu [Pa]	(1)
Freundlicha	$q = k_F \cdot p^n$	k_F – stała charakteryzująca pojemność adsorpcyjną p – ciśnienie równowagowe adsorbatu [Pa] n – parametr charakteryzujący heterogeniczność energetyczną powierzchni adsorpcji [–]	(2)
Totha	$q = \frac{q_t \cdot p}{\left[b_0 \cdot exp\left(-\frac{n\Delta H}{RT}\right) + p^n\right]^{\frac{1}{n}}}$	q_t – maksymalna pojemność adsorpcyjna [mol/g] b_0 – stała modelu [Pa^n] n – parametr wskazujący na heterogeniczność adsorbentu [–] ΔH – izosteryczne ciepło adsorpcji [kJ/mol] R – stała gazowa (8,314 J/mol K) T – temperatura [K] p – ciśnienie równowagowe adsorbatu [Pa]	(3)
Sipsa	$q = q_s \frac{(b \cdot p)^n}{1 + (b \cdot p)^n}$	q_s – maksymalna pojemność adsorpcyjna [mol/g] b – stała modelu [1/Pa] p – ciśnienie równowagowe adsorbatu [Pa] n – parametr charakteryzujący interakcje adsorbat/adsorbent [–]	(4)

ADSORPCJA W KOLUMNIE Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM

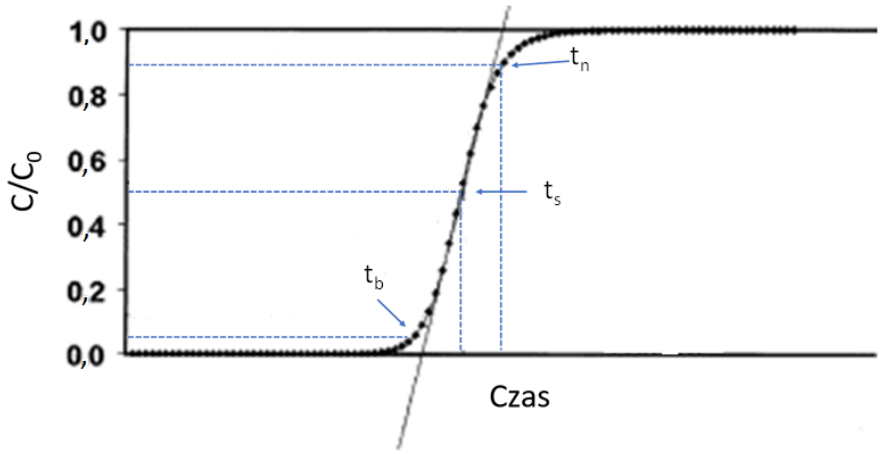
Złoże adsorpcyjne powinno być dostosowane do planowanego stężenia zanieczyszczenia i natężenia przepływu gazu przez adsorber. Istotnymi z punktu widzenia projektowania adsorberów są parametry takie jak: niezbędna masa adsorbentu (*m*), czas kontaktu liczony na puste złoże (*EBCT*), wysokość (*H*) i średnica złoża (*D*) [7]. Wzory do ich obliczania przedstawione są w tab. 2.

Tabela 2. Charakterystyka parametrów niezbędnych do projektowania adsorberów

Wielkość	Symbol i jednostka	Wzór do obliczenia	Objaśnienia symboli	Numer wzoru
Czas kontaktu liczony na puste złoże	*EBCT* [h]	$EBCT = \frac{V_z}{Q}$	V_z – objętość złoża w kolumnie [m^3] Q – przepływ gazu [m^3/s]	(5)
Przepływ gazu	Q [m^3/s]	$Q = w \cdot \frac{\pi D^2}{4}$	w – prędkość liniowa [m/s] D – średnica adsorbera [m]	(6)
Masa adsorbentu	m [kg]	$m = V_z \cdot \rho_N$	V_z – objętość złoża [m^3] ρ_N – gęstość nasypowa [kg/m^3]	(7)
Średnica adsorbera	D [m]	$D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi w}}$	Q – przepływ gazu [m^3/s] w – prędkość liniowa [m/s]	(8)
Wysokość złoża	H [m]	$H = \frac{4V_z}{\pi D^2}$	V_z – objętość złoża w kolumnie [m^3] D – średnica adsorbera [m]	(9)

Badania wykonywane na złożu są bardzo żmudne, czasochłonne, kosztowne i często trudne do przeprowadzenia [8]. W związku z powyższym wykonuje się ograniczoną do minimum liczbę testów w kolumnie. Pracę kolumny adsorpcyjnej obrazuje sigmoidalna krzywa przebicia (rys. 2). Ujmuje ona zależność stężenia adsorptywu na wylocie z kolumny od czasu prowadzenia procesu adsorpcji [9]. Jej znajomość umożliwia pełniejsze poznanie procesu adsorpcji na danych złożu, co jest niezbędne przy projektowaniu adsorbera w skali przemysłowej. Kształt krzywej przebicia jest scharakteryzowany przez współczynnik symetrii φ, który określa stosunek pola nad krzywą do pola powierzchni prostokąta ograniczonego czasem przebicia t_b i czasem nasycenia t_n [10]. Najbardziej pożądanym kształtem krzywej przebicia jest stromy jak najbardziej zbliżony do prostokątnego.

Uzyskane na podstawie krzywej przebicia dane dostarczają informacji na temat dynamicznej pojemności adsorbentu, czasu przebicia, czasu stechiometrycznego i czasu nasycenia, wartości spadku ciśnienia na złożu, wysokości strefy wymiany masy MTZ, długości niewykorzystanego złoża LUB. Znajomość tych parametrów jest niezbędna przy projektowaniu instalacji przemysłowej.



Rys. 2. Schemat krzywej przebicia

Prowadząc badania laboratoryjne złoże jest eksploatowane do momentu nasycenia. W warunkach przemysłowych złoże pracuje jedynie do czasu, podczas którego zapewnione jest działanie ochronne, czyli do momentu przebicia. W praktyce czas ten oznacza zakończenie procesu adsorpcji na rzecz rozpoczęcia desorpcji. Czas przebicia t_b najczęściej jest określany jako 5% stężenia na wylocie w stosunku do stężenia wlotowego C_0:

$$t_b = t_s \cdot \left(1 - \frac{LUB}{L}\right) \tag{10}$$

Kolejnymi parametrami charakteryzującymi pracę złoża adsorbentu są czas stechiometryczny t_s oraz czas nasycenia t_n, dla których stężenie adsorbatu na wylocie wynosi odpowiednio 50 i 95% stężenia wlotowego. W przypadku, gdy krzywa przebicia nie jest symetryczna trudno jest wyznaczyć czas stechiometryczny. W takim przypadku korzysta się z równania (11):

$$\int_0^{t_s} C\,dt = \int_{t_s}^{\infty} (C_0 - C)\,dt \tag{11}$$

Na podstawie badań równowagowych określa się maksymalną pojemność adsorpcyjną q_m. Jednakże w warunkach pracy kolumny adsorpcyjnej z nieruchomym złożem, pojemność tego samego adsorbentu jest niższa i jest określa jako adsorpcja dynamiczna q_b. Powodem tej różnicy jest fakt, że czas kontaktu strumienia adsorptywu ze złożem usypanym w kolumnie nie jest wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. Nie uwzględnia ona również tzw. adsorpcji szczątkowej, wynikającej z tego, że regeneracja poprzedzająca etap adsorpcji jest niepełna w warunkach *in situ* [11, 12]. Wielkość adsorpcji dynamicznej $q_b$określa się na podstawie krzywej przebicia $C/C_0 = f(t)$. Pojemność definiuje się jako ilość adsorbatu, jaka jest zatrzymywana na powierzchni adsorbentu w odniesieniu do masy całego złoża. Może być obliczana z pola powierzchni pod krzywą przebicia zgodnie z równaniami 12 i 13. W odniesieniu do czasu przebicia wzór na pojemność dynamiczną jest określony jako:

$$q_b = F_A \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \tag{12}$$

Natomiast pojemność dynamiczna dla czasu nasycenia opisuje równanie:

$$q_n = F_A \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \tag{13}$$

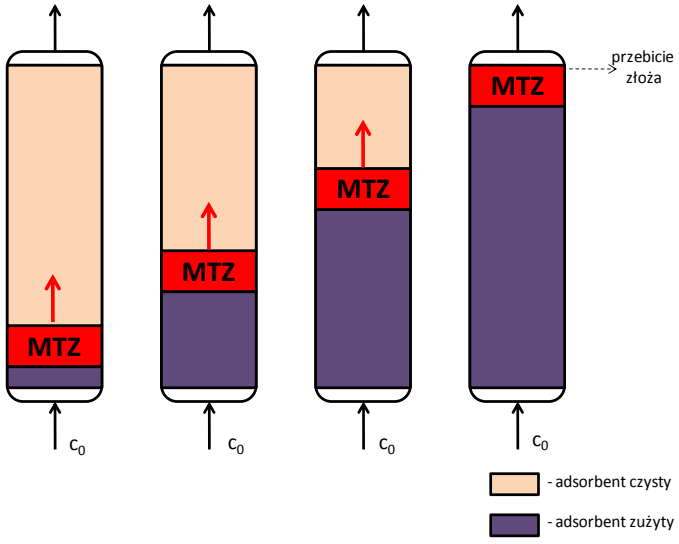
Ważnym parametrem jest również wartość spadku ciśnienia na złożu, określona wzorem Erguna:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150 U_0 \mu (1-\varepsilon)^2}{\phi_s^2 D_S^2 \varepsilon^3} + \frac{1{,}75 \rho_{CA} U_0}{\phi_s D_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \tag{14}$$

Przy projektowaniu złoża adsorbentu kluczowymi wielkościami są strefa wymiany masy *MTZ* (z ang. Mass Transfer Zone), długość niewykorzystanego złoża *LUB* (z ang. Length of Unused Bed)i czas kontaktu liczony na pusty złoże *EBCT* (z ang. Empty Bed Contact Time).

Proces adsorpcji nie przebiega w całej objętości złoża, a jedyne w jego części, czyli *MTZ*, która w czasie trwania procesu przesuwa się w kierunku wylotu z kolumny (rys. 3.). Wartość *MTZ* oblicza się ze wzoru:

$$MTZ = \frac{H(t_n - t_b)}{t_b + \varphi(t_n - t_b)} \tag{15}$$



Rys. 3. Schemat obrazujący strefę wymiany masy

Długość niewykorzystanego złoża jest przydatna przy określaniu wydajności złoża. Pożądanym jest, aby wartość LUB była jak najniższa, co wskazuje, że w momencie przebicia złoża jak najmniejsza ilość adsorbentu była niewykorzystana. Długość niewykorzystanego złoża oblicza się na podstawie wyznaczonych doświadczalnie krzywych przebicia korzystając z zależności [13]:

$$LUB = \left(1 - \frac{t_b}{t_s}\right) H \tag{16}$$

Przedstawione powyżej wielkości charakteryzują pracę złoża adsorbentu usypane w kolumnie i mają zastosowanie do przeniesienia skali z laboratoryjnej do przemysłowej.

POWIĘKSZANIE SKALI W PROCESACH ADSORPCYJNYCH

Powiększanie skali ze skali laboratoryjnej do przemysłowej realizowane jest poprzez zwiększenie wymiarów kolumny adsorpcyjnej. Aby zrealizować ten etap prowadzi się testy dynamiczne w warunkach operacyjnych, jak najbardziej zbliżonych do tych oczekiwanych w pełnowymiarowych kolumnach (podobna temperatura, ciśnienie, stężenia wlotowe, prędkość liniowa). Prowadzenie testów w tych samych warunkach operacyjnych pozwala na wyznaczenie wysokości strefy przenoszenia masy (*MTZ*), która w obu instalacjach jest taka sama.

Istotnym wymiarem przy przechodzeniu ze skali laboratoryjnej na przemysłową jest średnica złoża adsorbentu. Powinna być ona możliwie jak największa, tak, aby zminimalizować efekt przyścienny [14, 15]. Czynnikiem, jaki ogranicza średnicę jest maksymalna, dopuszczalna prędkość przepływu, która mieści się w przedziale od 0,2 do 0,4 m/s [16, 17]. Wysokość złoża powinna być co najmniej trzykrotnie większa niż strefa wymiany masy [17], ale ograniczona przez dopuszczalny spadek ciśnienia w adsorberze. Stosunek wysokości do średnicy pionowego nieruchomego złoża adsorbentu powinien być większy niż 1,5 [18].

Masa użytego adsorbentu w złożu musi być wystarczająca do usunięcia zanieczyszczeń ze strumienia płynu. Z racji, że zapotrzebowanie na adsorbent zależy głównie od stężenia zanieczyszczeń wlotowych i natężenia przepływu płynu, może być określone na podstawie bilansu masy w adsorberze i pojemności adsorpcyjnej.

Nieruchome złoże adsorbentu pracuje cyklicznie w etapach: adsorpcja – regeneracja (desorpcja i/lub suszenie i/lub chłodzenie). W celu zapewnienia ciągłości pracy instalacji projektuje się układ dwu- lub więcej kolumnowy w zależności od czasów adsorpcji i regeneracji złoża [13]. Ze względu na specyfikę pracy cyklicznych instalacji, ważnym etapem jest dobór odpowiedniej metody regeneracji złoża *in situ*. Wybór metody regeneracji złoża dla konkretnego układu adsorbent-adsorbat zależy od rodzaju adsorbowanego związku, typu adsorbentu, warunków pracy i dostępności lokalnych mediów, a zwłaszcza od ich energochłonności [19]. Kryterium ciągłej pracy instalacji adsorpcyjnych jest czas regeneracji, który musi być krótszy lub przynajmniej równy czasowi adsorpcji [17]. W przeciwnym razie układ powinien zawierać większą liczbę kolumn adsorpcyjnych, aby zapewnić ciągłość procesu.

Przy projektowaniu adsorberów z nieruchomym złożem pomocne jest również modelowanie matematyczne, które można prowadzić z wykorzystaniem metod uproszczonych, analitycznych i numerycznych. Ma ono na celu ograniczenie liczby pomiarów doświadczalnych do niezbędnego minimum, a także przewidywanie przebiegu krzywych przebicia w zależności od rozdzielanego układu, rozmiarów kolumny i parametrów operacyjnych [10].

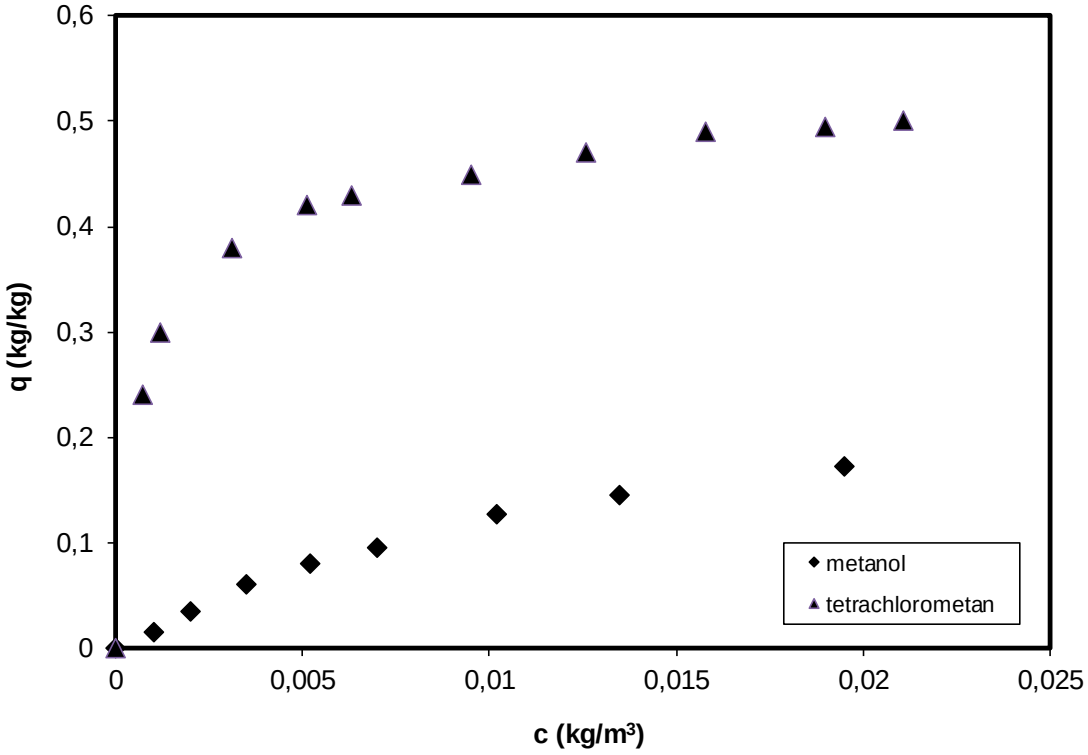
OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Wyniki badań równowagowych dla dwóch układów adsorpcyjnych z zastosowaniem tego samego adsorbentu, którym był węgiel aktywny N [20] przedstawiono na rysunku 4. Adsorbowanymi związkami były metanol oraz tetrachlorometan, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne metanolu i tetra chlorometanu [21, 22]

Właściwość	Metanol CH_3OH (CAS 67-56-1)	Tetrachlorometan CCl_4 (CAS 56-23-5)
Masa atomowa [g/mol]	32,04	153,81
Prężność pary w 20°C [kPa]	12,8	12,2
Gęstośćw 20°C [g/cm^3]	0,792	1,584
Lepkość w 20st [mPa·s]	0,599	0,96
Temperatura wrzenia [°C]	64,5	76,5
Temperatura topnienia [°C]	–98	–23
Najwyższe dopuszczalne stężenie [mg/m^3]	100	6,4

Na rysunku 4 zestawiono doświadczalne izotermy adsorpcji dla metanolu i tetrachlorometanu. Jak widać wielkość adsorpcji dla CCl4 jest znacząco większa niż dla CH_3OH. Przykładowo dla stężenia 0,01 kg/m^3 wynosi odpowiednio: 0,45 i 0,12 kg/kg. Za najkorzystniejszą izotermę dla układu adsorbent–adsorbat uznaje się izotermę, która ma kształt zbliżony do prostokątnej. W takim przypadku już przy niskich wartościach stężeń wartość adsorpcji jest wysoka, co jest przydatne w praktyce. Dzięki takiemu układowi nawet niewielka zawartość LZO może być z powodzeniem usuwana ze strumienia gazu. Taki kształt przyjmuje izoterma tetrachlorometanu.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji par metanolu i tetrachlorometanu na węglu aktywnym N w temperaturze 20°C

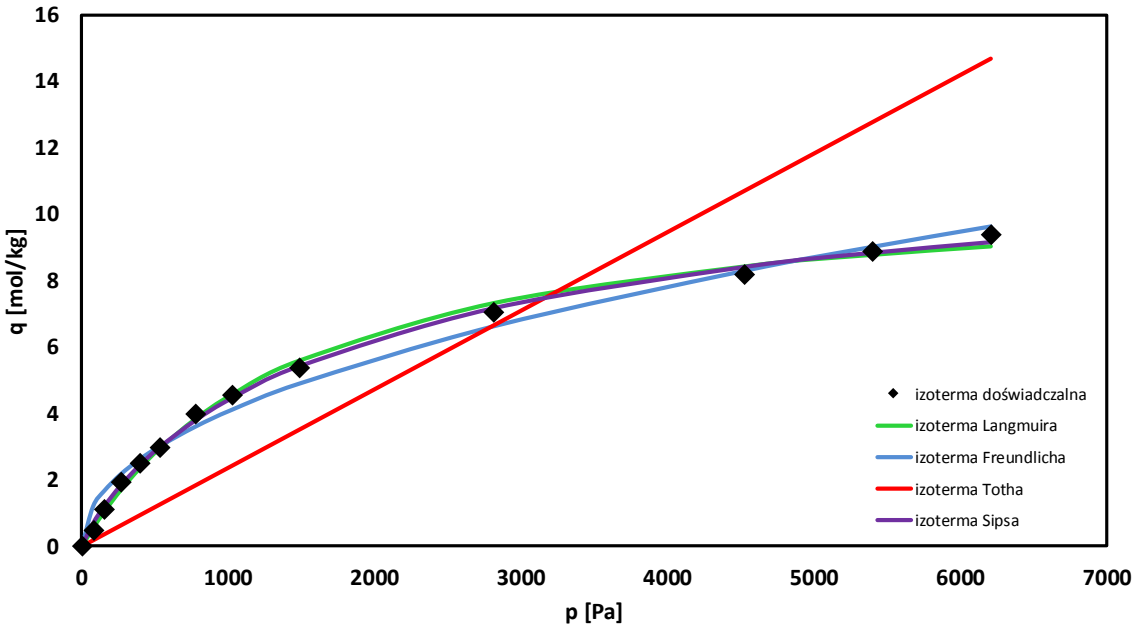
Procedurę przejścia ze skali laboratoryjnej do skali przemysłowej, czyli scale-up rozpoczyna opracowanie izoterm adsorpcji, które dostarczają informacji dotyczących m.in. pojemności adsorpcyjnej i ciepła adsorpcji dla danego układu adsorbent–adsorbat. Do analizy wyników doświadczalnych wybrano izotermy: Langmuira, Freundlicha, Totha i Sipsa. Estymację parametrów równań izoterm wykonano za pomocą programu Statistica. Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4. Parametry izoterm adsorpcji

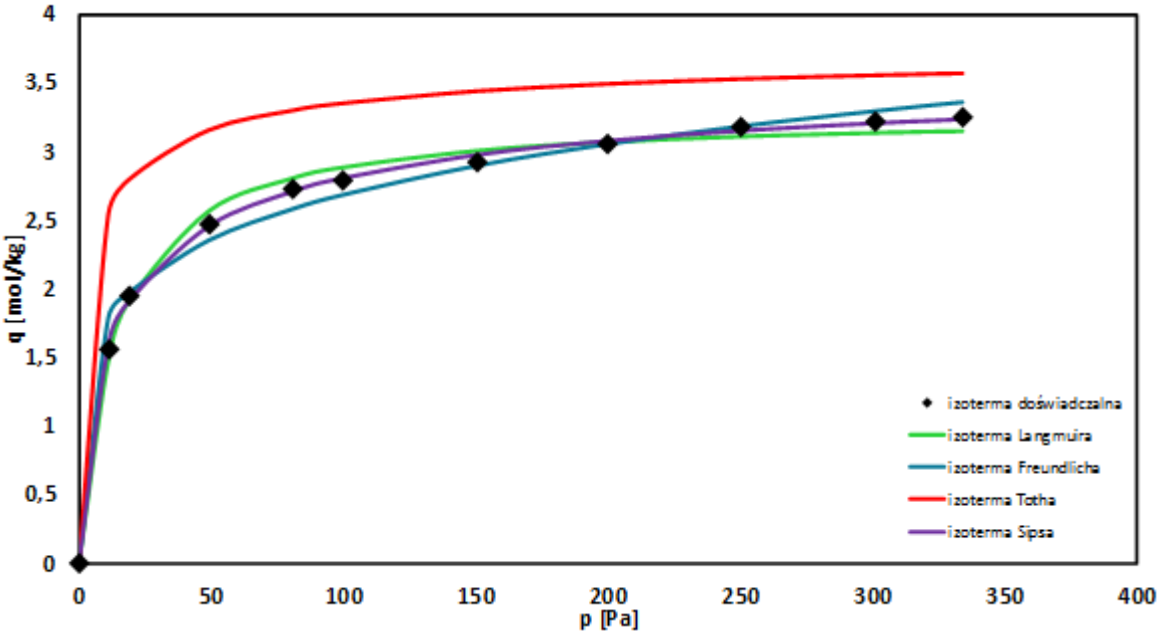
Model izotermy	Substancja	
	Metanol	Czterochlorek węgla
Langmuira		
q_m [mol/kg]	11,17165	3,27913
b	0,00067	0,07349
R^2 [–]	0,9984	0,9968
δ [%]	**4,91**	**2,40**
Freundlicha		
k_F [mol/kg]	0,15543	1,14169
n [–]	0,47255	0,18572
R^2 [–]	0,9929	0,9938
δ [%]	**22,45**	**3,66**

Totha		
q_t [mol/kg]	26,27521	3,82757
b_0 [kg/m^3]	16,87209	2,32613
n [–]	0,4008	0,54897
ΔH [kJ/mol]	-47,1889	3,9925
R^2 [–]	0,9986	0,9997
δ [%]	**48,96**	**23,78**
Sipsa		
q_s [mol/kg]	12,80150	3,72192
b_0 [m^3/kg]	0,00047	0,05744
n [–]	0,8591	0,6434
R^2 [–]	0,9991	0,9946
δ [%]	**6,55**	**0,98**

Na podstawie wartości współczynnika regresji R^2 i błędu względnego δ (tab. 3) można stwierdzić, że w przypadku metanolu adsorpcję najlepiej opisuje model izotermy Langmuira. W przypadku tetrachlorometanu jest to model izotermy Sipsa. Zestawienie doświadczalnych i obliczeniowych izoterm przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Zestawienie doświadczalnych danych równowagowych adsorpcji metanolu na węglu aktywnym N z obliczonych izotermami Langmuira, Freundlicha, Totha i Sipsa



Rys. 6. Zestawienie doświadczalnych danych równowagowych adsorpcji tetrachlorometanu na węglu aktywnym N z obliczonych izotermami Langmuira, Freundlicha, Totha i Sipsa

Na podstawie dobrze dobranej izoterm adsorpcji danego związku na wybranym adsorbencie, możliwe jest dokładne określenie wielkości adsorpcji dla dowolnego stężenia wlotowego związku w powietrzu i oszacowanie niezbędnej ilości adsorbentu w złożu.

PODSUMOWANIE

Projektowanie cyklicznych instalacji do usuwania LZO w powietrza jest procesem złożonym. Niezbędne, bazowe informacje uzyskuje się na podstawie badań doświadczalnych, które są czasochłonne i kosztochłonne. Kluczowe są wyniki badań równowagowych, które decydują o przydatności wybranego adsorbentu do separacji danego LZO z powietrza. W analizowanych układach adsorpcyjnych okazało się, że węgiel aktywny N bardzo dobrze adsorbuje czterochlorek węgla, nawet przy bardzo niskich stężeniach, a metanol znacznie gorzej. Przebieg równowagi dla obu układów jest najlepiej opisany równaniem izotermy Langmuira, której kształt dla pierwszego z wymienionych układów zbliżony jest do prostokątnego, co jest bardzo korzystne dla procesu adsorpcji.

LITERATURA

[1] Li G., et al. A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts. *J. Environ. Sci*. (2017).
[2] Zhanga X., Gaoc B., Creamerc A.E., Caoa Ch., Li Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 338 (2017) 102–123.
[3] Davoli E., Gangai M.L., Morselli L., Tonelli D. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* 51 (2003) 357–368.
[4] Toth J. Adsorption – Theory, modeling and analysis. *Surf. Sci*. 107 (2001) 375–432.
[5] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa. WNT. (1999).
[6] Gabruś E., Downarowicz D. Anhydrous ethanol recovery from wet air in TSA systems – Equilibrium and column studies. *CE*. 288 (2016) 321–331.

[7] Moreno-Pirajan J.C., Rangel D., Amaya B., Vargas E.M.,Giraldo L. Design and Construction of equipment to make adsorption at pilot plant scale of heavy metals. *Naturforsch*. 63 (2008) 453–461.
[8] Vassilis I.J. Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - part II: Scale-up and approximate design methods, *J. Eng. Stud. Res*. 16 (2010) 42–50.
[9] Buczek B., Kozera P. Adsorpcja lotnych związków organicznych na węglu aktywnym. *Przem. Chem*. 3 (2014) 347-350.
[10] Gabruś E. *Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej*. Warszawa. BEL Studio (2016).
[11] Yamamoto T., Kim Y.H., Kim B.C., Endo A., Thongprachan N., Ohmori T. Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure, *Chem. Eng. J*. 181–182 (2012) 443–448.
[12] Delgado J.A., Uguina M.A., Sotelo J.L., Águeda V.I., García A., Roldán A. Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on silicalite, *Chem. Eng. J*. 180 (2012) 137–144.
[13] Crittenden B., Thomas W.J. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann. Elsevier (1998).
[14] Okewale A.O., Igbokwe P.K., Babayemi K.A. Design of pilot plant packed column for the dehydration of water from ethanol-water mixtures, *Adv. Chem. Eng. Sci*. 5 (2015) 152–157.
[15] Downarowicz D., Gabruś E. Adsorpcja par propan-2-olu na węglu aktywnym Sorbonorit B4 w adsorberach o różnych skalach. *Inż. Ap. Chem*. 53 (2014) 233–234.
[16] Henning K.D. Solvent recycling, removal, and degradation. W: G. Wypych (Ed.). Handbook of solvents. Toronto. *ChemTec Publishing* (2001) 1509–1570.
[17] SmallwooI. McN. *Solvent Recovery Handbook*. Oxford. Blackwell Science (2002).
[18] Couper J.R., Penney W.R., Fair J.R., Walas S.M. *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. Butterworth-Heinemann. Elsevier (2012).
[19] Nahm S.W., Shim W.G., Park Y.K., Kim S.C. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chem. Eng. J*. 210 (2012) 500–509.
[20] Gabruś E. Adsorpcja par metanolu w kolumnie z nieruchomym złożem węgla aktywnego. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. 4s (2003) 30–31.
[21] Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej. Metanol. STANLAB. [dostęp dnia: 06.05.2018 r.].
[22] Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej. Tetrachlorometan. Avantor. [dostęp dnia: 06.05.2018 r.].

Martyna BORYSIAK, Elżbieta GABRUŚ

ZJAWISKO POLARYZACJI STĘŻENIOWEJ W PROCESIE ULTRAFILTRACJI BIAŁKA JAJA KURZEGO

CONCENTRATION POLARIZATION PHENOMENON IN CHICKEN EGG WHITE ULTRAFILTRATION PROCESS

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

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań procesu ultrafiltracji do separacji roztworów białka jaja kurzego. Głównym problemem tego typu procesów jest odkładanie się cząstek na powierzchni i w porach membrany – fouling. Badania doświadczalne foulingu podczas ultrafiltracji białka jaja kurzego przeprowadzono na 7-kanałowej membranie ceramicznej o punkcie odcięcia 50 kDa i powierzchni separacji 0,013 m^2. Pomiary prowadzono dla trzech prędkości przepływu nad powierzchnią membrany 3,79; 5,05 i 6,32 m/s. Przy każdej z prędkości zastosowano trzy wartości ciśnienia transmembranowego z zakresu 1,0–3,2 bar. Otrzymane krzywe permeacji wskazały na występowanie znaczącego spadku strumienia permeatu w czasie. Uzyskane wyniki opracowano przy pomocy modelu oporów szeregowych, modelu polaryzacji stężeniowej, modelu filmu powierzchniowego oraz korelacji Sherwooda. Określono wpływ parametrów operacyjnych na opory transportu masy, współczynnik polaryzacji stężeniowej oraz grubość warstwy polaryzacyjnej. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego rośnie współczynnik polaryzacji stężeniowej.

Słowa kluczowe: białko jaja kurzego, polaryzacja stężeniowa, fouling, ultrafiltracja, membrana ceramiczna.
Keywords: chicken egg white, concentration polarization, fouling, ultrafiltration, ceramic membrane.

WPROWADZENIE

Separacja roztworów wielkocząsteczkowych (białka, polisacharydy, drożdże itp.) może być z powodzeniem realizowana za pomocą niskociśnieniowych procesów membranowych, tj. mikro- lub ultrafiltracji. Transport masy realizowany jest za pomocą mechanizmu sitowego – roztwór zawierający makromolekuły wprowadzany jest do modułu membranowego, gdzie następuje rozdział strumienia na retentat i permeat. W retentacie znajdują się cząstki zatrzymane przez membranę oraz część rozpuszczalnika, zaś w permeacie większą część stanowi rozpuszczalnik, a pozostałość stanowią te cząstki, które są za małe aby mogły zostać zatrzymane na membranie. Wybór odpowiedniej metody uzależniony jest od kształtu i rozmiaru cząstek. Czynnikiem rozróżniającym mikro- i ultrafiltrację jest między innymi rodzaj membrany. Membrany mikrofiltracyjne są symetryczne, a ich punkt odcięcia wyraża się w µm. Membrany ultrafiltracyjne są asymetryczne, punkt odcięcia określa za pomocą masy molowej 90% zatrzymywanych na membranie cząstek, wyrażonej w Daltonach [1, 2]. Przepływ w module membranowym może być prostopadły do powierzchni membrany (filtracja *dead-end*) lub styczny do powierzchni membrany (filtracja *cross-flow*) [1].

Ważnym zagadnieniem mającym znaczący wpływ na przebieg procesu separacji jest fouling – zanieczyszczenie membrany wynikające z osadzania się na niej cząstek oddzielanych

od rozpuszczalnika, co wpływa na redukcję strumienia permeatu [3]. Powoduje on także wzrost całkowitego oporu transportu masy [4, 5]. Jednym z mechanizmów foulingu jest polaryzacja stężeniowa, która zostanie omówiona szerzej w dalszej części pracy.

Membrany porowate stosowane do realizacji mikrofiltracji i ultrafiltracji mogą być polimerowe, stalowe, węglowe, szklane i ceramiczne. Wśród zalet membran ceramicznych można wyróżnić przede wszystkim wysoką odporność chemiczną, która umożliwia usuwanie zanieczyszczeń pozostałych po filtracji za pomocą szerokiego wachlarza środków chemicznych. Dzięki odporności na wysokie temperatury membrany takie można sterylizować parą wodną, co pozwala na wyeliminowanie możliwych zagrożeń biologicznych [6]. Przedstawione możliwości czyszczenia umożliwiają stosowanie tych membran m.in. w przemyśle spożywczym [6, 7].

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Materiały

Badania foulingu zachodzącego podczas ultrafiltracji przeprowadzono z zastosowaniem sproszkowanego białka jaja kurzego (Zakłady Jajczarskie „Ovopol"). Przed każdym z pomiarów przygotowywany był roztwór o stężeniu tego białka ok. 0,2 g/L. W tab. 1. zamieszczone zostały najważniejsze składniki białka jaja kurzego wraz z odpowiadającymi im masami molowymi oraz udziałami procentowymi.

Tabela 1. Składniki białka jaja kurzego z wyszczególnionymi masami molowymi [8, 9]

Składnik	**udział procentowy [%]**	**masa molowa [kDa]**
Owalbumina	~54	44,5
Lizozym	3,5	14,4
Owotransferyna	12	76,6
Owomukoid	10–11	28
Owomucyna	1,5–3,5	5500–8300
Owoinhibitor	~1,5	49
Cystatyna	*brak danych*	13,1
Awidyna	0,05	63,3

Właściwości fizykochemiczne roztworu zamieszczono w tab. 2.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne roztworu białka jaja kurzego

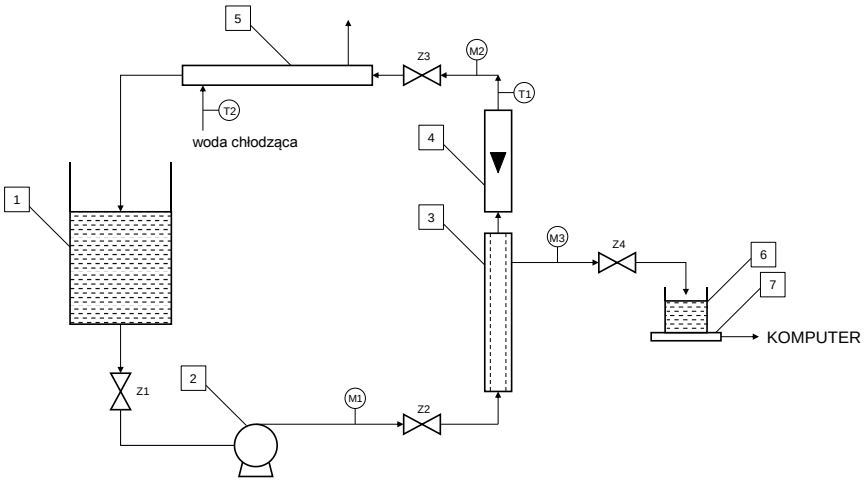
Współczynnik dyfuzji	1,18.10–10 m^2/s [10]
Gęstość	1001 kg/m^3 [11]
Lepkość dynamiczna	1,12.10^{-3} Pas [11]

Do przygotowania roztworów zastosowano wodę destylowaną (pH 5,5; przewodność elektrolityczna 5,3 μS/cm).

Aparatura i metodyka badawcza

Badania foulingu w ultrafiltracji białka jaja kurzego przeprowadzono na instalacji z rurowym modułem membranowym w układzie cross-flow (przepływ krzyżowy). Składała się ona z:

otwartego zbiornika nadawy, pompy, stalowego modułu z możliwością wymiany membrany, rotametru, wymiennika ciepła typu rura w rurze oraz zbiornika permeatu umieszczonego na wadze podłączonej do komputera. Zapis wskazania wagi w programie DasyLab następował co 15 sekund. Schemat aparatury pomiarowej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat aparatury pomiarowej z modułem membranowym

Parametry membrany zastosowanej do przeprowadzenia pomiarów zestawiono w tab. 3.

Tabela 3. Parametry membrany ultrafiltracyjnej

Punkt odcięcia	50 kDa
Powierzchnia separacji	0,013 m^2
Długość	0,25 m
Średnica zewętrzna	0,01 m
Średnica hydrauliczna pojedynczego kanału	0,002 m
Liczba kanałów	7
Maksymalna temperatura pracy	<150^{o}C
Zakres pH	0–14
Ciśnienie niszczące	>9 MPa

Przekrój zastosowanej membrany przedstawiono na rys. 2.

Rys. 2. Zastosowana membrana ceramiczna

Badania permeacji przeprowadzone zostały w zakresie ciśnienia transmembranowego 1,0–3,2 bar oraz przy wartościach prędkości liniowej nad powierzchnią membrany 3,79; 5,05 i 6,32 m/s, w stałej temperaturze 20^{o}C. Każdy z pomiarów prowadzony był przez 60–90 minut, co

pozwoliło na uzyskanie stanu pseudo-ustalonego. Po każdym z pomiarów przeprowadzone zostało czyszczenie chemiczne według następującej procedury: płukanie wodą (10 minut), kąpiel alkaliczna w roztworze ~1,7% NaOH (10 minut), płukanie wodą (5 minut), kąpiel kwasowa w roztworze 2% HNO_3 (5 minut), płukanie wodą (5 minut), kąpiel kwasowa w roztworze 2% HNO_3 (10 minut), płukanie wodą (10 minut).

Do pomiaru stężenia roztworu zastosowano spektrofotometr UV-VIS SHIMADZU UVMINI-1240. Wielkością mierzoną była absorbancja próbki roztworu dla długości fali 280 nm. Przeliczenia uzyskanej wartości absorbancji na stężenie roztworu dokonywano dzięki uprzednio przygotowanej krzywej kalibracyjnej.

Pomiaru pH wody destylowanej dokonano za pomocą elektrody EPS-1 z wymiennym roztworem odniesienia podłączonej do pH-metru laboratoryjnego ELMETRON CP-505. Do pomiaru przewodności elektrolitycznej wody destylowanej zastosowano miernik przewodności Lab 960 SCHOTT Instruments z elektrodą LF413T.

OPRACOWANIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Odkładanie się cząstek na powierzchni i w porach membrany prowadzi do powstania dodatkowego oporu transportu masy, a co za tym idzie, do stopniowego zmniejszania strumienia permeatu w czasie trwania procesu. Zależność tę określa się doświadczalnie. Do opracowania otrzymanych danych zastosowano szereg modeli matematycznych, co pozwoliło na uzyskanie bardziej szczegółowych informacji dotyczących procesu.

Model oporów szeregowych

Do wyznaczenia całkowitego oporu transportu masy przez membranę oraz jego poszczególnych składowych zastosowano model oporów szeregowych. Oparty jest on na prawie Darcy'ego i umożliwia powiązanie zależności między ciśnieniem transmembranowym, strumieniem permeatu oraz całkowitym oporem hydraulicznym [2, 12].

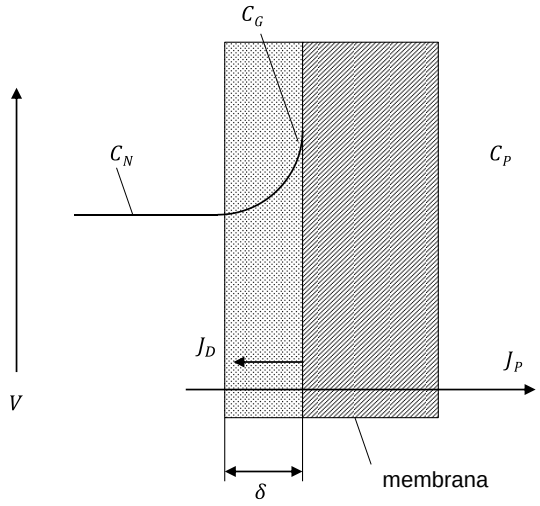
$$J_P = \frac{TMP}{\mu \cdot R_C} = \frac{TMP}{\mu \cdot (R_M + R_{CP})} \tag{1}$$

gdzie: J_P ($m^3/(m^2s)$) – strumień permeatu, TMP (Pa) – ciśnienie transmembranowe, R_C (m^{-1}) – całkowity opór transportu masy, μ (Pas) – lepkość dynamiczna roztworu. Do składowych oporu całkowitego zaliczyć można opór czystej membrany R_M (m^{-1}) oraz opór foulingu w postaci polaryzacji stężeniowej R_{CP} (m^{-1}).

Polaryzacja stężeniowa

Model polaryzacji stężeniowej jest podstawowym mechanizmem foulingu rozpatrywanym w badaniach procesu ultrafiltracji białek. Podczas filtracji, w warstwie znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie z powierzchnią membrany wzrasta stężenie substancji rozpuszczonej, tworząc warstwę o większym oporze transportu masy [3, 13, 14].

Wizualizacja modelu polaryzacji stężeniowej przedstawiona została na rys. 3.



Rys. 3. Model polaryzacji stężeniowej

Model Filmu Powierzchniowego

W stanie ustalonym wielkość strumienia dyfuzyjnego może być opisana matematycznie jako [3, 12]:

$$J_D = D\frac{dC}{dx} \tag{2}$$

gdzie: J_D oznacza wielkość strumienia dyfuzyjnego, D (m^2/s) – współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej, a dC/dx – gradient stężenia w warstwie polaryzacyjnej. Definiując warunki brzegowe jako: stężenie substancji rozpuszczonej w nadawie (C_N) i stężenie substancji rozpuszczonej na powierzchni membrany (C_G) otrzymuje się [3, 12]:

$$J_P = \frac{D}{\delta}\ln\frac{C_G}{C_N} \tag{3}$$

gdzie: δ (m) oznacza grubość warstwy polaryzacyjnej, a C_G/C_N (–) to współczynnik polaryzacji stężeniowej.

Dodatkowo zastosowano korelację Sherwooda do wyznaczenia współczynnika wnikania masy. Ogólną postać równania Sherwooda przedstawiono poniżej [15].

$$Sh = A_1 \cdot Re^{A_2} \cdot Sc^{A_3} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{A_4} \tag{4}$$

W równaniu Sherwooda pierwszy człon oraz wykładniki są stałymi empirycznymi zależnymi od wartości liczb kryterialnych Schmidta i Reynoldsa. Ich wartości w zależności od warunków przedstawiono w tab. 4. Liczba Schmidta:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \tag{5}$$

gdzie: ρ (kg/m^3) – gęstość roztworu.

Bezwymiarowa liczba kryterialna Reynoldsa opisująca charakter przepływu:

$$Re = \frac{u d_h \rho}{\mu} \tag{6}$$

gdzie: u (m/s) – liniowa prędkość przepływu nad powierzchnią membrany, d_h (m) – średnica hydrauliczna pojedynczego kanału.

Tabela 4. Współczynniki w równaniu Sherwooda w zależności od charakteru przepływu oraz dodatkowych parametrów układu [15]

Warunek	**A_1**	**A_2**	**A_3**	**A_4**
Przepływ laminarny, gdzie długość obszaru wejściowego wynosi $L^* = 0.029 d_e Re$				
$L < L^*$ (Grober)	0,664	0,5	0,33	0,33
$L > L^*$ (Graetz-Leveque)	1,86	0,33	0,33	0,33
Przepływ burzliwy $Re > 2000 - 4000$				
$Sc < 1$ (Chilton-Colburn lub Dittus-Boelter)	0,023	0,8	0,33	0
$1 \leq Sc \leq 1000$ (Deissler)	0,023	0,875	0,25	0
$Sc > 1000$ (Harriott-Hamilton)	0,0096	0,91	0,35	0

Wyznaczone także zostały wartości retencji dla poszczególnych serii pomiarowych.

Retencję obserwowaną, czyli ułamek cząstek zatrzymywanych przez membranę, określa się z zależności [12]:

$$R_o = 1 - \frac{C_P}{C_N} \tag{7}$$

gdzie: C_P (g/L) – stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie, C_N (g/L) – stężenie substancji rozpuszczonej w nadawie.

W przypadku kiedy występuje zjawisko polaryzacji stężeniowej, należy uwzględnić wpływ stężenia w warstwie polaryzacyjnej. W związku z tym retencję rzeczywistą oblicza się w następujący sposób [12]:

$$R_r = 1 - \frac{C_P}{C_G} \tag{8}$$

gdzie: C_G (g/L) – stężenie w warstwie polaryzacyjnej.

Określono także procentowy spadek wartości strumienia permeatu w czasie trwania procesu zgodnie z poniższym równaniem.

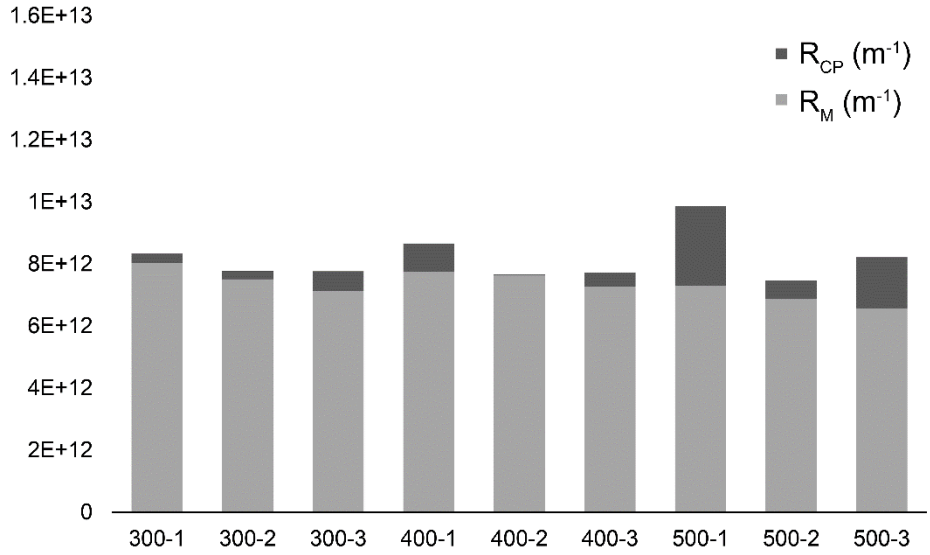
$$Red = \left(1 - \frac{J_0}{J_{Pss}}\right) \cdot 100 \tag{9}$$

gdzie: J_0 ($m^3/(m^2s)$) – początkowy strumień permeatu, J_{Pss} ($m^3/(m^2s)$) – strumień permeatu w stanie pseudoustalonym.

Wyniki badań doświadczalnych

Za pomocą modelu oporów szeregowych wyznaczono wartości oporu czystej membrany oraz oporu polaryzacji stężeniowej. Wartości te przedstawiono w formie wykresu słupkowego na rys. 4.

Zdecydowaną większość oporu transportu masy stanowi opór czystej membrany. Opór polaryzacji stężeniowej jest stosunkowo niewielki. Najwyższa wartość oporu polaryzacji stężeniowej zaobserwowana została dla przypadku 500-1, zaś najniższa – dla przypadku 400-2.



Rys. 4. Udział poszczególnych składowych w całkowitym oporze transportu masy przez membranę

Tabela 5. Zestawienie wartości liczb kryterialnych Reynoldsa, Schmidta i Sherwooda oraz współczynnika przenikania masy, grubości warstwy polaryzacyjnej i współczynnika polaryzacji stężeniowej

Nr serii	*V*	*u*	*TMP*	Re	Sc	Sh	$k \cdot 10^5$	$\delta \cdot 10^6$	C_G/C_N
	(L/h)	(m/s)	(bar)	(–)	(–)	(–)	(m/s)	(m)	(–)
300-1	300	3,79	1,2	6775	9482	725	4,28	2,76	1,35
300-2			2,1	6775	9482	725	4,28	2,76	1,76
300-3			3,0	6775	9482	725	4,28	2,76	2,24
400-1	400	5,05	1,1	9027	9482	941	5,55	2,13	1,23
400-2			2,1	9027	9482	941	5,55	2,13	1,55
400-3			3,1	9027	9482	941	5,55	2,13	1,91
500-1	500	6,32	1,4	11297	9482	1154	6,81	1,73	1,21
500-2			2,2	11297	9482	1154	6,81	1,73	1,47
500-3			3,2	11297	9482	1154	6,81	1,73	1,67

Wraz ze wzrostem liniowej prędkości przepływu (a co za tym idzie liczby Reynoldsa) maleje grubość warstwy polaryzacyjnej i rośnie współczynnik przenikania masy. Najwyższą wartość współczynnika polaryzacji stężeniowej uzyskano dla najniższej wartości liniowej prędkości przepływu nad membraną (3,79 m/s). Wszystkie uzyskane wartości liczby Reynoldsa znajdują się w zakresie przepływu burzliwego.

Na podstawie zmierzonych wartości stężenia roztworu wyznaczono wartości retencji obserwowanej oraz rzeczywistej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 6.

Odnotowane zostały niewielkie różnice między wartościami retencji obserwowanej i rzeczywistej. Największe odchylenia zostały zaobserwowane dla serii pomiarowych 300-3 i 400-3. W niektórych przypadkach retencja obserwowana i retencja rzeczywista nie różnią się.

Tabela 6. Zestawienie wartości stężenia w nadawie i permeacie oraz wyznaczone wartości retencji obserwowanej i rzeczywistej

Nr serii	*V*	*u*	*TMP*	C_N	C_P	R_o	R_r
	(L/h)	(m/s)	(bar)	(g/L)	(g/L)	(–)	(–)
300-1	300	3,79	1,2	0,20	0,03	0,86	0,86
300-2			2,1	0,21	0,02	0,90	0,93
300-3			3,0	0,21	0,02	0,91	0,95
400-1	400	5,05	1,1	0,21	0,02	0,92	0,93
400-2			2,1	0,20	0,03	0,87	0,89
400-3			3,1	0,19	0,02	0,91	0,95
500-1	500	6,32	1,4	0,22	0,02	0,91	0,91
500-2			2,2	0,19	0,02	0,90	0,92
500-3			3,2	0,24	0,01	0,98	0,98

Występowanie zjawiska foulingu powoduje spadek strumienia permeatu w czasie trwania procesu. Porównano wartości początkowego strumienia permeatu i strumienia permeatu w stanie ustalonym, a na podstawie znajomości tych wartości wyznaczono wartości procentowe redukcji strumienia permeatu. Wszystkie uzyskane wartości redukcji strumienia permeatu zestawiono w tab. 7.

Tabela 7. Zestawienie wartości redukcji strumienia permeatu

Nr serii	*V*	*u*	*TMP*	*Red*
	(L/h)	(m/s)	(bar)	(%)
300-1	300	3,79	1,2	20,7
300-2			2,1	19,9
300-3			3,0	15,1
400-1	400	5,05	1,1	28,3
400-2			2,1	20,1
400-3			3,1	13,4
500-1	500	6,32	1,4	22,8
500-2			2,2	12,6
500-3			3,2	17,4

Najwyższą wartość redukcji strumienia permeatu uzyskano dla liniowej prędkości przepływu nad powierzchnią membrany 5,05 m/s i ciśnienia transmembranowego 1,1 bar, a najniższą – dla liniowej prędkości przepływu nad powierzchnią membrany 6,32 m/s oraz ciśnienia transmembranowego 2,2 bar.

WNIOSKI

Podczas filtracji roztworu wodnego białka jaja kurzego zaobserwowano spadek strumienia permeatu, spowodowany powstawaniem dodatkowego oporu transportu masy – foulingu. Spadek mierzony *Red* w badanym zakresie parametrów operacyjnych (przy u = 3,79 m/s; 5,05 m/s; 6,32 m/s, TMP = 1,0–3,2 bar) osiąga najniższą wartość 12,6% (dla u = 6,32 m/s, TMP = 2,2 bar), a najwyższą wartość 28,3% (dla u = 5,05 m/s, TMP = 1,1 bar).

Uzyskane zostały wysokie wartości retencji R_o i R_r (0,86–0,98) przy niewielkich wartościach oporu polaryzacji stężeniowej. Największa wyznaczona grubość warstwy polaryzacyjnej δ wynosi $2{,}76 \cdot 10^{-6}$ m dla pomiarów prowadzonych przy najniższej wartości liniowej prędkości nad powierzchnią membrany i najniższej wartości liczby Reynoldsa, najmniejsza wynosi $1{,}73 \cdot 10^{-6}$ m dla najwyższej wartości liniowej prędkości nad powierzchnią membrany u i najwyższej wartości liczby Reynoldsa. Zastosowanie przepływu burzliwego mogło mieć znaczący wpływ na wartość oporu polaryzacji stężeniowej – wiry mogą ograniczać powstawanie warstwy polaryzacyjnej przez jej częściowe odmywanie w czasie trwania procesu. Dzięki wyznaczeniu wartości oporów transportu masy membrany czystej i zanieczyszczonej foulingiem można stwierdzić, że opór polaryzacji stężeniowej w większości przypadków stanowi jedynie niewielką część oporu całkowitego. Oznacza to, że zjawisko polaryzacji stężeniowej podczas filtracji badanych roztworów występuje w niewielkim wymiarze.

Ze wzrostem ciśnienia transmembranowego rośnie wartość współczynnika polaryzacji stężeniowej, a wpływ prędkości przepływu nie jest jednoznaczny.

Pomimo, że zdecydowaną większość składników białka jaja kurzego stanowią proteiny o masie cząsteczkowej niewiele mniejszej niż deklarowana wartość punktu odcięcia testowanej membrany, to uzyskane wartości retencji są wysokie – znajdują się w przedziale 0,86–0,98. Zjawisko to można tłumaczyć oddziaływaniami między membraną a cząsteczkami białka, co wymaga dalszych pogłębionych badań.

LITERATURA

[1] Rautenbach R. *Procesy membranowe*. Podstawy projektowania modułów i instalacji. WNT, Warszawa 1996
[2] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K. *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
[3] Yazdanshenas M., Tabatabaee-Nezhad S.A.R., Soltanieh M., Roostaazad R., Khoshfetrat A.B. Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale. *Desalination* 258 (2010) 194–200
[4] Corbatón-Báguena M.J., Álvarez-Blanco S., Vincent-Vela M.C. Evaluation of fouling resistances during the ultrafiltration of whey model solutions. *J. Clean Prod*. 172 (2018) 358–367.
[5] Kwon B., Molek J., Zydney A.L. Ultrafiltration of PEGylated proteins: Fouling and concentration polarization effects. *J. Mem. Sci*. 319 (2008) 206–213.
[6] Pabby A.K., Rizvi s. S.H., Requena A.M.S. *Handbook of Membrane Separations*: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications. Taylor & Francis, 2008.
[7] Baker R.W. *Membrane Technology and Applications*, Wiley 2004.
[8] Gołąb K., Warwas M. Białka jaja kurzego – właściwości biochemiczne i zastosowania. *Adv. Clin. Exp. Med*. 14 (2005) 1001–1010.
[9] Salejda A.M, Krasnowska G. Bioaktywne składniki jaja kurzego – możliwości aplikacyjne w biokonserwacji mięsa oraz jego przetworów. *Bromat. Chem. Toksykol*. XLVII (2014) 72–81.
[10] Wan Y., Lu J., Cui Z. Separation of lysozyme from chicken egg white using ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol*. 48 (2006) 133-142.
[11] Gabruś E. *Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej*. BEL Studio, Warszawa 2016
[12] Bader M.S.H., Veenstra J.N. Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. *J. Mem. Sci*. 114 (1996) 139–148.
[13] Matsumoto Y., Naoko I., Inui T. Characteristics of ovalbumin gel layer formed on ceramic microfiltration membranes, *J. Chem. Eng. Jpn*. 29 (1996) 933–938.
[14] Taha Y.K. Estimation of Concentration Polarization Using the Combined Film theory/Spiegler-Kedem Model and Empirical Correlation. The 1st Regional Conference of Eng. Sci. NUCEJ Spatial 11 (2008) 322–328.
[15] van den Berg G.B., Racz I.G., Smolders C. A. Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration, J. Mem. Sci. 47 (1989) 25-51

Daria CZURYSZKIEWICZ, Damian Krystian KACZMAREK,
Tomasz RZEMIENIECKI

CZWARTORZĘDOWE SOLE *N*-ALKILOFLUTRIAFOLU

QUATERNARY SALTS OF *N*-ALKYLFLUTRIAFOL

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Streszczenie: W wyniku syntezy otrzymano cztery halogenki *N*-alkiloflutriafolu oraz siedem soli *N*-alkiloflutriafolu z anionem organicznym. Synteza polegała na poddaniu flutriafolu reakcji czwartorzędowania odpowiednim halogenkiem alkilowym, a następnie reakcji wymiany anionu. Produkty otrzymano z wysokimi wydajnościami, przekraczającymi 81%. Struktury syntezowanych związków potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Dla uzyskanych soli wykonano pomiar temperatury topnienia oraz test rozpuszczalności w 25°C w dziesięciu najpopularniejszych rozpuszczalnikach: wodzie, metanolu, DMSO, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu, 2-propanolu, chloroformie, toluenie i heksanie.

Słowa kluczowe: czwartorzędowe sole amoniowe, fungicydy, flutriafol, grzyby.
Keywords: quaternary ammonium salts, fungicides, flutriafol, fungi.

GRZYBY

Grzyby to grupa organizmów, zaliczana niegdyś do królestwa roślin. Wraz z rozwojem biologii i mikrobiologii w 1969 roku zostały wyodrębnione jako osobne królestwo *Fungi*. Inicjatorem nowego podziału był amerykański botanik i biolog Robert Whittaker. Obecnie grzyby definiowane są jako eukariotyczne, bezchlorofilowe plechowce zbudowane z grzybni. Królestwo *Fungi* stanowi najliczniejszą grupę organizmów żywych na ziemi, występują one na lądzie, w wodach śródlądowych i morskich, a także w powietrzu na dużych wysokościach w postaci zarodników. Określenie liczby gatunków grzybów występujących na świecie jest bardzo trudne ze względu na stosunkowo słaby stopień poznania tych organizmów. Obecnie liczbę ich gatunków szacuje się na około 1,5 do 5 milionów. Jednak opisanych jest tylko niewielka ich część – około 100 tysięcy gatunków. Do cech charakterystycznych dla grzybów zalicza się odżywianie heterotroficzne, obecność ścian komórkowych zbudowanych z chityny oraz rozmnażanie płciowe i bezpłciowe [1, 2].

Grzyby w przyrodzie

Grzyby to organizmy cudzożywne – nie wytwarzają chlorofilu, przez co nie mogą syntezować związków organicznych w procesie fotosyntezy. Pobierają więc pokarm z martwej materii organicznej wytworzonej wcześniej przez rośliny i zwierzęta. Proces ten jest bardzo ważny dla ekosystemu, ponieważ grzyby w ekosystemie pełnią rolę reducentów – przyczyniają się do zwrotu substancji mineralnych do podłoża, które służą następnie producentom materii organicznej (organizmom samożywnym). Ze względu na sposób pobierania pokarmu grzyby można podzielić na trzy grupy troficzne: sapotrofy (rozkładające martwą materię organiczną),

pasożyty (wykorzystujące organizm żywiciela i najczęściej oddziałując na niego szkodliwie) oraz symbioty (żyjące w harmonii z obopólną korzyścią z innymi organizmami żywymi) [1, 3].

Symbiotyczne zachowanie grzybów zachodzi prawie ze wszystkimi innymi królestwami. Jednym z rodzajów symbiozy jest mikoryza zachodząca pomiędzy grzybami a korzeniami lub innymi organami roślin. Rośliny dzięki grzybom mają lepszy dostęp do wody, rozpuszczonych w niej soli mineralnych, a także substancji regulujących ich rozwój i wzrost. Natomiast grzyby pobierają z roślin glukozę, będącą produktem fotosyntezy [3].

Niektóre gatunki grzybów, w tym workowce, wykazują tendencję łączenia się z glonami i tworzenia w ten sposób porostów. Współżycie glonów i grzybów w postaci porostów jest przykładem symbiozy osobniczej ze względu na udział w niej całych organizmów, co prowadzi do wykształcenia zupełnie nowych form. Mogą one zatem przetrwać na terenach ubogich w wodę i sole mineralne, są również odporne zarówno na wysoką jak i niską temperaturę. Grzyby zasiedlają jako pierwsze skrajnie niedostępne tereny dla innych organizmów żywych np. pustynie, czy obszary polarne [4].

Ciekawym przykładem całkowitej symbiozy jest również współżycie mrówek żniwiarek z rodziny *Myrmicinae* ze Środkowej i Południowej Ameryki z grzybami. Każdy gatunek mrówek z tej rodziny żyje w harmonii z jednym, określonym gatunkiem grzyba, najczęściej z grupy *Basidiomycates,* który nie występuje nigdzie poza gniazdami mrówek. Owady dbają o podłoże grzybów, rozsiewają grzybnię, natomiast grzyby zaopatrują mrówki w pożywienie [5].

Ludzie również nauczyli się wykorzystywać grzyby do swoich celów. Ich użytkowanie ma kluczowe znaczenie w wytwarzaniu chleba i wina. Obecnie grzyby wykorzystywane są głównie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz w kosmetyce.

Negatywna działalność grzybów

Poza wieloma dobrodziejstwami wynikającymi z istnienia grzybów, są także efekty negatywne związane z działalnością pasożytniczą tych organizmów – szczególnie istotne dla zdrowia roślin, zwierząt i ludzi. Szkodliwą aktywność grzybów można zauważyć prawie w każdej dziedzinie życia.

Grzyby cenione są za swoje walory smakowe i zapachowe, ale bez względu na sposób przyrządzenia mogą być niebezpieczne. Działanie wytworzonych przez nich toksyn, ostre lub opóźnione, może być bardzo niebezpieczne dla zdrowia, a nawet dla życia człowieka. Do trujących grzybów zaliczamy m.in. muchomora czerwonego sromotnikowego lub strzępiaka ceglastego. Groźne dla człowieka mogą być także grzyby z rodzaju *Alternaria*, *Cladosporium*, *Penicillium* i *Aspergillus*, których zarodniki są przyczyną alergii, schorzeń dróg oddechowych i astmy. Grzyby są również przyczyną infekcji powierzchniowych, m.in. łupieżu, grzybicy skóry, paznokci, drożdżycy skóry i błon śluzowych nie tylko u ludzi, ale także u zwierząt. Oprócz tego grzyby wywołują choroby roślin i zwierząt hodowlanych, przyczyniając się do zmniejszenia plonów i mniejszej wydajności produkcji. Stanowią one także zagrożenie dla trwałości materiałów budowlanych np. drewna, farb i tynków [6].

Przytoczone powyżej przykłady ukazują, iż grzyby są użytecznymi organizmami, jednak w niektórych przypadkach są one szkodliwe i niebezpieczne. Konieczne jest więc zapobieganie ich szkodliwemu działaniu. Metody naturalne są skuteczne, lecz ich efekty są widoczne po dość długim okresie czasu. Szybkim, tanim i skutecznym rozwiązaniem są fungicydy – środki chemiczne zwalczające patogeny grzybowe.

Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe grzyba z rodzaju *Aspergillus*

FUNGICYDY

W celu ochrony roślinności przed skutkami działalności grzybów, które zostały opisane w poprzednim rozdziale, opracowane zostały środki o działaniu grzybobójczym. Substancjami aktywnymi w nich zawartymi są fungicydy. Są to preparaty pochodzenia naturalnego lub syntetycznego wykazujące aktywność biologiczną wobec grzybów. Podstawowym zadaniem fungicydów jest ochrona roślin przed zakażeniem grzybami oraz zwalczanie infekcji grzybiczych. Z tego względu wielu producentów, chcąc zwiększyć wydajność i skuteczność swoich formulacji fungicydowych, decyduje się na produkcję mieszanin zawierających dwie lub więcej substancji aktywnych. Związki te mogą działać poprzez bezpośredni kontakt z powierzchnią zaatakowaną przez grzyba (fungicydy kontaktowe), poprzez ingerencję w procesy życiowe tkanek (fungicydy układowe) oraz rozprzestrzeniając się na powierzchni rośliny (fungicydy wgłębne). Fungicydy nie tylko zaburzają procesy energetyczne, ale także zakłócają biosyntezę białek, kwasów nukleinowych, ergosterolu i innych niezbędnych substancji do prawidłowego funkcjonowania komórek grzybów. Walkę z patogenami grzybiczymi można prowadzić również poprzez pobudzanie naturalnej odporności roślin. Podstawowym kryterium oceny fungicydów jest powinowactwo do wody i tłuszczów [7].

Flutriafol

Flutriafol [(*RS*)-2,4'-difluoro-α-(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)benzahydryletanol] należy do grupy fungicydów triazolowych, które są powszechnie stosowane jako środki ochrony roślin. Aplikuje się je dolistnie w celu zwalczenia chorób wywołanych przez m.in. *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* i *Deuteromycetes* zbóż, warzyw i owoców [8]. Związek ten jest białym ciałem stałym o temperaturze topnienia 130°C, rozpuszcza się w acetonie, heksanie, metanolu i ksylenie [9]. Należy on do grupy inhibitorów demetylacji, jest wysoce skuteczny w zwalczaniu wielu chorób upraw. Inhibitory demetylacji (DMI) to istotna grupa związków, do której należą substancje mające działanie fungicydowe wobec parcha (łac. *Venturia inaequalis)* oraz kontrolne wobec mączniaka (łac. *Erysiphales*) [10, 11].

Flutriafol występuje w formie dwóch enancjomerów ze względu na obecny w strukturze chiralny atom węgla. Ponadto posiada on w budowie pierścień triazolowy, który, ze względu na wysoką reaktywność, może ulegać modyfikacjom. Flutriafol może być więc używany jako substrat w syntezie czwartorzędowych soli amoniowych o właściwościach grzybobójczych.

CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS) to związki, których historia rozpoczęła się 1890 roku, kiedy jako pierwszy otrzymał je Nikolai Menschutkin. Sole te zbudowane są z czterech grup organicznych połączonych wiązaniami kowalencyjnymi z dodatnio naładowanym atomem azotu. Dodatni ładunek azotu jest równoważony przez jon ujemny. Ze względu na niemalże nieograniczoną możliwość konfigurowania pary anion-kation, nieustannie odkrywa się i syntezuje nowe czwartorzędowe sole amoniowe [12].

Czwartorzędowe sole amoniowe o działaniu fungicydowym

Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią bardzo dobrą i bezpieczną alternatywę dla powszechnie stosowanych preparatów o działaniu fungicydowym, zawierających w swojej strukturze chlor, brom, arsen, fluor i chrom. Za aktywność wobec bakterii i grzybów odpowiada kation, posiadający podstawnik alkilowy zbudowany z co najmniej 8 atomów węgla. Ze względu na wspomnianą dowolność w konfiguracji anionu i kationu możliwe jest poszukiwanie coraz to skuteczniejszych i mniej toksycznych dla środowiska substancji grzybobójczych [13, 14].

Czwartorzędowe sole amoniowe w latach 80-tych XX wieku znalazły zastosowanie jako środki zabezpieczające drewno przed destrukcyjną działalnością patogenów grzybowych. Zastąpiły one tradycyjne impregnaty, które są niebezpieczne dla środowiska naturalnego. Sole alkiloamoniowe z jednym lub dwoma długimi podstawnikami alkilowymi wykazują najwyższą aktywność fungicydową. Najczęściej wykorzystywanymi fungicydami są sole zawierające w swojej strukturze podstawnik alkilowy zawierający od 8 do 18 atomów węgla. Do najważniejszych zalet czwartorzędowych soli amoniowych należy ich trwałość, niska lotność, dobra rozpuszczalność w wodzie, a także relatywnie niska cena [15, 16].

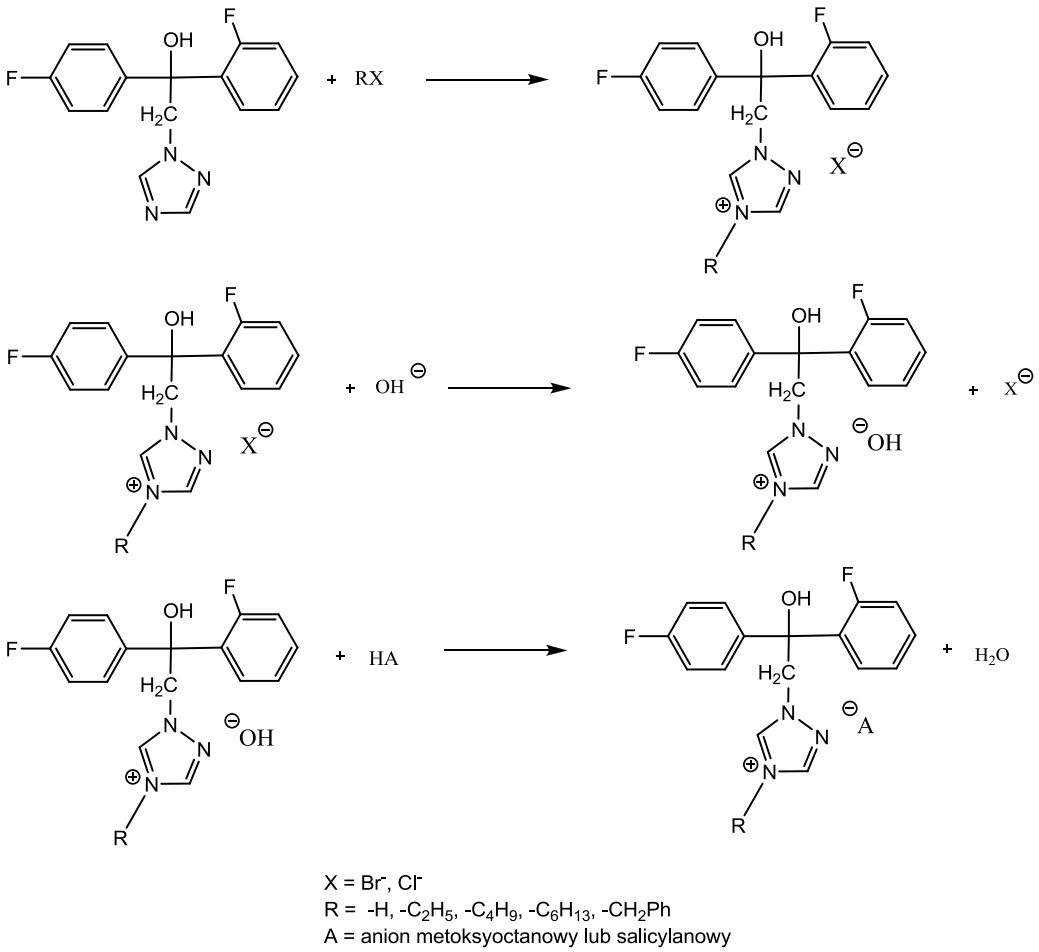
Dobra rozpuszczalność czwartorzędowych soli amoniowych w wodzie może jednak zwiększać ryzyko przedostawania się ich do gleby i wód gruntowych, np. na skutek zrzutu ścieków

zawierających te związki. Czwartorzędowe sole amoniowe, ze względu na swoją stabilność w środowisku wodnym oraz zazwyczaj niską biodegradowalność, mogą przebywać w ekosystemie długi okres, co jest wysoce szkodliwe i niepożądane. Dzięki projektowalności QAS istnieje możliwość wyeliminowania lub zredukowania niekorzystnych właściwości i zastąpienia ich korzystnymi parametrami. Poprzez odpowiedni dobór pary anion-kation czwartorzędowe sole amoniowe mogą charakteryzować się niską toksycznością, niepalnością, antykorozyjnością i biodegradowalnością. Celem środowisk naukowych i akademickich jest więc poszukiwanie nowych czwartorzędowych soli amoniowych o wysokiej skuteczności, a jednocześnie niskiej toksyczności [17, 18].

OPIS BADAŃ

Celem badań była synteza nieopisanych dotąd w literaturze czwartorzędowych soli amoniowych z kationem fungicydowym, wyznaczenie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz określenie potencjału aplikacyjnego.

Synteza czwartorzędowych soli *N*-alkiloflutriafolu została przeprowadzona w dwóch etapach. W pierwszym etapie otrzymano halogenki *N*-alkiloflutriafolu w wyniku reakcji alkilowania. Do flutriafolu rozpuszczonego w bezwodnym acetonitrylu dodano stechiometryczną ilość odpowiedniego 1-halogenoalkanu. Układ mieszano w 60°C przez tydzień, a następnie odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki rotacyjnej. Otrzymane sole suszono w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem przez 24 godziny. W drugim etapie do otrzymanego halogenku *N*-alkiloflutriafolu rozpuszczonego w metanolu dodano wodorotlenek potasu. Osad soli nieorganicznej usunięto z układu za pomocą filtracji. Uzyskany wodorotlenek *N*-alkiloflutriafolu zobojętniono za pomocą odpowiedniego kwasu organicznego. Z otrzymanych układów odparowano rozpuszczalniki z użyciem rotacyjnej wyparki próżniowej, a następnie uzyskane sole suszono w temperaturze 50°C pod obniżonym ciśnieniem przez dwa dni. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano jedenaście czwartorzędowych soli amoniowych z kationem fungicydowym z wydajnościami przekraczającymi 81%. Schemat ogólny reakcji przedstawiono na rysunku 2.



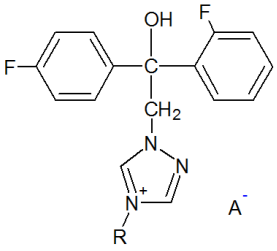
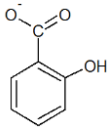
Rys. 2. Schemat ogólny syntezy soli *N*-alkiloflutriafolu

W kolejnym etapie prac potwierdzono struktury otrzymanych związków za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz sprawdzono temperaturę topnienia i rozpuszczalność w dziesięciu najpopularniejszych rozpuszczalnikach. Analiza wyników oraz dokonany przegląd literaturowy pozwoliły na określenie potencjalnego zastosowania aplikacyjnego otrzymanych soli.

WYNIKI

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano jedenaście czwartorzędowych soli amoniowych z kationem fungicydowym i z wydajnościami mieszczącymi się w przedziale 81–99%. Wszystkie otrzymane sole były ciałami stałymi, a ich struktury przedstawiono w tabeli 1.

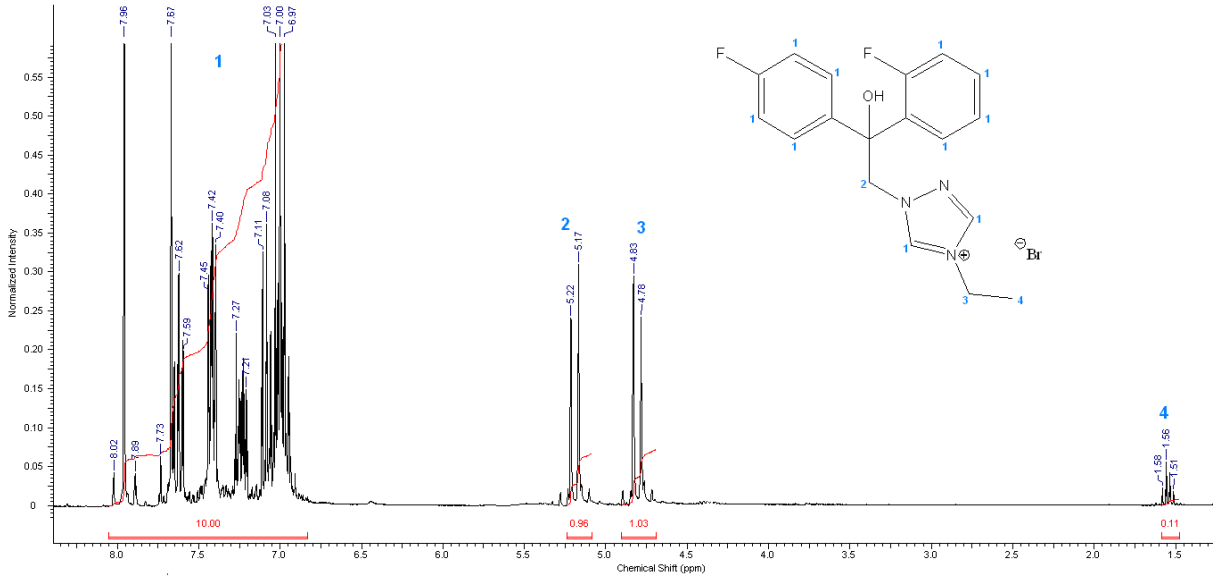
Tabela 1. Otrzymane sole *N*-alkiloflutriafolu

Lp.	Wzór strukturalny produktu	R	A	Wydajność reakcji [%]	Temperatura topnienia [°C]
1		$-CH_2CH_3$	Br^-	87	140
2		$-C_4H_9$	Cl^-	93	134
3		$-C_6H_{13}$	Br^-	99	126
4		$-CH_2Ph$	Cl^-	82	124
5		$-CH_2CH_3$	$CH_3OCH_2COO^-$	98	242
6		$-C_4H_9$	$CH_3OCH_2COO^-$	93	222
7		$-C_6H_{13}$	$CH_3OCH_2COO^-$	88	196*
8		$-CH_2CH_3$		88	243*
9		$-CH_2Ph$		96	234*
10		$-CH_2OC3$		86	241*
11		$-CH_2OC6$		81	244*

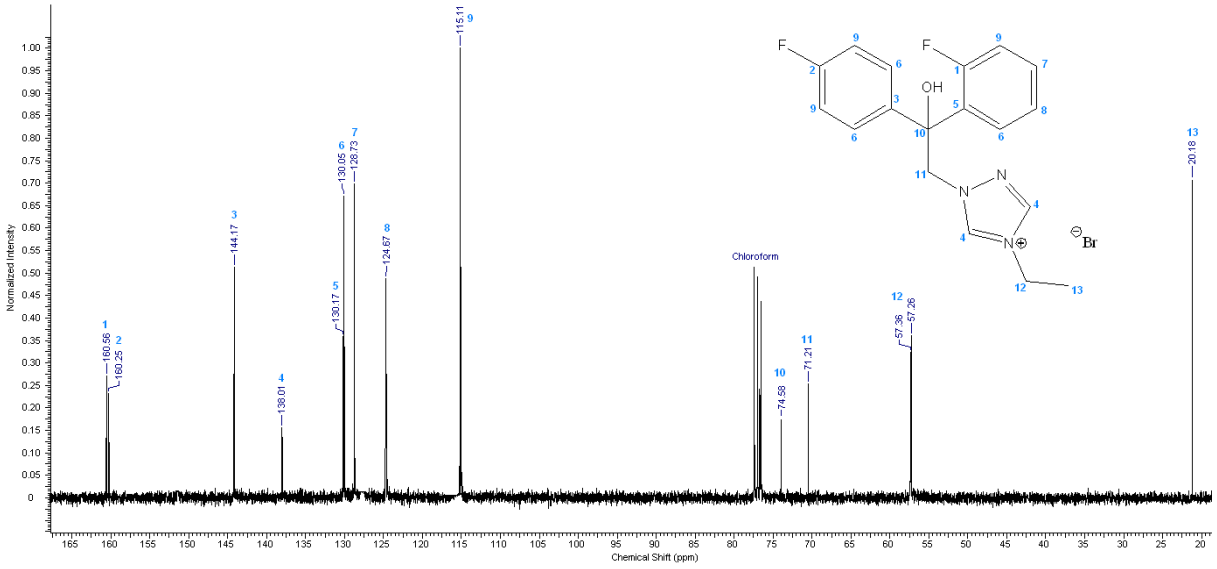
* Rozkład związku

Pomiar temperatury topnienia wykazał, że otrzymane halogenki *N*-alkiloflutriafolu (1–4) topią się w przedziale temperaturowym 124–140°C. Zauważono zależność, że im krótszy podstawnik alkilowy w kationie, tym wyższa temperatura topnienia soli. W przypadku metoksyoctanów *N*-alkiloflutriafolu (5–7) zauważono podobną zależność – temperatura topnienia obniża się wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego i mieści się w zakresie 196–242°C. Dla soli z anionem salicylanowym (8–11) nie zaobserwowano takiej zależności. Otrzymane salicylany wykazują wysoką stabilność termiczną, gdyż ulegają degradacji dopiero w przedziale 234–244°C.

W kolejnym etapie pracy potwierdzono struktury otrzymanych soli za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR i ^{13}C NMR. Piki przyporządkowano poszczególnym atomom wodoru i węgla, a także porównano wartości przesunięć chemicznych produktów i substratów, potwierdzając tym samym struktury otrzymanych związków, ich czystość, a także stopień przereagowania reagentów. Analiza widma ^{13}C NMR wykazała przesunięcie chemiczne przy 4 atomie węgla w pierścieniu triazolowym o 7 ppm względem czystego flutriafolu, co wskazuje na zmianę struktury analizowanych produktów. Przykładową analizę widma bromku *N*-etyloflutriafolu (**1**) przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3. Widmo ^{1}H NMR bromku N-etyloflutriafolu



Rys. 4. Widmo ^{13}C NMR N-etyloflutriafolu

W ostatnim etapie prac sprawdzono rozpuszczalność otrzymanych związków w dziesięciu rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności i protonowości. Badanie polegało na odważeniu 0,1 g badanej próbki, a następnie dodawaniu po 1 ml testowanego rozpuszczalnika. W przypadku gdy związek rozpuścił się w 1 ml rozpuszczalnika, określano go mianem bardzo dobrze rozpuszczalnego, w 2 ml – dobrze rozpuszczalnym, a w 3 ml – słabo rozpuszczalnym. Próbka nie rozpuszczająca się w 3 porcjach rozpuszczalnika uznawana była za nierozpuszczalną w danym rozpuszczalniku. W tabeli 2 zestawiono otrzymane wyniki.

Tabela 2. Rozpuszczalność otrzymanych soli *N*-alkiloflutriafolu w temperaturze 25°C

Lp.	Rozpuszczalnik									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	–	+	+	+	+	–	+	+	–	–
2	–	+	+	+/–	+	–	+	+	–	–
3	–	+	+	+/–	+	–	+	+	–	–
4	–	+	+	–	+	–	+	+	+	-
5	–	+	+	–	+/–	–	+	+	+	–
6	–	+/–	+	–	+/–	–	+/–	+	–	–
7	–	+/–	+	–	+	–	+/–	+/–	–	–
8	–	+	+/–	+/–	+	–	+	+	–	–
9	–	+	+/–	–	+	–	+	+	–	–
10	–	+	+/–	–	+/–	–	+	+	–	–
11	–	+	+/–	–	+	–	+	+/–	–	–

Oznaczenia: A – woda, B – metanol, C – DMSO, D – acetonitryl, E – aceton, F – octan etylu, G – 2-propanol, H – chloroform, I – toluen, J – heksan, ++ bardzo dobrze rozpuszczalny, + dobrze rozpuszczalny, +/– słabo rozpuszczalny, – nierozpuszczalny.

Wszystkie otrzymane sole są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych, tj. metanolu, dimetylosulfotlenku, acetonie i 2-propanolu. Wyjątek stanowi woda i acetonitryl, w których wszystkie związki nie rozpuszczają się. Syntezowane sole są nierozpuszczalne we wszystkich rozpuszczalnikach apolarnych, z wyjątkiem chloroformu. Rozpuszczalność metoksyoctanów *N*-alkiloflutriafolu uzależniona jest od długości łańcucha alkilowego w kationie. Zauważono zależność, że rozpuszczalność soli (5–7) w metanolu, 2-propanolu i chloroformie maleje wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego w kationie. Dla acetonu istnieje zależność odwrotna – rozpuszczalność wzrasta wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kationie. W przypadku salicylanów *N*-alkiloflutriafolu (8–11) nie zaobserwowano zależności pomiędzy rozpuszczalnością, a strukturą soli.

WNIOSKI

Dwuetapowa synteza czwartorzędowych soli z kationem fungicydowym jest efektywną metodą otrzymywania soli *N*-alkiloflutriafolu z anionem halogenkowym i organicznym. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą ^{1}H NMR i ^{13}C NMR. Analiza widm pozwoliła na przyporządkowanie uzyskanych sygnałów do każdego atomu wodoru i węgla, a także określenie czystości otrzymanych związków. Otrzymane halogenki *N*-alkiloflutriafolu charakteryzują się temperaturą topnienia mieszczącą się w zakresie 124–140°C. Metoksyoctany *N*-alkiloflutriafolu wykazują większą odporność na temperaturę – topią się w temperaturach przekraczających 220°C. Wyjątek stanowi metoksyoctan *N*-heksyloflutriafolu, który ulega degradacji

w temperaturze 196°C. Salicylany *N*-alkiloflutriafolu ulegają degradacji w temperaturach 234–244°C. Test rozpuszczalności wykonany dla wszystkich otrzymanych czwartorzędowych soli wykazał, że są one rozpuszczalne w większości rozpuszczalnikach polarnych, tj.: w metanolu, DMSO, acetonie i 2-propanolu. Sole te są natomiast nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach apolarnych. Zauważono także zależność pomiędzy rozpuszczalnością a budową danej soli. Syntezowane sole ze względu na swoją charakterystykę fizykochemiczną mogą stanowić przykład nowych czwartorzędowych soli amoniowych o właściwościach grzybobójczych, które determinuje triazolowy kation.

LITERATURA

[1] Szweykowska A., Szweykowski J. *Botanika Systematyka*. tom 2. PWN (2006).
[2] Blackwell M. The Fungi: 1, 2, 3 … 5.1 million species? *Am. J. Bot*. 98 (2011) 426–438.
[3] Stephenson S.L. *The Kingdom Fungi: The Biology of Mushrooms, Molds, and Lichens.* Timber Press, Inc. (2010).
[4] Wójciak H. *Porosty, mszaki, paprotniki. Flora Polska*. Oficyna Wydawnicza Multico, (2003).
[5] Ramade F. *Świat mrówek*. PWN (1968).
[6] http://www.polka1.pl/artykuly/grzyby-w-kapeluszach-i-bez-pozyteczne-i-niebezpieczne [dostęp 07.05.18].
[7] Oliver R., Hewitt G.H. *Fungicides in Crop Protection*. 2nd Edition, CAB International (2014).
[8] Santana M.B., Rodrigues K.J.A., Duran R., Alfonso M., Vidal L., Campos F., De Oliveira I.M., Faro L.R.F. Evaluaton of the effects and mechanisms of action of flutriafol, a triazole fungicide on striatal dopaminę release by using in vivo microdialysis in freely moving rats. *Ecotox. Environ. Safe* 72 (2009) 1565–1571.
[9] karta charakterystyki substancji chemicznej [dostęp 08.05.18] https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/ MSDS/ DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=34344&brand= SIAL& PageTo-GoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fprod-uct%2Fsial%2F34344%3Flang%3Dpl
[10] Metcalfe R.J., Shaw M.W., Russell P.E. The effect of dose and mobility on the strength of selection for DMI fungicide resistance in inoculated field experiments. *Plant Pathol*. 49 (2000) 546–557.
[11] Ishii H., Hollmon D.W. *Fungicide Resistance in Plant Pathogens*: Principles and a Guide to Practical Management. Springer (2015).
[12] Wasserscheid P., Welton T. [ed]. *Ionic Liquids in Syntheses*. Wiley-VCH (2008).
[13] Pernak J. Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne. *Przem Chem*. 89 (2010) 1499–1503.
[14] Praczyk T., Pernak J. Herbicidal ionic liquids. *Przem. Chem*. 92 (2013) 1660–1662.
[15] Rajkowska K., Koziróg A., Otlewska A., Piotrowska M., Nowicka-Krawczyk P., Brycki B., Kunicka-Styczyńska A., Gutarowska B. Quaternary ammonium biocides as antimicrobal agents protecting historical wood and brick. *Acta Biochim. Pol*. 63 (2016) 153–159.
[16] Pernak J., Smiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B., Pernak A., Zabielewska-Matejuk J., Fojutowski A., Kita K., Rogers R.D. Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications. *Green Chem*. 8 (2006) 798–806.
[17] Latała A., Stepnowski P., Nędzi M., Mrozik M. Marine toxicity assessment of imidazolium ionic liquids: Acute effects on the Baltic algae Oocystis submarina and Cyclotella meneghiniana. *Aquatic Toxicol*. 73 (2005) 91–98.
[18] Hough W.L., Rogers R.D., Ionic liquids then and now: from solvents to materials to active pharmaceutical ingredients. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 80 (2007) 2262–2269.

Amanda GRYLEWICZ, Sylwia MOZIA

WPŁYW DODATKU NANOCZĄSTEK HALOIZYTU NA WŁAŚCIWOŚCI ULTRAFILTRACYJNEJ MEMBRANY Z POLIETEROSULFONU

INFLUENCE OF THE ADDITION OF HALLOYSITE NANOPARTICLES ON THE PROPERTIES OF A POLYETHEROSULFONE ULTRAFILTATION MEMBRANE

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

Streszczenie. W pracy omówiono wpływ nanorurek haloizytu (HNT) na właściwości fizykochemiczne, transportowe i separacyjne ultrafiltracyjnych membran polimerowych z polieterosulfonu. Membrany przygotowane zostały metodą inwersji faz (wariant mokry) przy użyciu *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika polimeru. Zawartość nanorurek haloizytu wynosiła 0,5 oraz 2,5 %wag. w stosunku do masy polimeru. Wprowadzenie HNT do matrycy polimerowej spowodowało wzrost porowatości oraz hydrofilowości otrzymanych membran. Zaobserwowano również zwiększenie przepuszczalności wody przez membrany oraz poprawę odporności na blokowanie.

Słowa kluczowe: polieterosulfon, membrany polimerowe, nanorurki haloizytu, ultrafiltracja, blokowanie.
Keywords: polyethersulfone, polymer membranes, halloysite nanotubes, ultrafiltration, fouling.

WPROWADZENIE

Jednym z najczęściej stosowanych polimerów do wytwarzania membran dedykowanych do ultrafiltracji (UF) oraz mikrofiltracji (MF) jest polieterosulfon (PES). Membrany z PES są szeroko wykorzystywane m. in. w procesach oczyszczania wody i ścieków [1]. Membrany te charakteryzują się jednak dość niską hydrofilowością, przez co są podatne na blokowanie (fouling) [2]. Blokowanie membran powodowane jest przez substancje obecne w nadawie, m.in. koloidy, wielkocząsteczkowe związki organiczne, zawiesiny, itp., które mogą być adsorbowane na powierzchni membrany i w jej porach, co prowadzi do obniżenia strumienia permeatu [3]. Przyczyną blokowania może być również rozwój biofilmu na powierzchni membran (tzw. biofouling) [4–5]. Jednym ze sposobów zapobiegania blokowaniu membran jest ich modyfikacja w celu nadania pożądanych właściwości. W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad możliwością zastosowania nanomateriałów jako czynników modyfikujących. W przypadku membran wykonanych z polieterosulfonu najczęściej stosowanymi napełniaczami są: TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, nanorurki węglowe, miedź czy też srebro. Wprowadzenie tych napełniaczy poprawia odporność na blokowanie oraz przyczynia się do wzrostu hydrofilowości membran [6–8].

Haloizyt (HNT) należy do grupy materiałów ilastych o wzorze $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ [9]. Materiał ten występuje w naturze w postaci nanorurek i charakteryzuje się aktywną chemicznie powierzchnią wewnętrzną i zewnętrzną [10]. Dzięki wysoce rozwiniętej powierzchni oraz porowatej strukturze HNT sprawdza się jako adsorbent metali ciężkich oraz barwników [11]. Dużą zaletą nanorurek haloizytu jest ich zdolność do tworzenia jednorodnych, dobrze rozproszonych

dyspersji w matrycy polimerowej, a zawartość grup wodorotlenowych wpływa na podwyższenie hydrofilowości materiału, do którego jest wprowadzany [12].

Nanorurki haloizytu stosowano do modyfikacji membran z polimerów takich jak poliamid (PA), polisulfon (PSU), polistyren (PS) oraz polieterosulfon [13–16]. W każdym przypadku, zgodnie z doniesieniami autorów, wprowadzenie haloizytu zwiększało hydrofilowość oraz porowatość membran. Ilość HNT wynosiła w przypadku membrany z PSU do 10% wag. [14], jednak do rozproszenia materiału zastosowano polieteroaminę. Porowatość tych membran wzrastała ze wzrostem zawartości HNT do 5% wag. [14]. W publikacji [15] HNT wprowadzono do membrany wykonanej z polistyrenu przy użyciu tetrahydrofuranu lub *N*-metylo-2-pirolidonu jako rozpuszczalnika polimeru. Autorzy stwierdzili, że wprowadzenie haloizytu do membran poprawiło ich właściwości transportowe, mechaniczne i cieplne [15]. Zhang i in. [16] wykonali membrany z PES przy użyciu *N,N*-dimetyloacetamidu jako rozpuszczalnika. Ilość wprowadzanego nanomateriału wynosiła 1, 2 oraz 3% wag. Zgodnie z wynikami przedstawionymi przez autorów, wraz ze wzrostem stężenia HNT poprawie ulegały właściwości transportowe [16].

Większość doniesień literaturowych opisujących wytwarzanie membran z dodatkiem HNT dotyczy wprowadzania do matrycy polimerowej modyfikowanych nanorurek haloizytu. Najczęściej prowadzone są modyfikacje srebrem, miedzią i ditlenkiem tytanu. Srebro oraz miedź wprowadzane były do struktury haloizytu w celu uzyskania właściwości antybakteryjnych, zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Ditlenek tytanu stosowany był natomiast w celu poprawienia odporności membran na blokowanie [12, 17–18].

Celem pracy było określenie wpływu niemodyfikowanych nanorurek haloizytu na właściwości membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu. Membrany otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) z użyciem *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika polimeru. Zbadano wpływ modyfikacji na właściwości fizykochemiczne i przepuszczalność membran, jak również na ich odporność na blokowanie przez surowiczą albuminę wołową.

METODYKA BADAŃ

Stosowane materiały

Do wywarzania membran zastosowano polieterosulfon (PES, Ultrason E6020P; BASF SE, Niemcy), *N,N*-dimetyloformamid (DMF, cz.d.a., Avantor Performance Materials Polska S.A.) oraz nanorurki haloizytowe (Sigma Aldrich). Badania blokowania membran prowadzono z użyciem surowiczej albuminy wołowej (BSA, Probumin, Merck, Niemcy).

Preparatyka membran

Membrana z polieterosulfonu oraz membrany z PES modyfikowane nanorurkami haloizytowymi (PES/HNT) zostały przygotowane metodą inwersji faz (wariant mokry). W celu otrzymania membrany niemodyfikowanej przygotowano roztwór polimeru (15 %wag.) w rozpuszczalniku. Otrzymany roztwór błonotwórczy rozprowadzono w postaci cienkiego filmu na płycie szklanej przy użyciu aplikatora (Elcometer 4340, Elcometer Ltd., UK) ze szczeliną 0,1 mm. Płytę pokrytą filmem polimerowym umieszczono w kąpieli wodnej

(20 ±1°C) o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Milipore) w celu wytworzenia membrany w procesie inwersji faz.

Membrany PES/HNT przygotowano poprzez zdyspergowanie nanorurek haloizytu (0,5 lub 2,5 %wag. w stosunku do masy polimeru) w rozpuszczalniku (10 cm^3) i zmieszanie dyspersji z wcześniej przygotowanym roztworem polimeru w DMF (40 cm^3). Stężenie PES w roztworze błonotwórczym wynosiło 15 %wag. Dyspersja nanorurek haloizytu przygotowana została z użyciem sondy ultradźwiękowej (Vibra-Cell VCX-130, Sonics, USA; moc 130 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 80%). Po dodaniu dyspersji HNT do roztworu polimeru całość była naprzemiennie mieszana na mieszadle magnetycznym w temperaturze 55–60°C oraz sonikowana w łaźni ultradźwiękowej (Sonic-6D, Polsonic, Polska; moc 320 W, częstotliwość 40 kHz, 20–25°C) po 15 min przez 2 h. Roztwór błonotwórczy pozostawiony był do odgazowania w temperaturze pokojowej, a następnie rozprowadzony przy użyciu automatycznego aplikatora zgodnie z procedurą opisaną powyżej.

Charakterystyka nanorurek haloizytu

Morfologię nanorurek haloizytu analizowano na podstawie pomiarów wykonanych z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) FEI Tencai F20. Skład fazowy określony został metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru PANalytical Empyrean z zastosowaniem promieniowania CuKα (λ = 1.5405980 Å). Analizę metodą spektroskopii w podczerwieni przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru Nicolet 380 FT-IR wyposażonego w przystawkę do pomiaru osłabionego całkowitego odbicia (ATR) (Smart Orbit™, Thermo Electron Corp., USA).

Charakterystyka membran

Kąt zwilżania wyznaczono przy zastosowaniu goniometru model 260 (ramé-hart instruments co., USA). Badanie przeprowadzono przy użyciu wody (0,066 µS/cm, Elix 3, Milipore) metodą siedzącej kropli o objętości 10 µl.

Porowatość membran określono metodą wagową. Osuszone powierzchniowo próbki membran o wymiarach 5 cm x 5 cm zważono na wadze analitycznej, po czym wysuszono je w temperaturze 105°C do stałej masy i ponownie zważono. Porowatość membran obliczono na podstawie wzoru:

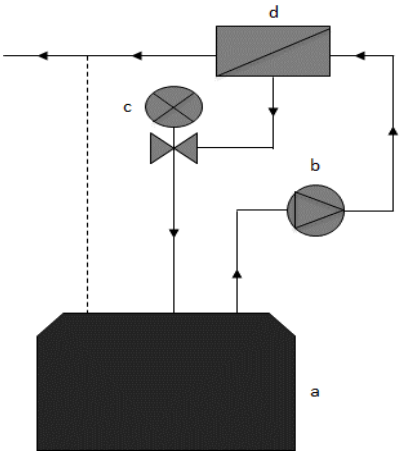
$$P = \frac{(m_m - m_s)/\rho_w}{(m_m - m_s)/\rho_w + m_w/\rho_p} \times 100\%$$

gdzie: m_m – masa membrany mokrej, m_s – masa membrany suchej, ρ_w – gęstość wody, ρ_p – gęstość polimeru.

Topografię powierzchni membrany zbadano metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) przy użyciu mikroskopu NanoScope V Multimode 8 (Bruker Corp.) Pomiary przeprowadzono z zastosowaniem sondy z azotku krzemu w trybie ScanAsyst. Skanowana była powierzchnia o wymiarach 10 µm × 10 µm.

Morfologię membran analizowano z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (UHR FE-SEM) Hitachi SU8020. Próbki odwadniano w etanolu, a w celu zbadania przekrojów dodatkowo łamano przy użyciu ciekłego azotu. Przed analizą membrany umieszczano na stoliku przy użyciu taśmy węglowej i nanoszono na nie warstwę chromu (Q150T ES, Quorum Technologies Ltd., UK). Zastosowano dwie techniki pomiarowe, analizę z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Napięcie przyspieszające wynosiło, odpowiednio, 5 oraz 15 kV.

Właściwości transportowe membran określono na podstawie pomiarów strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody (0,066 μS/cm, 20±1°C). Zastosowano instalację do ultrafiltracji (rys. 1) składającą się z pompy tłokowej, modułu membranowego ze stali nierdzewnej, zbiornika nadawy oraz manometru z zaworem iglicowym do regulacji ciśnienia. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło ΔP = 0,1; 0,2 lub 0,3 MPa.



Rys. 1. Schemat instalacji membranowej (a – zbiornik nadawy, b – pompa tłokowa, c – zawór iglicowy z manometrem, d – moduł membranowy)

Odporność membran na blokowanie określono podczas procesu ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej o stężeniu 1 g/dm^3 przy ciśnieniu transmembranowym ΔP = 0,2 MPa. Zastosowano instalację laboratoryjną opisaną powyżej. Proces prowadzono przez 2 h. Stopień retencji BSA określono na podstawie stężenia w roztworze zasilającym (C_0) oraz w permeacie (C_p), korzystając z zależności:

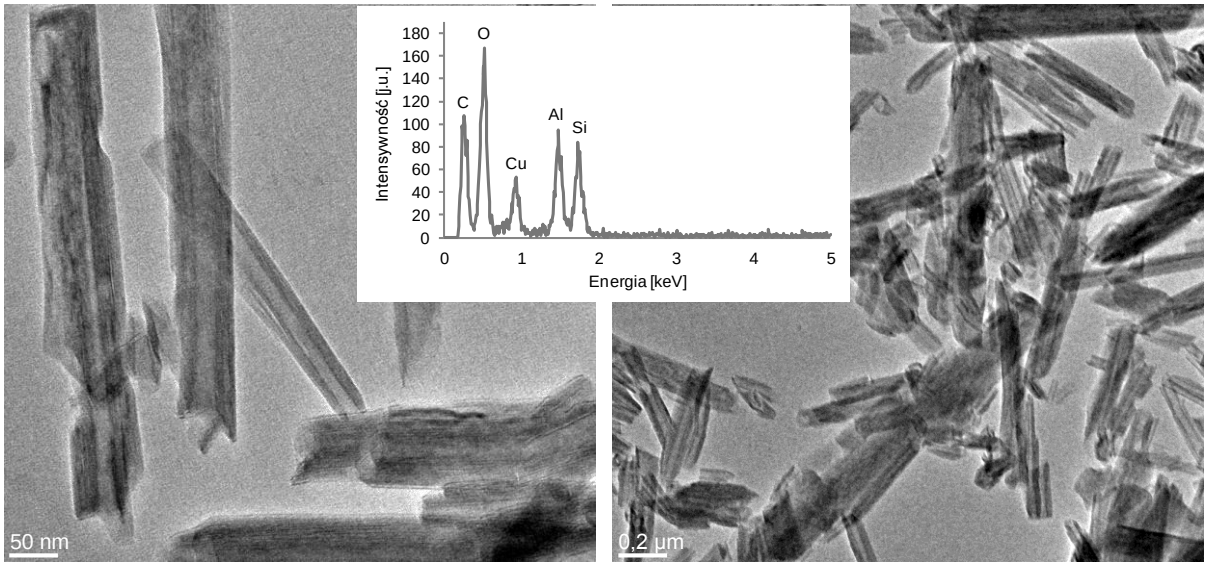
$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\%$$

Stężenie surowiczej albuminy wołowej wyznaczono w oparciu o analizę ogólnego węgla organicznego (analizator multi N/C 3100, Analytik Jena, Niemcy).

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

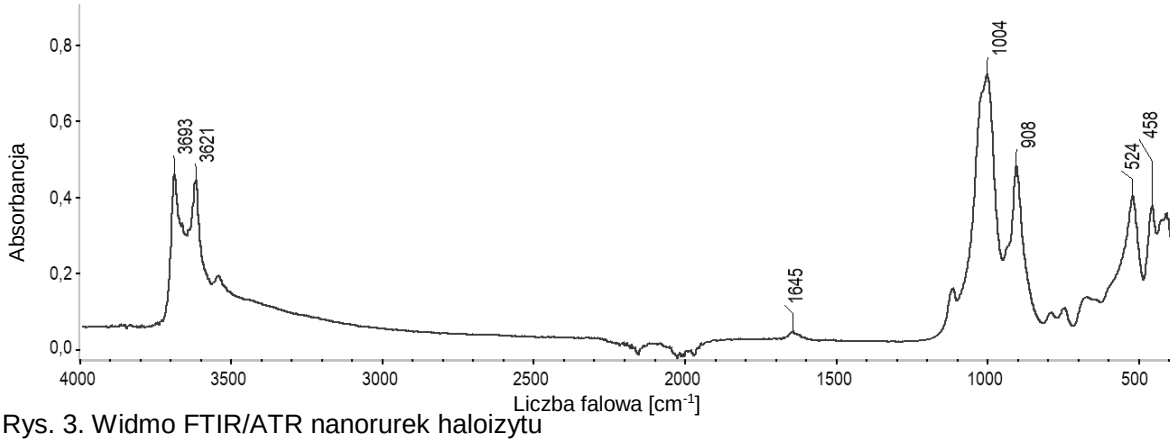
Charakterystyka haloizytu

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia nanorurek haloizytowych wykonane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Długość większości nanorurek haloizytu mieściła się w przedziale 150–1250 nm, średnica wewnętrzna zmieniała się w zakresie 11–28 nm, a grubość ścianek wynosiła od 5 do 23 nm. Wykres na rysunku 2 przedstawia wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (EDX) nanorurek haloizytu. Można zaobserwować refleksy pochodzące od glinu, krzemu oraz tlenu, odpowiadające składowi chemicznemu badanego materiału ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$). Intensywność sygnału pochodzącego od tlenu jest największa, co wiąże się z najwyższą zawartością tego pierwiastka w strukturze haloizytu. Zbliżona ilość Al i Si w strukturze minerału przełożyła się na podobną intensywność refleksów odpowiadających tym pierwiastkom. Refleksy wskazujące na obecność węgla i miedzi pochodzą od siteczka TEM zastosowanego jako podłoże próbki.

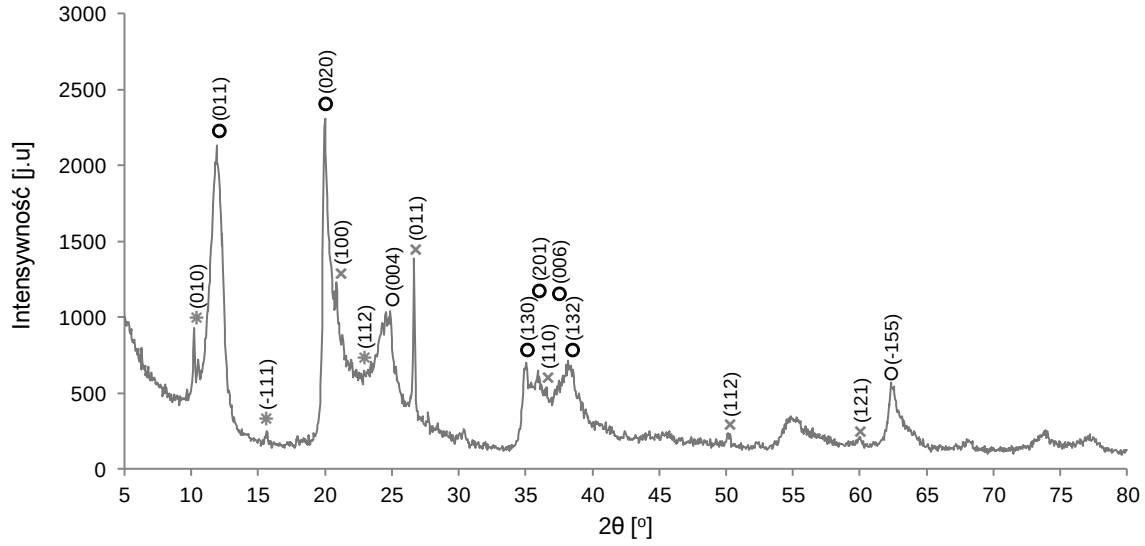


Rys. 2. Zdjęcia TEM oraz widmo EDX nanorurek haloizytu

Rysunek 3 przedstawia widmo ATR/FTIR haloizytu. Pasma absorpcyjne przy liczbach falowych 3693 cm^{-1} i 3621 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym, natomiast przy 908 cm^{-1} – drganiom deformacyjnym grup –OH występujących na powierzchni oraz wewnątrz nanorurek haloizytu. Pasmo przy liczbie falowej 1650 cm^{-1} odpowiada za drgania deformacyjne pochodzące od zaadsorbowanej wody. Pasmo przy 1004 cm^{-1} można przypisać rozciągającym drganiom Si–O w płaszczyźnie, pasmo przy 524 cm^{-1} deformacyjnym drganiom Al–O–Si, a pasmo przy 458 cm^{-1} występowaniu drgań zginających Si–O–Si [11, 19].



Rys. 3. Widmo FTIR/ATR nanorurek haloizytu



Rys. 4. Dyfraktogram XRD nanorurek haloizytu

Na rysunku 4 przedstawiono dyfraktogram nanorurek haloizytu. Obecne na nim refleksy przypisano haloizytowi, krystalizującemu w jednoskośnym układzie krystalograficznym [20–21], oraz SiO_2 o strukturach heksagonalnej i jednoskośnej [22].

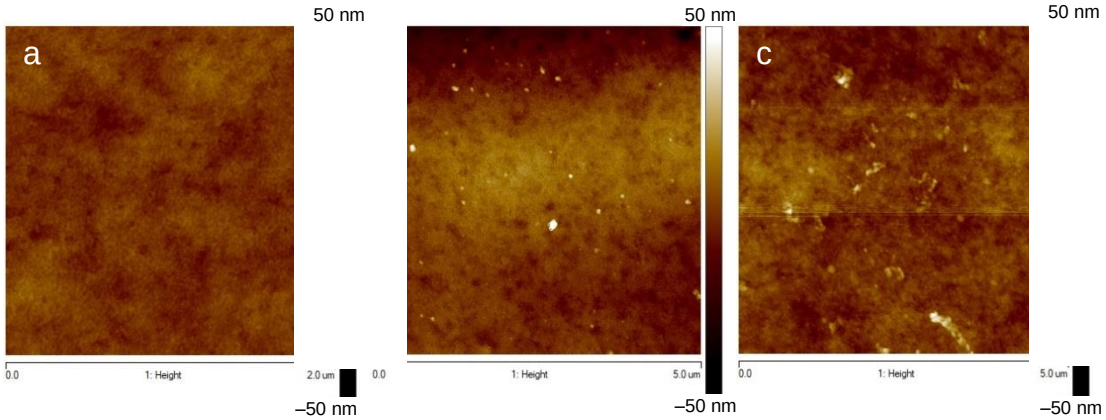
Charakterystyka membran

Tabela 1 przedstawia wybrane właściwości membrany niemodyfikowanej (0% HNT) oraz membran modyfikowanych nanorurkami haloizytowymi (0,5% HNT i 2,5% HNT). Zastosowana modyfikacja wpłynęła na właściwości fizykochemiczne membran z PES. Zaobserwowano niewielki wzrost porowatości, z 70% w przypadku membrany niemodyfikowanej do 72% w przypadku membran zawierających nanonapełniacz. Nie stwierdzono jednak zależności między ilością wprowadzonego modyfikatora a porowatością. Stężenie HNT miało natomiast wpływ na hydrofilowość otrzymanych membran. Kąty zwilżania mieściły się w przedziale od 52 do 46^o i malały wraz ze wzrostem zawartości nanorurek haloizytu.

Tabela 1. Wybrane właściwości wytworzonych membran ultrafiltracyjnych

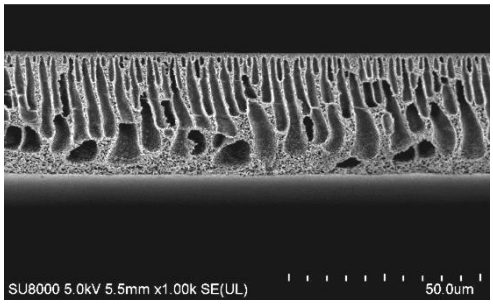
Parametr		Membrana		
		0%HNT	0,5% HNT	2,5% HNT
J_{max} [dm^3/m^2h]	0,1 MPa	176	160	198
	0,2 MPa	295	276	339
	0,3 MPa	429	404	506
Stopień retencji BSA [%]		99,3	99,4	99,4
Kąt zwilżania [^{o}]		52	50	46
Porowatość [%]		70	72	72
Grubość [µm]		40	40	40

Rys. 5 przedstawia zdjęcia powierzchni otrzymanych membran wykonane za pomocą mikroskopu AFM. Na powierzchni membrany 0,5% HNT można zaobserwować pojedyncze, bardzo dobrze zdyspergowane nanocząstki o średnicy 20–50 nm. W przypadku membrany, do której wprowadzono większą ilość napełniacza, oprócz nanocząstek o średnicy 20–50 nm zauważyć można również większe skupiska nanomateriału o wielkości od 150 do 500 nm. Uzyskane wyniki wskazują, że pomimo zdolności haloizytu do dobrej dyspersji w materiale, zwiększenie ilości wprowadzonego napełniacza przyczyniło się do aglomeracji nanocząstek.



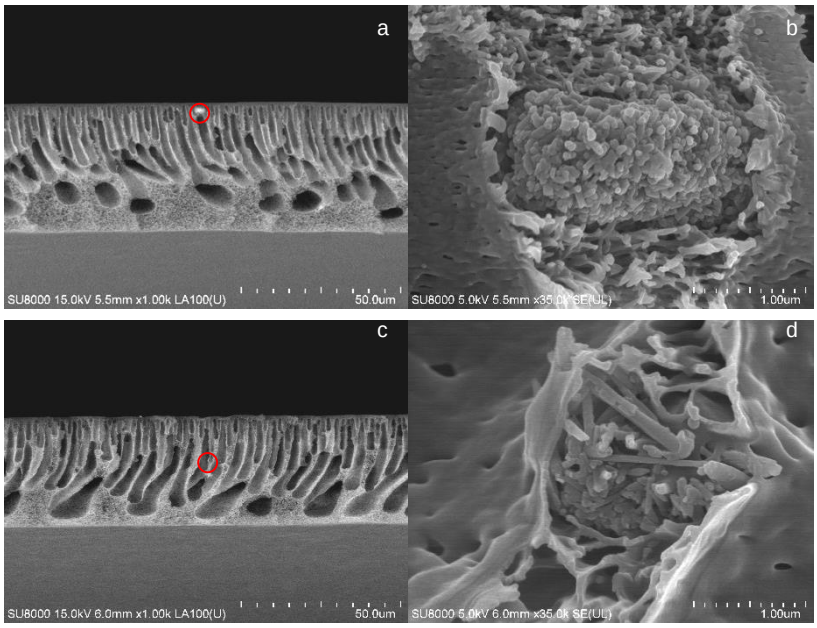
Rys. 5. Zdjęcia AFM powierzchni membrany (a) niemodyfikowanej, (b) zawierającej 0,5% wag. HNT oraz (c) zawierającej 2,5% wag. HNT

Rysunki 6 i 7 obrazują zdjęcia przekrojów otrzymanych membran wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Wszystkie membrany miały strukturę asymetryczną z cienką warstwą separacyjną. W całym przekroju widoczne są podłużne, palczaste pory zwężające się przy skórce. W dolnej części membrany można zaobserwować również pory o owalnym kształcie otoczone strukturą gąbczastą.



Rys. 6. Zdjęcie SEM membrany niemodyfikowanej

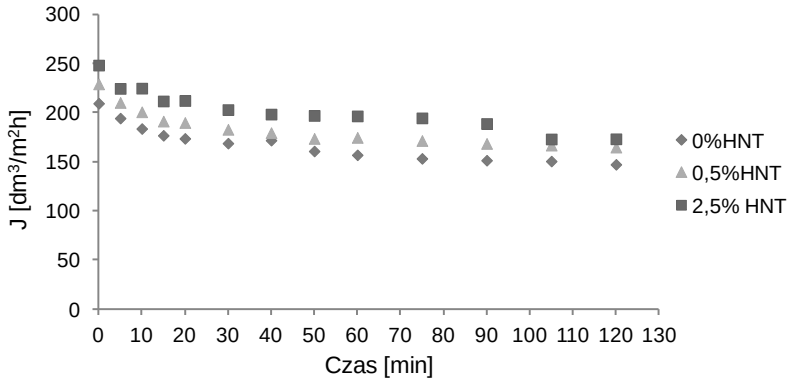
W strukturze modyfikowanych membran 0,5% HNT i 2,5% HNT zaobserwowano skupiska haloizytu. Rysunek 7 przedstawia zdjęcia SEM przekroju membran 0,5% HNT (a) i 2,5% HNT (c) wykonane w trybie BSE oraz zdjęcia SEM nanorurek wewnątrz tych membran (odpowiednio, (b) i (d)). Uzyskane wyniki wskazują na tworzenie w matrycy membran aglomeratów HNT o rozmiarach większych niż obserwowane na powierzchni (rys. 5).



Rys. 7. Zdjęcia SEM-BSE przekroju membran 0,5% HNT (a) i 2,5% HNT(c) oraz zdjęcia SEM obrazujące skupiska nanorurek haloizytu otoczone polimerem w membranach 0,5% HNT (b) i 2,5% HNT (d)

Właściwości transportowe membran określono na podstawie pomiarów maksymalnego strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody przy ciśnieniu transmembranowym ΔP = 0,1; 0,2 oraz 0,3 MPa. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 1. Wprowadzenie nanocząstek w ilości 2,5% wag. spowodowało wzrost maksymalnego strumienia permeatu średnio o ok. 15% w porównaniu do membrany niemodyfikowanej, co można powiązać ze wzrostem hydrofilowości membrany oraz jej porowatości. Nie zaobserwowano natomiast istotnego wpływu modyfikacji na przepuszczalność w przypadku membrany zawierającej 0,5% wag. HNT. Strumienie permeatu przez membranę 0,5% HNT były nieznacznie niższe (średnio o ok. 7%) niż wartości zmierzone w przypadku membrany niemodyfikowanej, co można przypisać zbyt małej ilości wprowadzonego napełniacza. Wzrost maksymalnego strumienia permeatu wraz ze wzrostem zawartości nanorurek haloizytu zaobserwowali również Jingyi i in. [16].

Na rysunku 8 przedstawiono zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej. Stwierdzono pozytywny wpływ modyfikacji za pomocą HNT na ograniczenie blokowania membran. Najniższy strumień permeatu zaobserwowano w przypadku membrany niemodyfikowanej, w ciągu 2 h procesu strumień obniżył się o ok. 54%. Najwyższy strumień permeatu podczas ultrafiltracji BSA odnotowano w przypadku membrany zawierającej 2,5% wag. HNT. Porównanie strumieni przedstawionych na rys. 8 z wartościami maksymalnych strumieni permeatu J_{max} (tab. 1) wykazało jednak, że procentowy spadek strumienia był najniższy w przypadku membrany 0,5% HNT.



Rys. 8. Zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji roztworu BSA o stężeniu 1 g/dm^3

Ghanbari i in. [13] poprawę odporności na blokowanie membran do odwróconej osmozy przypisali wzrostowi hydrofilowości oraz ujemnie naładowanej powierzchni membran wynikającej z obecności HNT. Ujemnie naładowane nanorurki haloizytu mogą odpychać ujemnie naładowane cząsteczki BSA, co ogranicza blokowanie membran [13]. Większa odporność na blokowanie zaobserwowana w przypadku membrany 0,5% HNT niż 2,5% HNT (rys. 8) mogła być związana z bardziej równomiernym rozproszeniem cząstek modyfikatora na powierzchni membrany, które jednocześnie tworzyły mniejsze aglomeraty, jak zaobserwowano na zdjęciach AFM (rys. 5).

Analiza stopnia retencji surowiczej albuminy wołowej (tabela 1) wykazała, że zastosowana modyfikacja nie miała wpływu na właściwości separacyjne membran. Niezależnie od zawartości HNT, stopień retencji przekraczał 99%.

WNIOSKI

Wprowadzenie nanocząstek haloizytu w strukturę membran z polieterosulfonu wpłynęło na ich właściwości fizykochemiczne, transportowe i odporność na blokowanie. Wzrost hydrofilowości membran przypisano obecności grup –OH w strukturze, wynikającej z wprowadzenia napełniacza. Zaobserwowano ponadto wzrost porowatości membran modyfikowanych (72%) w porównaniu do membrany niemodyfikowanej (70%). Nie stwierdzono jednak wpływu zawartości HNT na wielkość tego parametru w badanym zakresie stężeń nanocząstek.

Na podstawie zdjęć z mikroskopu SEM stwierdzono, że pomimo dobrej dyspersji haloizytu na powierzchni membran, potwierdzonej analizą AFM, wewnątrz struktury może on tworzyć większe skupiska otoczone polimerem.

Zwiększenie hydrofilowości oraz porowatości spowodowało wzrost strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody przez membranę 2,5% HNT w porównaniu z membraną niemodyfikowaną. Wprowadzenie 0,5% wag. HNT nie miało istotnego wpływu na przepuszczalność membrany, co powiązano ze zbyt małą zawartością napełniacza. Modyfikacja membran z PES nanorurkami haloizytu zwiększyła ich odporność na blokowanie. Podczas ultrafiltracji surowiczej albuminy wołowej zaobserwowano wyższe wartości strumieni permeatu w przypadku membran zawierających HNT w odniesieniu do membrany niemodyfikowanej.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

[1] Boussu K., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes. *Polymer*. 47 (2006) 3464–3476.
[2] 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.
[3] Hebbar R.S., Isloor A., Ananda K., Ismail A. Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal, *J. Mater. Chem*. 4 (2016) 764.
[4] Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. Bacterial attachment on reactive ceramic ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci*. 320 (2008) 101–107.
[5] 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.
[6] Li J., Xu Z., Yang H., Yu L., Liu M. Effect of TiO_2 nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Appl. Surf. Sci*. 255 (2009) 4725–4732.
[7] Luo M., Zhao J., Tang W., Pu C. Hydrophilic modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO2 nanoparticles, *Appl. Surf. Sci*. 249 (2005) 76–84.
[8] 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, *Water Res. Technol*. 1 (2015) 874–881.
[9] Luo C., Zou Z., Luo B., Wen W., Li H., Liu M., Zhou C. Enhanced mechanical properties and cytocompatibility of electrospunpoly(l-lactide) composite fiber membranes assisted bypolydopamine-coated halloysite nanotubes. *Appl. Surf. Sci*. 369 (2016) 82–91.
[10] Yu L., Wang H., Zhang Y., Zhang B., Liu J. Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment, *Environ. Sci. Nano*. 3 (2016) 28–44.
[11] Liu Y., Tu W., Chen M., Ma L., Yang B., Liang Q., Chen Y. A mussel-induced method to fabricate reduced graphene oxide/halloysite nanotubes membranes for multifunctional applications in water purification and oil/water separation, *Chem. Eng. J*. 336 (2018) 263–277.
[12] Chen Y., Zhang Y., Zhang H., Liu J., Song C. Biofouling control of halloysite nanotubes decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles, *Chem. Eng. J*. 228 (2013) 12–20.
[13] Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Ismail A.F. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with improved organic fouling properties for water desalination. *RSC Advances*. 5 (2015) 21268–21276.
[14] Swapna V.P., Saranya E.P., Nithya A.B., Thomas S., Stephen R. Properties of Polysulfone/Halloysite Nanocomposite Membranes: Prepared by Phase Inversion Method, Macromol. Symp. 361 (2016) 11–19.
[15] Buruga K., Kalathi J., Kim K., Ok Y., Danil B. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification, *Ind. Eng. Chem. Res*. 61 (2018) 169–180.
[16] Zhang J., Zhang Y., Chen Y., Yi S., Zhang B., Zhang H., Liu J. Preparation and characterization of PES/HNTs hybrid ultrafiltration membranes, *Adv. Sci. Lett*. 11 (2012) 57–62.
[17] Chen Y., Zhang Y., Liu J., Zhang H., Wang K. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions. *Chem. Eng. J*. 210 (2012) 298–308.
[18] Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Davoody M., Ismail A.F. Super hydrophilic TiO_2/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application, *Desalination*. 371 (2015) 104–114.
[19] Moslehyani A., Mobaraki M., Ismail A.F., Matsuura T., Hashemifard S.A., Othman M.H.D., Mayahi A., Rezaei DashtArzhandi M., Soheilmoghaddam M., Shamsaei E. Effect of HNTs modification in nanocomposite membrane enhancementfor bacterial removal by cross-flow ultrafiltration system. *React. Funct. Polym*. 95 (2015) 80–87.
[20] Smith D. Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA., Private Communication, (1983).
[21] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. *Clay Miner.* 40 (2005) 383.
[22] *ICSD - POWD-12++*, (2004).

Artur JURKOWSKI, Zofia LENDZION-BIELUŃ

WPŁYW TEMPERATURY REDUKCJI NA LICZBĘ MIEJSC AKTYWNYCH W KATALIZATORZE ŻELAZOWYM DOTOWANYM KOBALTEM

THE INFLUENCE OF REDUCTION TEMPERATURE ON THE NUMBER OF ACTIVE SITES IN COBALT DOPED IRON CATALYST

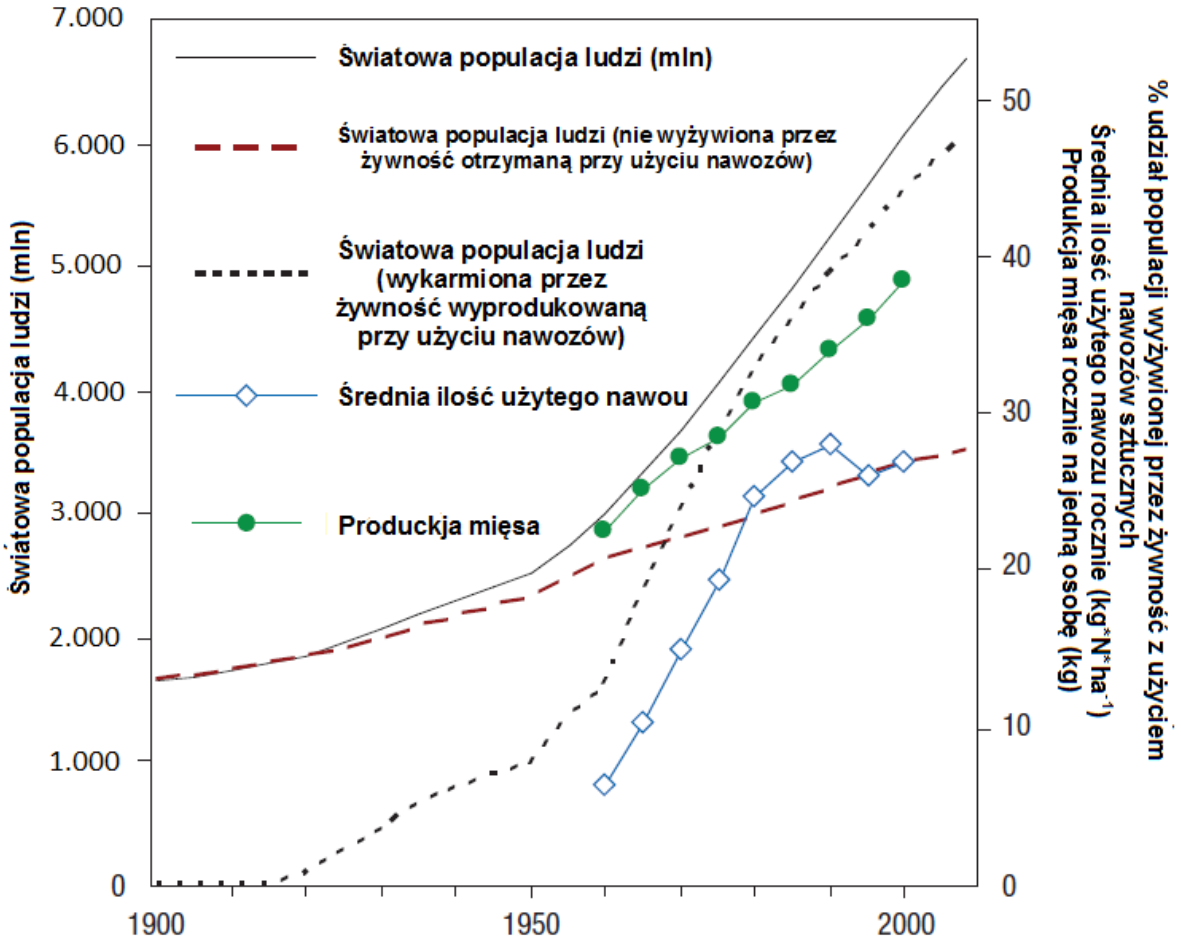
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska

Streszczenie: Przedmiotem pracy było zbadanie wpływu kobaltu na liczbę miejsc aktywnych oraz odporność termiczną w katalizatorach żelazowych o strukturze wustytu do syntezy amoniaku. Skład chemiczny katalizatorów określono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES). Techniką dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) określono skład fazowy natomiast metodą miareczkowania manganometrycznego wyznaczono stosunek molowy jonów Fe^{2+}/Fe^{3+} w badanych katalizatorach. Techniki termoprogarmowane (TPR, TPD-H_2) wykorzystano do wyznaczenia początkowej temperatury redukcji prekursorów katalizatorów, ilości miejsc aktywnych oraz odporności termicznej katalizatorów. Stwierdzono, że dodatek kobaltu obniża temperaturę redukcji prekursora katalizatora oraz zwiększa stabilność termiczną katalizatora wustytowego do syntezy amoniaku.

Słowa kluczowe: temperaturowo programowana desorpcja, adsorpcja wodoru, katalizator wustytowy, synteza amoniaku.
Keywords: Temperature programed desorption, adsorption, absorption, wustite catalyst.

WSTĘP

Wynalezienie katalizatora żelazowego przez Fritza Habera na początku XX wieku pozwoliło na produkcję amoniaku z dużą wydajnością. Do jego produkcji zużywa się obecnie około 1% światowej energii. Wynika to z coraz większego zapotrzebowania na ten surowiec do produkcji nawozów sztucznych. Jest to konsekwencją zwiększającej się populacji ludzi na świecie. Wykres przedstawiający wzrost ludności na świecie, oraz procentowy udział populacji wyżywionej przez żywność wyprodukowaną z użyciem nawozów sztucznych przedstawiono na rysunku 1. Z powodu dużej konsumpcji energii oraz wysokich cen gazu ziemnego będącego substratem w reakcji otrzymywania wodoru, konieczne jest zmniejszenie energochłonności procesu syntezy amoniaku. W tym celu poszukiwane są nowe formy katalizatora pozwalającego na syntezę pod niższym ciśnieniem i w niższej temperaturze. Obecnie stosowane są trzy typy katalizatorów do syntezy amoniaku.



Rys. 1. Wykres zmiany populacji ludzi, wyżywionej przez żywność wyprodukowaną z użyciem nawozów sztucznych, średniej ilości zużytego nawozu na hektar oraz produkcji mięsa w latach 1900–2000 [1]

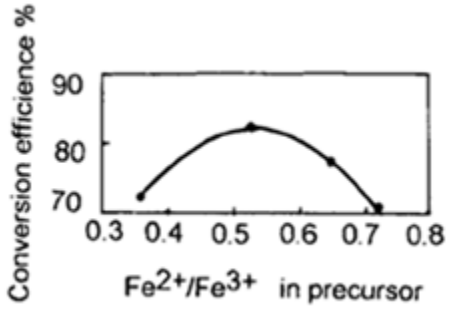
Katalizator oparty na prekursorze w formie magnetytowej Fe_3O_4 jest stosowany od ponad wieku. Do jego zalet zaliczamy: niską cenę prekursora, łatwy sposób przygotowania, wysoką odporność mechaniczną, odporność termiczną oraz odporność na zatrucia. Od czasu odkrycia Habera ten typ katalizatora podlega ciągłym ulepszeniom, poprzez modyfikację nowymi promotorami.

Katalizator rutenowy na nośniku węglowym został opracowany w 1960 roku przez firmę British Petroleum (BP). W następnych latach był modyfikowany i w 1979 roku znalazł przemysłowe zastosowanie jako katalizator do syntezy amoniaku. Cechą tego katalizatora jest wysoka aktywność, nawet 10-20 razy większa niż katalizatora magnetytowego. Użycie katalizatora rutenowego umożliwia zastosowanie niższego ciśnienia i temperatury podczas syntezy. W wyniku dużych różnic w aktywności i warunkach procesu syntezy amoniaku, katalizator rutenowy na nośniku węglowym ma inne wymagania w stosunku do instalacji niż katalizator żelazowy. Opracowano nowy proces zwany Proces Kellogg Advanced Ammonia Process (KAAP), który wykorzystuje katalizator na bazie rutenu. Katalizator rutenowy posiada zbliżony czas życia i odporność na zatrucia do katalizatora magnetytowego. Utrata aktywności katalizatora rutenowego związana jest głównie z reakcją metanizacji nośnika w środowisku reakcji. Wadą tego katalizatora jest również wysoka cena związana z ceną rutenu.

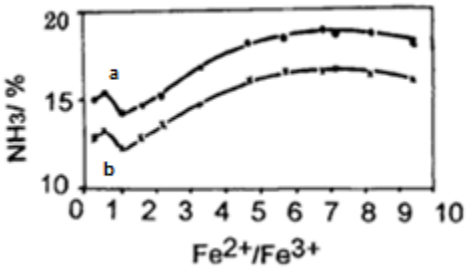
Na początku badań nad katalizatorem żelazowym stwierdzono, że największą aktywność katalizator uzyskuje w wyniku redukcji magnetytu [2]. Zwiększenie lub obniżenie stosunku jonów żelaza Fe^{2+}/Fe^{3+} w prekursorze w zakresie do 1, powoduje spadek aktywności katalizatora. Klasyczną krzywą przedstawiającą zależność aktywności katalizatora od stosunku stopnia utlenienia jonów żelaza w prekursorze przedstawiono na rysunku 2. Znaczący wkład w rozwój w badań nad aktywnością katalizatorów, w zależności od formy prekursora, miał Hua-Zhang Liu wraz ze współpracownikami [3]. Na podstawie badań stwierdzili, że w raz ze wzrostem stosunku jonów żelaza Fe^{2+}/Fe^{3+}, po przekroczeniu wartości 1, aktywność katalizatorów rośnie. Katalizator żelazowy na bazie wustytu posiada zbliżoną aktywność do katalizatora rutenowego na węglu aktywnym. Posiada wysoką stabilność mechaniczną oraz odporność na zatrucia. Natomiast w porównaniu do magnetytowego odpowiednika jest:

- aktywniejszy w niższych temperaturach [3],
- redukuje się w niższych temperaturach [4],
- posiadają bardziej rozwiniętą powierzchnię [4].

Wszystkie te cechy pozwalają na zmniejszenie energochłonności procesu syntezy amoniaku co jest znaczące w zastosowaniu przemysłowym. Dodatkowo może pracować w tych samych instalacjach przemysłowych co katalizator otrzymany poprzez redukcję magnetytu.



Rys. 2. Klasyczna krzywa aktywności. Temperatura 450°C, ciśnienie 100 atm. [3]



Rys. 3. Aktywność katalizatora w zależności od stosunku Fe^{2+}/Fe^{3+}. Ciśnienie 15 MPa, temperatura a) 425°C b) 400°C [3]

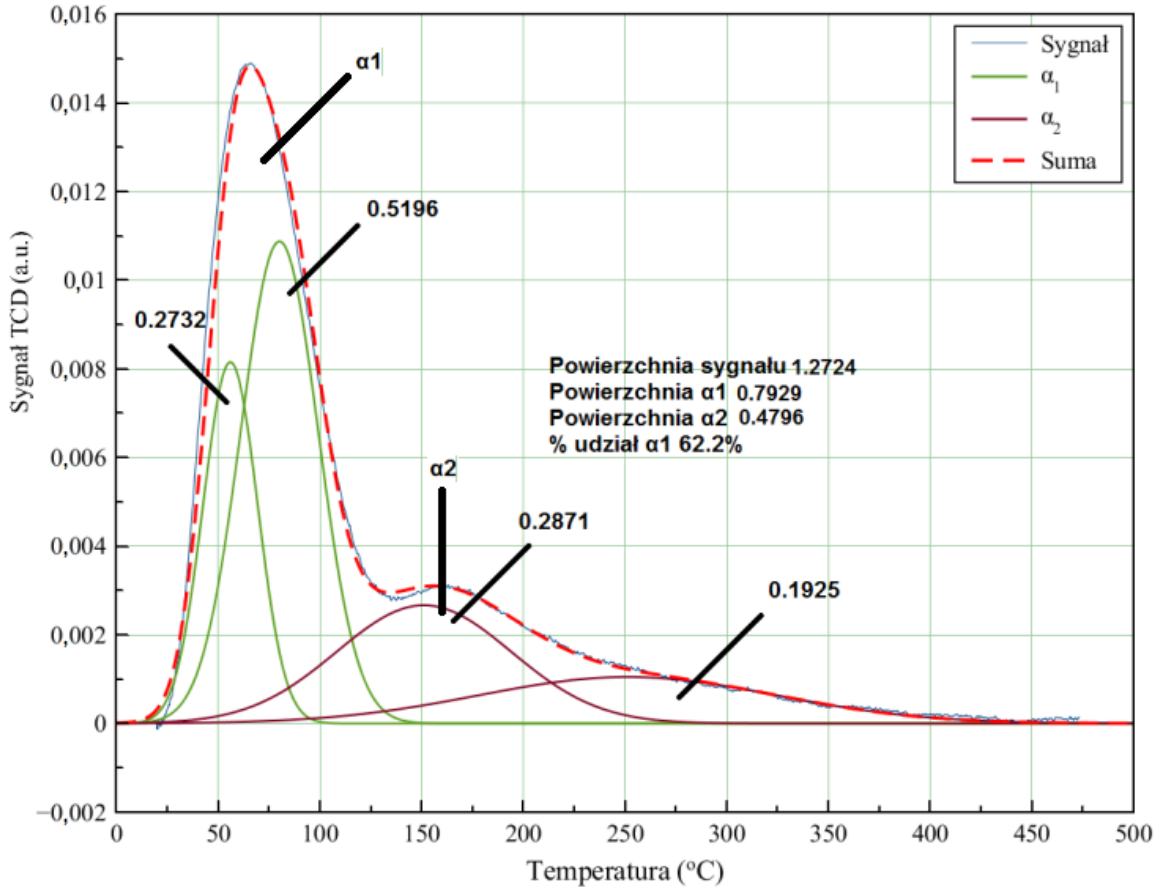
Mechanizm katalizy heterogenicznej z użyciem katalizatora jest ściśle związany z powierzchnią katalizatora. Badania charakteryzujące właściwości katalizatora powinny dostarczać informacji o jego powierzchni właściwej, powierzchni aktywnej, odporności termicznej, odporności na zatrucia, składzie chemicznym oraz fazowym. Wiele z tych właściwości może być zbadane przy użyciu technik temperaturowo programowane, do których należą temperaturowo programowa desorpcja (TPD), redukcja (TPR) oraz utlenienie (TPO).

Technika temperaturowo programowanej desorpcji znalazła zastosowanie w badaniach katalizatorów już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Pozwala ona między innymi na szybki pomiar:

- powierzchni właściwej, liczby miejsc aktywnych [5, 6],
- dyspersji fazy aktywnej, energii aktywacji [7],
- kinetycznych i termodynamicznych parametrów kinetyki procesów powierzchniowych [8, 9, 10],
- ilości, rodzaju i mocy miejsc aktywnych [11],
- odporności na spiekanie,
- efektu spillover [12, 13].

W technice TPD trudności w analizie wynikają z porowatości materiałów, readsorpcji gazu lub w wyniku nakładania się zjawiska adsorpcji i absorpcji gazu. W celu wyznaczenia dokładnej liczby miejsc aktywnych na katalizatorze należy oddzielić sygnał pochodzący od absorpcji gazu w objętości próbki a adsorpcji powierzchniowej na miejscach aktywnych. W przypadku adsorpcji wodoru na żelazie udało się przypisać odpowiednie maksima do efektów adsorpcyjnych i absorpcyjnych [6].

Wykres przedstawiający widma TPD-H_2 na katalizatorze żelazowym z rozdzielonymi sygnałami α_1 oraz α_2 przedstawiono na rysunku 4. Maksimum α_1 dla niższych temperatur odpowiada adsorpcji wodoru na powierzchni żelaza. Natomiast drugie maksimum α_2 absorpcji odpowiada desorpcji wodoru z objętości katalizatora. W wyniku większej solwatacji wodoru przez żelazo wymagana jest większa energia doprowadzona, aby przeprowadzić jego desorpcję.



Rys. 4. Dekonwolucja krzywej TPD dla adsorpcji wodoru na żelazie

WYNIKI

Katalizatory ZBRW10 oraz WARW12 zostały otrzymane na drodze stopienia magnetytu, tlenku kobaltu, promotorów w postaci: tlenku glinu, wapnia, azotanu (V) potasu oraz reduktora. Skład ilościowy katalizatorów oznaczono metodą ICP-OES. Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru Optima 5300 DV firmy Perkin Elmer. Skład fazowy próbek oznaczono metodą XRD. Badanie dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono na aparacie X'Pert Pro firmy Philips, użytym źródłem promieniowania była lampa miedziana emitująca promieniowanie Cu-K_α. Stosunek molowy jonów żelaza R = Fe^{2+}/Fe^{3+} oznaczono metodą miareczkowania manganometrycznego.

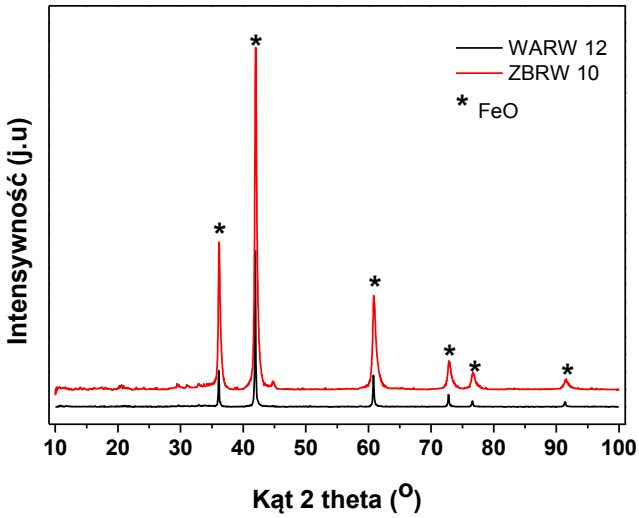
Skład badanych próbek oraz R przedstawiono w tabeli 1. Katalizatory zostały poddane roztworzeniu kwasem solnym w piecu mikrofalowym. Roztwory rozcieńczono do objętości 100 ml, następnie oznaczono ich skład metodą ICP-OES.

Tabela 1. Skład badanych katalizatorów

Nazwa katalizatora	CoO (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	K_2O (%)	FeO (%)	Fe_2O_3 (%)	*R*
ZBRW10	2,01	2,18	1,73	0,44	74,78	11,09	6,74
WARW12	0	2,25	1,74	0,43	79,01	15,43	5,12

Uzyskane prekursory posiadały zbliżony skład chemiczny, natomiast nieznacznie różniły się *R*. Katalizator ZBRW10 dodatkowo zawierał tlenek kobaltu o stężeniu w ilości 2.01% mas.

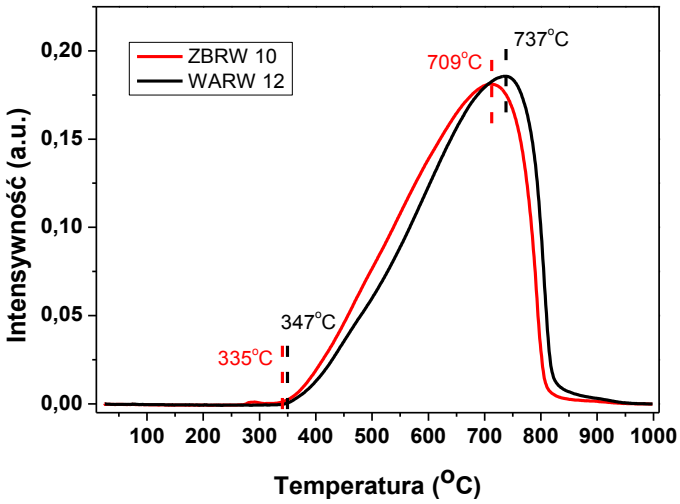
Dyfraktogramy badanych katalizatorów zostały przedstawione na rysunku 5.



Rys. 5. Dyfraktogramy XRD katalizatorów

Charakterystyczne refleksy przy kącie 2 theta: 36.1°, 42°, 60,7°, 72,7°, 76,6° odpowiadają refleksom fazy wustytu [ICDD: 99-001-0002].

Badania temperaturowo programowalnej redukcji (TPR) oraz TPD-H_2 zostały wykonane przy użyciu aparatu Autochem II 2920 wyposażonym w katarometr jako detektor zmian składu gazów. Techniką TPR zbadano katalizatory w celu wyznaczenia początkowej temperatury redukcji oraz temperatury, w której szybkość redukcji jest największa. Badania zostały przeprowadzone przy przepływie wodoru 70 cm^3/min oraz z szybkością grzania 10°/min do osiągnięcia temperatury 1000°C.



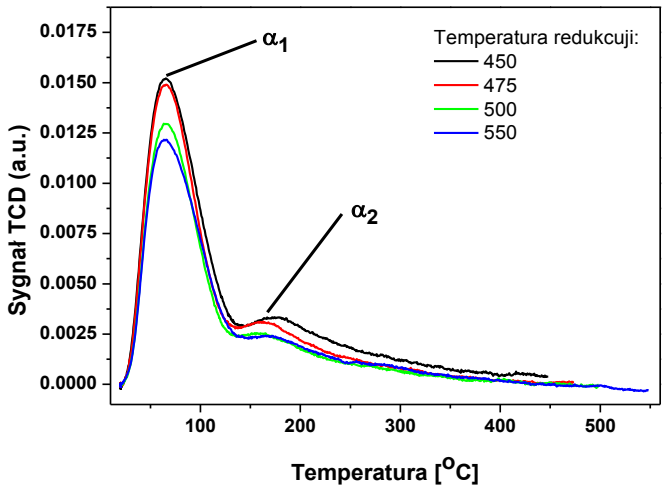
Rys. 6. Krzywa TPR katalizatorów

Na podstawie uzyskanych krzywych TPR, przedstawionych na rysunku 6, można zauważyć, że katalizator ZBRW10 z dodatkiem kobaltu, zaczyna się redukować w niższej temperaturze, niż katalizator WARW 12. Temperatura początkowa dla katalizatora ZBRW10 była

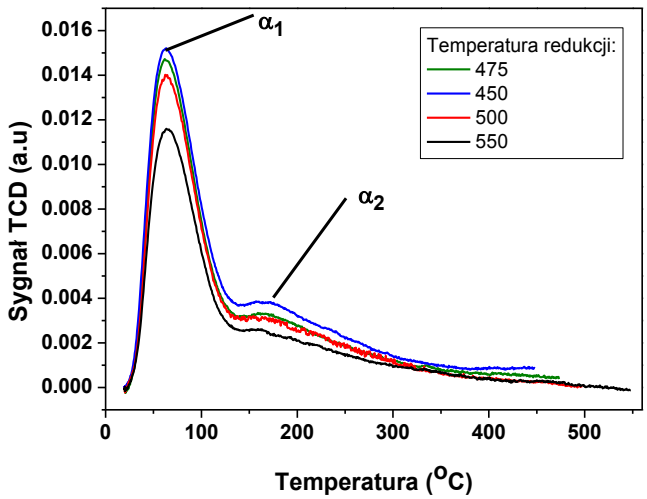
równa 335°C, natomiast dla WARW12 temperatura była równa 347°C. Maksymalną szybkość redukcji katalizator ZBRW10 uzyskał w temperaturze 709°C natomiast WARW12 w 737°C.

Przed pomiarem TPD-H_2 prekursor katalizatora o masie 0,3 g redukowano przez 20 godzin w wodorze. Adsorpcja wodoru została przeprowadzona w temperaturze otoczenia. Wodór przepływał przez złoże katalizatora przez 40 minut. Następnie układ przepłukano argonem (szybkość przepływu argonu 70 cm^3/min czas 15 minut) w celu usunięcia wodoru niezwiązanego z katalizatorem oraz znajdującego się w przewodach aparatury. Desorpcję wodoru przeprowadzono ze wzrostem temperatury z szybkością grzania 20°/min w atmosferze argonu. Otrzymane wyniki zostały przedstawione jako krzywe sygnału katarometru od temperatury. Otrzymane widma TPD-H_2 katalizatorów po redukcji w różnych temperaturach zostały przedstawione na rysunkach 7 oraz 8.

Na uzyskanych widmach TPD-H_2 występują sygnały α_1 oraz α_2. Wraz ze zwiększeniem temperatury redukcji maleje intensywność otrzymywanych sygnałów. Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczono procentowy udziału α_1 w całości sygnału, a następnie ilości miejsc aktywnych.



Rys. 7. Krzywa desorpcji wodoru katalizatora ZBRW10



Rys. 8. Krzywa desorpcji wodoru próbki ZBRW12

Liczba miejsc aktywnych została wyliczona ze wzoru:

$$LMA = \frac{V_m * N_A * \alpha_1}{S_f}$$

LMA – liczba miejsc aktywnych,

V_m – objętość wodoru zaadsorbowanego,

N_A – Stała Avogadra,

α_1 – udział α_1 w całości sygnału,

S_f – współczynnik stechiometryczny.

Na podstawie doniesień literaturowych przyjęto, że wodór ulega dysocjacji na powierzchni katalizatora [2]. Współczynnik stechiometryczny jest więc równy 0,5, zgodnie z równaniem przedstawionym poniżej:

$$Fe + 1/2\ H_2 \rightarrow Fe–H$$

Powierzchnię właściwą katalizatorów wyznaczono metodą jednopunktową BET. Reaktor z katalizatorami ochłodzono do temperatury ciekłego azotu, a następnie przeprowadzono adsorpcję azotu. Po ogrzaniu układu zmierzono ilość zdesorbowanego azotu i na jego podstawie wyliczono powierzchnię właściwą katalizatorów.

W tabeli 2 oraz 3 zostały przedstawione wartości powierzchni właściwej, procentowe udziały sygnału α_1 oraz liczba miejsc aktywnych w katalizatorze w zależności od temperatury redukcji.

Tabela 2. Powierzchnia właściwa, procentowe udziały sygnału α_1 oraz liczba miejsc aktywnych dla katalizatora ZBRW10 w zależności od temperatury redukcji

Temperatura redukcji [°C]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Adsorpcja H_2 [cm^3/g]	Procentowy udział α_1 [%]	Liczba miejsc aktywnych [1/g]
450	8,39	0,86	67,23	$3,02*10^{19}$
475	8,24	0,79	68,23	$2,90*10^{19}$
500	7,90	0,69	70,58	$2,63*10^{19}$
550	8,00	0,70	70,83	$2,66*10^{19}$

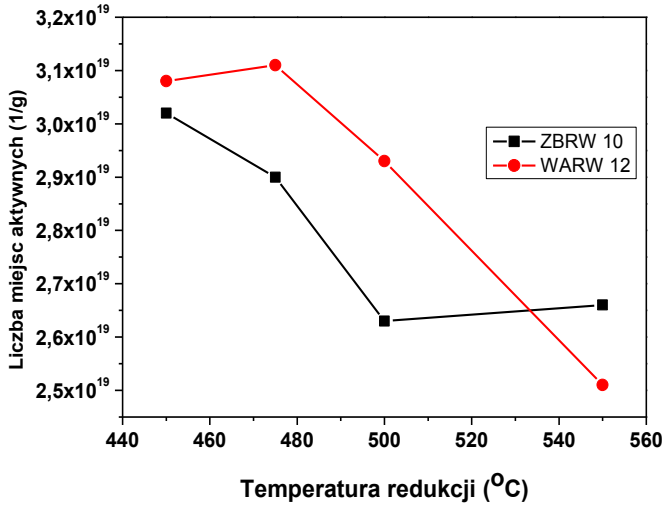
Tabela 3. Powierzchnia właściwa, procentowe udziały sygnału α_1 oraz liczba miejsc aktywnych dla katalizatora WARW12 w zależności od temperatury redukcji

Temperatura redukcji [°C]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Adsorpcja H_2 [cm^3/g]	Procentowy udział α_1 [%]	Liczba miejsc aktywnych [1/g]
450	9,20	0,87	65,70	$3,08*10^{19}$
475	9,02	0,88	65,75	$3,11*10^{19}$
500	8,61	0,88	62,15	$2,93*10^{19}$
550	9,11	0,75	62,05	$2,51*10^{19}$

Udział α_1 w katalizatorze z dodatkiem kobaltu ZBRW10 nieznacznie się zwiększa wraz ze wzrostem temperatury redukcji. W katalizatorze bez kobaltu ten stosunek się zmniejsza. W przypadku obu katalizatorów powierzchnia właściwa katalizatora zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do temperatury 500°C. Dla katalizatora ZBRW10 spadek ten wynosi 5,8%, natomiast dla WARW12 6,4%. W temperaturze 550°C powierzchnie obu

próbek nieznacznie wzrosły. Zmniejszanie się powierzchni właściwych jest wynikiem spiekania się ziaren katalizatora w tych temperaturach.

Zależność liczby miejsc aktywnych od temperatury redukcji badanych katalizatorów zostały przedstawione na rysunku 9.



Rys. 9. Zależność liczby miejsc aktywnych od temperatury redukcji

Katalizator ZBRW 10 charakteryzuje się mniejszą liczbą miejsc aktywnych w przeliczeniu na 1 g katalizatora niż jego odpowiednik bez dodatku kobaltu. Liczba miejsc aktywnych spada w obu katalizatorach, wraz ze wzrostem temperatury redukcji. Po redukcji w temperaturze 550°C, liczba miejsc aktywnych w katalizatorze z kobaltem (ZBRW10), jest większa niż w katalizatorze bez kobaltu (WARW12). Wzrost liczby miejsc aktywnych w katalizatorze ZBRW10 powyżej temperatury 550°C może być związany z procesem rekrystalizacji ziaren katalizatora.

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań można określono wpływ dodatku kobaltu na strukturę katalizatora żelazowego. Kobalt obniżył początkową temperaturę redukcji prekursora katalizatora żelazowego, dodatkowo prekursor uzyskał maksymalną szybkość redukcji w niższej temperaturze niż jego odpowiednik bez dodatku. Katalizator z dodatkiem kobaltu posiadał mniejszą powierzchnię właściwą oraz liczbę miejsc aktywnych w temperaturze poniżej 550°C. Powyżej tej temperatury uzyskał on większą liczbę miejsc aktywnych. Świadczy to o lepszej odporności na przegrzanie co może być wynikiem wbudowanie się jonów kobaltu w strukturę wustytu i jego stabilizowanie.

LITERATURA

[1] Erisman J. W., Sutton M., Galloway J., Klimont Z., Winiwarter W. How a century of ammonia synthesis changed the world, 1 (2008) 636–639.
[2] Almquist J.A., Crittenden E.D. A Study of Pure-Iron and Promoted-iron Catalysts for Ammonia Synthesis. *Ind. Eng. Chem.*18 (1926) 1307–1309.
[3] Liu H.Z., Li X.N., Hu Z.N. Development of novel low temperature and low pressure ammonia synthesis

catalyst. Appl. *Catal. A Gen.* 142 (1996) 209–222.
[4] Pernicone N., Ferrero F., Rossetti I., Forni L., Canton P., Riello P., Fagherazzi G., Signoretto M., Pinna F. Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 251 (2003) 121–129.
[5] Fastrup B. Temperature programmed adsorption and desorption of nitrogen on iron ammonia synthesis catalysts, and consequences for the microkinetic analysis of NH3 synthesis. *Top. Catal.* 1 (1994) 273–283.
[6] Arabczyk W., Jasińska I., Pelka R., Measurements of the relative number of active sites on iron catalyst for ammonia synthesis by hydrogen desorption *Catal. Today*169 (2011) 97–101.
[7] Xie W., Peng L., Peng D., Gu F.L., Liu J. Processes of H_2 adsorption on Fe(1 1 0) surface: A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci*. 296 (2014) 47–52.
[8] Graf B., Muhler M. The influence of the potassium promoter on the kinetics and thermodynamics of CO adsorption on a bulk iron catalyst applied in Fischer–Tropsch synthesis: a quantitative adsorption calorimetry, temperature-programmed desorption, and surface hydrogenation. *Phys. Chem.* 13 (2011) 3701–3710.
[9] Muhler M., Rosowski F., Ertl G. The dissociative adsorption of N2 on a multiply promoted iron catalyst used for ammonia synthesis: a temperature-programmed desorption study. *Catal. Letters*, 24 (1994) 317–331.
[10] Mfinchen U., Germany W. The influence of potassium on the adsorption of hydrogen on iron. *Surf. Sci.* 111 (1981) 711–715.
[11] Auroux A., Monaci R., Rombi E., Solinas V., Sorrentino A., Santacesaria E. Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques, *Thermochim. Acta* 379 (2001) 227–231.
[12] Prins R. Hydrogen spillover. Facts and fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714–2738.
[13] Brito A., Arvelo R., Borges M.E., Garcia F.J. Hydrogen spillover studies on diluted Rh/Al2O3, *Catalyst* 79 (2001) 1244–1245.

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

CIECZE JONOWE Z ANIONEM (2,4-DICHLOROFENOKSY)OCTOWYM

IONIC LIQUIDS WITH (2,4-DICHLOROPHENOXY)ACETATE ANION

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

Streszczenie. Bisamoniowe herbicydowe ciecze jonowe to grupa związków zawierająca w strukturze chemicznej kation będący surfaktantem gemini oraz anion o działaniu chwastobójczym. W niniejszej pracy opisano trzy metody syntezy herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octowym, a także przedstawiono ich wady i zalety. Struktury nowych herbicydowych cieczy jonowych zostały potwierdzone za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Przedstawiono również rozpuszczalność otrzymanych związków w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz wodzie.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, herbicydy, kation bisamoniowy, synteza, rozpuszczalność, analiza spektralna.
Keywords: ionic liquids, herbicide, bisammonium cation, synthesis, solubility, spectra analysis.

WSTĘP TEORETYCZNY

Istotnym problemem rolnictwa jest wzrastające zachwaszczenie upraw. Chwasty powodują znaczny spadek zbieranych plonów, ze względu na konkurencję z roślinami uprawnymi. Współzawodniczą o niezbędne do wzrostu światło, sole mineralne zawarte w glebie, miejsce oraz wodę. Dodatkowym aspektem jest konieczność doczyszczania zebranych przez rolnika plonów przed dalszym ich przetworzeniem.

Na przestrzeni wieków próbowano wielu metod walki z roślinami niepożądanymi. Początkowo wypalano chwasty bądź usuwano je mechanicznie. W miarę postępu nauki opracowano bardziej skuteczne metody zwalczania roślin niepożądanych. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem pozostaje użycie związków chemicznych, których zadaniem jest całkowite niszczenie, bądź hamowanie wzrostu chwastów. Związki te określa się mianem herbicydów. Jednym z pierwszych środków ochrony roślin, uważa się zsyntezowaną w 1895 roku ciecz bordoską, będącą mieszaniną siarczanu miedzi (II) i mleka wapiennego i wykazującą selektywność w działaniu [1].

Obecnie najpopularniejszymi herbicydami są stosowane przez rolników na całym świecie fenoksykwasy. Są to środki ochrony roślin zaliczane do grona selektywnych oraz układowych preparatów. Oznacza to, że działają poprzez migrację wewnątrz rośliny, niszcząc jedynie wybrane gatunki. Fenoksykwasy doprowadzają do obumierania rośliny poprzez zakłócenie jej metabolizmu [2, 3]. Wykorzystuje się je do usuwania roślin takich jak: gorczyca biała, mak polny, czy także komosa biała. Najczęściej wykorzystywane fenoksykwasy w preparatach handlowych to: kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy (2,4-D), 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (dichloroprop), (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA). Na skalę światową używane są także

pochodne kwasu benzoesowego taki jak kwas (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesowy o zwyczajowej nazwie dikamba. Podobnie jak fenoksykwasy wykazuje działanie układowe. Chwasty, które są wrażliwe na działanie kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego to między innymi: mak polny oraz chaber bławatek [1].

Ostatnie lata obfitują w poszukiwania, nowych, bardziej przyjaznych środowisku środków ochrony roślin. Ważnym odkryciem była synteza herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids* – HILs). Ciecze jonowe są grupą związków o unikatowych właściwościach wynikających z budowy jonowej – zbudowane są z kationu o charakterze organicznym oraz anionu, który może wykazywać charakter organiczny bądź nieorganiczny. Ich cechą charakterystyczną jest temperatura topnienia poniżej 100°C. Do szczególnych zalet należy praktycznie niemierzalna prężność par, nielotność oraz niepalność. Poprzez możliwość doboru odpowiedniego kationu i anionu uzyskuje się ciecze jonowe o wybranych przez syntetyka właściwościach fizykochemicznych oraz zastosowaniach. Poprzez włączenie w strukturę cieczy jonowej anionu o charakterze chwastobójczym, uzyskuje się herbicydową ciecz jonową [4–8].

Pierwsze badania nad herbicydowymi cieczami jonowymi rozpoczęły się w 2007 roku, natomiast pierwsze prace naukowe z tej kategorii pojawiły się w roku 2011 [9]. Zaletami HILs jest możliwość bezpiecznego przeprowadzania oprysków, bez narażenia się na wdychanie toksycznych oparów, dzięki niskiej prężności par. Dodatkowo cecha ta sprawia, że herbicyd nie przenosi się niekontrolowanie na sąsiednie uprawy. Ponadto herbicydowe ciecze jonowe odznaczają się wysoką stabilnością chemiczną i termiczną [10].

Możliwość zaprojektowania cieczy jonowej pozwala na uzyskanie preparatu, który wykazuje konkretne, założone przez nas właściwości, takie jak np. hydrofobowość, czy hydrofilowość. Uzyskując związki hydrofilowe, możliwe jest ich rozpuszczenie w wodzie bez konieczności zastosowania rozpuszczalnika organicznego [9, 10]. Zaletą hydrofobowych cieczy jonowych jest ich znikoma rozpuszczalność w wodzie, co skutkuje brakiem migracji w glebie wraz z wodą deszczową oraz zahamowanie przenikania do wód powierzchniowych [10].

Nowsze publikacje oraz patenty opisują grupę bisamoniowych cieczy jonowych. Ich innowacyjność wynika z wprowadzenia w strukturę związku nie jednego, a dwóch ładunków dodatnich, które równoważone są przez dwa aniony. Dotychczasowo opisano bisamoniowe ciecze jonowe, których kation ma postać surfaktantu gemini. Zastosowanie takiego układu pozwala na zwiększenie aktywności powierzchniowej w porównaniu do pojedynczych surfaktantów kationowych. W połączeniu z anionami o charakterze herbicydowym możliwe jest uzyskanie związków, których aktywność chwastobójcza znacznie przewyższa działanie komercyjnie dostępnych preparatów. Wpływa to na obniżenie minimalnej skutecznej dawki herbicydu, co zmniejsza obciążenie środowiska naturalnego. Ponadto herbicyd w postaci cieczy jonowej jest niepalny, nielotny, a więc nie przedostaje się na sąsiednie uprawy oraz do wód powierzchniowych. [4, 5]

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

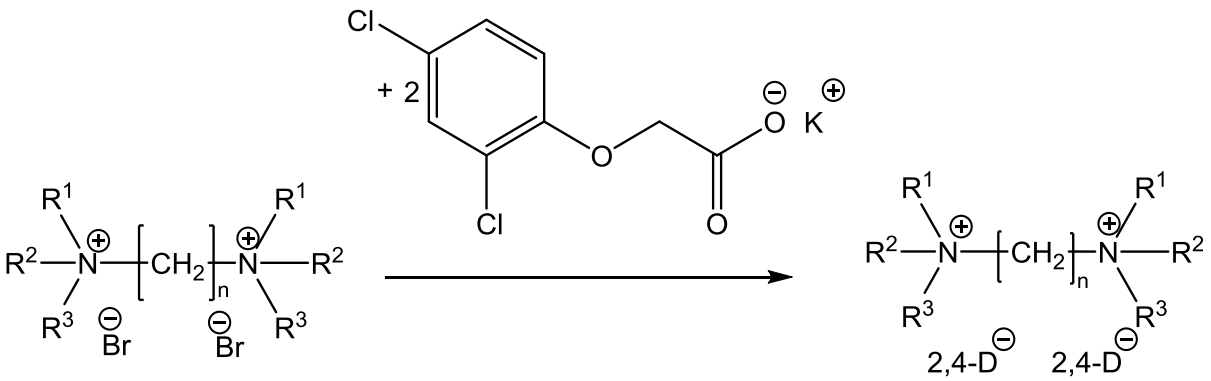
Materiały

Woda destylowana, dibromek butano-1,4-bis(dimetyloetanoloamoniowy), dibromek heksano-1,6-bis(dimetyloetanoloamoniowy), dibromek oktano-1,8-bis(dimetyloetanolo-amoniowy), dibromek dekano-1,10-bis(dimetyloetanoloamoniowy), dibromek butano-1,4-bis(dietyloetanoloamoniowy), dibromek heksano-1,6-bis(dietyloetanoloamoniowy), dibromek oktano-1,8-bis(dietyloetanoloamoniowy), dibromek dekano-1,10-bis(dietyloetanoloamonio-wy), dibromek butano-1,4-bis(metylodietanoloamoniowy), dibromek heksano-1,6-bis(metylo-dietanoloamoniowy), dibromek oktano-1,8-bis(metylodietanoloamoniowy), dibromek dekano-1,10-bis(metylodietanoloamoniowy), kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy, dimetylosulfotlenek (DMSO), aceton, heksan, chloroform, toluen, acetonitryl, metanol, octan etylu, izopropanol, wodorotlenek potasu, żywica jonowymienna (Dowex-Monosphere 550A anion exchange resin (OH)).

Synteza herbicydowych cieczy jonowych

Metoda I

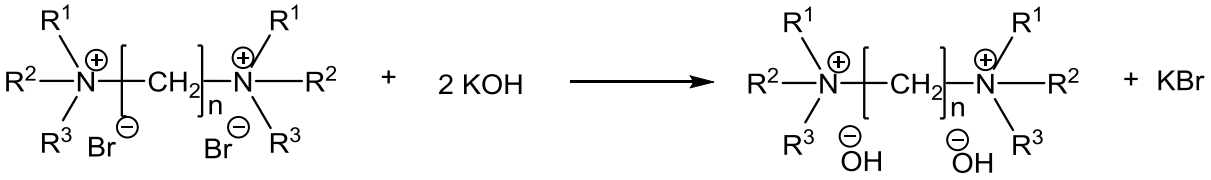
W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,01 mol dibromku bisamoniowego rozpuszczonego w 15 cm^3 metanolu. Następnie do kolby dodano 0,02 mol soli potasowej kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego. Mieszanie kontynuowano przez 5 minut w temperaturze 25°C. Po przeprowadzeniu reakcji ochłodzono mieszaninę do temperatury 5°C i odsączono wytrąconą sól nieorganiczną. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszczono w 15 cm^3 bezwodnego acetonu lub mieszaniny aceton – izopropanol w stosunku objętościowym 1 : 1. Wytrącone zanieczyszczenia oddzielono przez sączenie grawitacyjne. Od przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Gotową ciecz jonową umieszczono w eksykatorze próżniowym zaopatrzonym w środek suszący – pentatlenek difosforu.



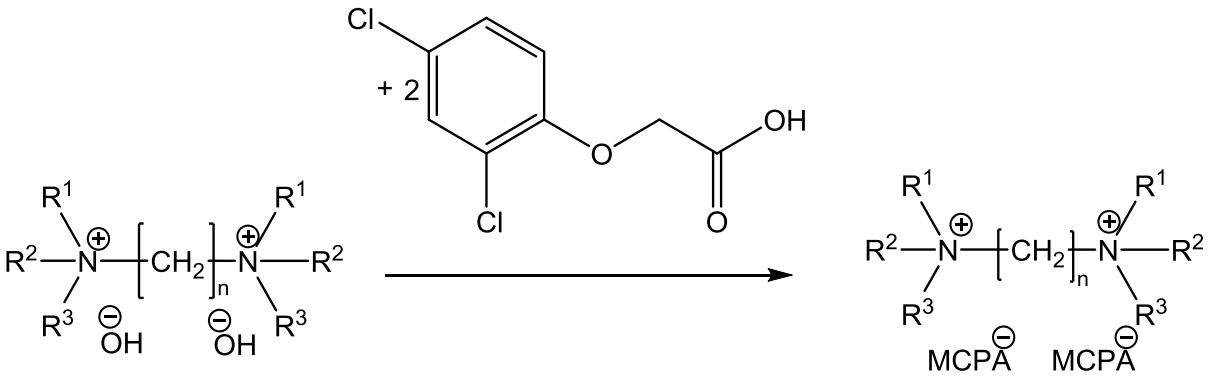
Metoda II

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,01 mol dibromku bisamoniowego rozpuszczonego w 15 cm^3 metanolu, dodano 0,02 mol wodorotlenku potasu i całość następnie mieszano przez 5 minut. Mieszaninę schłodzono do temperatury 5°C, a wytrącony osad soli nieorganicznej oddzielono. Powstały roztwór di(wodorotleneku) bisamoniowego zobojętniono roztworem alkoholowym kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość rozpuszczono w 30 cm^3 acetonu lub mieszaniny aceton – izopropanol w stosunku objętościowym 1 : 1. Wytrącony osad oddzielono przez sączenie próżniowe, od przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Gotową ciecz jonową umieszczono w eksykatorze próżniowym zaopatrzonym w środek suszący – pentatlenek difosforu.

Etap I



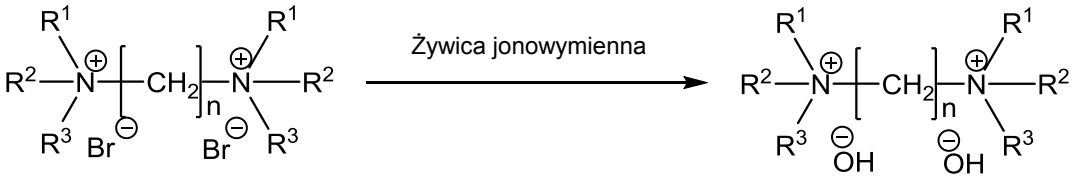
Etap II



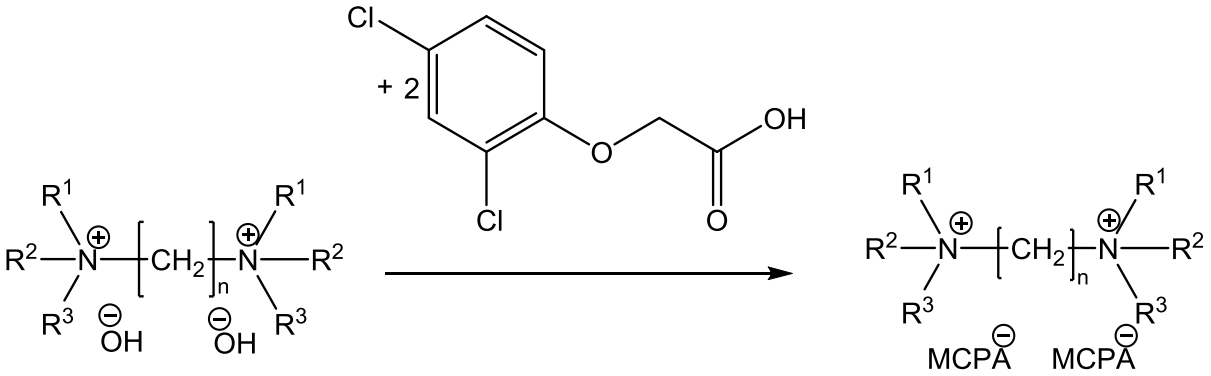
Metoda III

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,01 mol dibromku bisamoniowego rozpuszczonego w 30 cm^3 metanolu. Następnie do reaktora dodano żywicę jonowymienną w stosunku stechiometrycznym i całość mieszano przez 30 minut. Uzyskany roztwór di(wodorotlenku) bisamoniowego oddzielono od żywicy poprzez sączenie grawitacyjne, po czym przesącz zobojętniono kwasem (2,4-dichlorofenoksy)octowym. Następnie odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Gotową ciecz jonową umieszczono w eksykatorze próżniowym zaopatrzonym w środek suszący – pentatlenek difosforu.

Etap I



Etap II



Analiza spektralna

Strukturę syntezowanych cieczy jonowych potwierdzono wykonując widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H i ^{13}C NMR). Widma NMR wykonano na spektrometrze Varian model XL 300 przy częstotliwości 300 MHz dla widma protonowego, a widma węglowe przy 75 MHz. W roli rozpuszczalnika użyto deuterowanego DMSO, natomiast jako standard wewnętrzny użyto tetrametylosilanu.

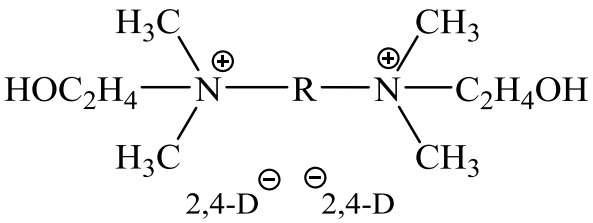
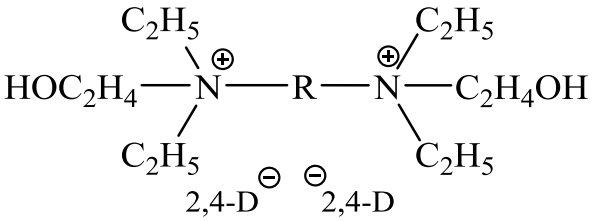
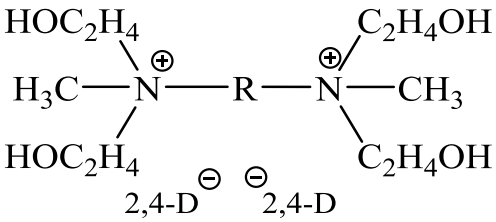
Rozpuszczalność

Badanie rozpuszczalności przeprowadzono według metodyki opracowanej przez Vogela [11]. Próbkę cieczy jonowej o masie 0,1 g umieszczono w fiolce i następnie dodano rozpuszczalnik w ilości 1 cm^3 jednocześnie energicznie mieszając. Jeżeli w temperaturze otoczenia związek nie ulegał rozpuszczeniu w czasie 5 minut, wprowadzano kolejne porcje rozpuszczalnika i powtarzano całą procedurę badania. Test rozpuszczalności kontynuowano aż do momentu dodania 3 cm^3 rozpuszczalnika. Do testu zastosowano rozpuszczalniki takie jak: wodę, metanol, izopropanol, toluen, aceton, DMSO, chloroform, acetonitryl, heksan oraz octan etylu. W zależności od ilości wprowadzonego rozpuszczalnika potrzebnego do całkowitego rozpuszczenia substancji określono rozpuszczalność i zakwalifikowano związek do jednej z trzech grup. Ciecze jonowe uznawano za dobrze rozpuszczalne (+) po rozpuszczeniu naważki w 1 cm^3 rozpuszczalnika lub jako średnio rozpuszczalne (±), gdy dodano 2 lub 3 cm^3 rozpuszczalnika. Jeżeli po wprowadzeniu 3 cm^3 rozpuszczalnika substancja nie rozpuszczała się, związek określono jako nierozpuszczalny (–). Rozpuszczalność była badana w temperaturze 25 ±0,2ºC.

WYNIKI

Syntezę nowych herbicydowych cieczy jonowych z kationem bisamoniowym przeprowadzono zgodnie z metodykami opisanymi w części eksperymentalnej. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

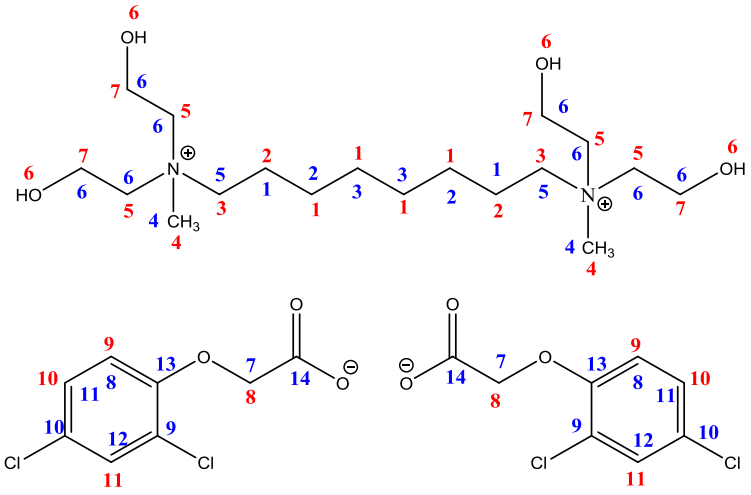
Tabela 1. Otrzymane bisamoniowe herbicydowe ciecze jonowe

ILS	WZÓR	R	Wydajność [%]	Postać w 25ºC
1		–[C_4H_8]–	93	żółta ciecz
2		–[C_6H_{12}]–	92	żółta ciecz
3		–[C_8H_{16}]–	91	żółta ciecz
4		–[$C_{10}H_{20}$]–	95	Żółta ciecz
5		–[C_4H_8]–	97	żółta ciecz
6		–[C_6H_{12}]–	92	żółta ciecz
7		–[C_8H_{16}]–	94	żółta ciecz
8		–[$C_{10}H_{20}$]–	95	żółta ciecz
9		–[C_4H_8]–	94	żółta ciecz
10		–[C_6H_{12}]–	91	żółta ciecz
11		–[C_8H_{16}]–	98	żółta ciecz
12		–[$C_{10}H_{20}$]–	95	żółta ciecz

Każdy z zaprezentowanych szeregów w tabeli 1 został otrzymany inną metodą. Według metody I otrzymano szereg związków 1–4, metodą II ciecze jonowe 5–8 oraz metodą III otrzymano ILs **9-12**. Niezależnie od zastosowanej metody można otrzymać związki z bardzo wysoką wydajnością. W wyniku reakcji otrzymywano ciecze o wysokiej lepkości i o charakterystycznym słomkowym zabarwieniu. Dobór metody jest uwarunkowany możliwościami oczyszczania związków oraz łatwością przeprowadzenia procesu. Najbardziej energochłonnym procesem jest usuwanie wody powstałej w wyniku reakcji zobojętnienia. Jednak ze względu na

problemy z oczyszczaniem związków z soli nieorganicznej niekiedy najbardziej efektywną metodą jest użycie żywicy jonowymiennej, którą również można zawrócić po regeneracji do ponownego użycia w procesie otrzymywania. Produkt najszybciej można otrzymać według metody I, jednak metoda ta nie jest pozbawiona wad. Podczas etapu oczyszczania należy dobrać tak parametry, aby usunąć z produktu głównego zanieczyszczenia w postaci soli nieorganicznej. W warunkach laboratoryjnych najłatwiejsze jest przeprowadzenie syntezy według metody II ze względu na proste etapy prowadzenia syntezy i stosunkowo krótki czas otrzymywania.

W kolejnym etapie prac potwierdzono struktury uzyskanych cieczy jonowych na podstawie analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach zaobserwować można przesunięcia chemiczne pochodzące od grup metylowych przy czwartorzędowym atomie azotu przy około 3,30 ppm (dla 1–4 i 9–12). W przypadku związków **5**–**8** obserwuje się przesunięcie chemiczne od grup etylenowych przy 1,25 oraz 3,25 ppm. Zaobserwowano również zwiększenie intensywności sygnału przy przesunięciu chemicznym równym 1,29 ppm wraz z wydłużaniem łącznika alkilowego w kationie. Na widmach odnotowano również przesunięcia chemiczne charakterystyczne dla anionu przy około 4,70 oraz 7,00 ppm. Podobnych obserwacji dokonano podczas analizy widm węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Przesunięcia chemiczne pochodzące od grup metylowych przy czwartorzędowym atomie azotu były wyraźnie widoczne przy około 50 ppm (dla związków 1–4 i 9–12) oraz w przypadku podstawników etylowych przy około 10 i 55 ppm (dla cieczy jonowych 5–8). Odnotowano również przesunięcia większe niż 100 ppm od atomów węgla znajdujących się w anionie. Najbardziej charakterystycznym przesunięciem chemicznym pochodzącym od anionu jest sygnał przy 180 ppm pochodzący od atomu węgla w grupie karbonylowej. Wszystkie obserwowane przesunięcia pozwalają na potwierdzenie struktury otrzymanych związków. Przykładową analizę widm NMR przedstawiono na rys. 2.



^{1}H NMR				^{13}C NMR	
Nr	δ [ppm]	Krotność sygnału	Ilość protonów	Nr	δ [ppm]
1	1,27	m	8	1	25,46
2	1,66	m	4	2	26,69
3	2,15	s	6	3	29,17
4	3,33	m	6	4	50,49
5	3,42	m	8	5	62,51
6	3,60	s	4	6	65,40
7	3,94	m	8	7	68,36
8	4,28	s	4	8	112,37
9	6,73	d	2	9	122,56
10	7,10	d	2	10	126,45
11	7,17	s	2	11	128,54
				12	130,22
				13	156,18
				14	170,62

Rys. 1. Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla przykładowej herbicydowej cieczy jonowej

Ostatnim elementem pracy było zbadanie rozpuszczalności otrzymanych związków w popularnych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie. Test ten umożliwia określenie rozpuszczalności danych związków w rozpuszczalnikach o różnej polarności.

Z otrzymanych wyników zaobserwować można, że wszystkie związki rozpuszczały się dobrze w metanolu, DMSO oraz wodzie, natomiast nie ulegały rozpuszczeniu w chloroformie, heksanie, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu oraz toluenie. Słabą rozpuszczalność obserwowano jedynie w izopropanolu. Zaobserwować można, że wszystkie uzyskane związki charakteryzowały się niskim powinowactwem do układów niepolarnych. W przypadku rozpuszczalników polarnych aprotonowych syntezowane związki rozpuszczały się jedynie w DMSO ze względu na wyższą polarność tego rozpuszczalnika od pozostałych. Badane ciecze jonowe charakteryzowały się natomiast dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach protonowych, jedynie w izopropanolu rozpuszczalność była mniejsza ze względu na niską polarność tego rozpuszczalnika.

Tabela 2. Test rozpuszczalności

ILS	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
2	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
3	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
4	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−

5	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
6	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
7	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
8	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
9	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
10	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
11	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−
12	+	−	+	−	+	−	−	±	−	−

A – metanol; B – chloroform; C – DMSO; D – heksan; E – woda; F – acetonitryl; G – aceton; H – izopropanol; I – octan etylu; J – toluen;
„+" – dobrze rozpuszczaln; „±" słabo rozpuszczalne; „–„ – nierozpuszczalne

WNIOSKI

1. Reakcja wymiany anionu nieorganicznego na anion herbicydowy w dibromkach bisamoniowych została przeprowadzona według trzech metod.Wydajność każdej z syntez przekraczała 92%.
2. Opracowano optymalne metodyki do prowadzenia reakcji wymiany z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octowym w zależności od zastosowanego kationu.
3. Wszystkie sole charakteryzowały się temperaturą topnienia poniżej 100ºC, dlatego można zaliczyć je do cieczy jonowych.
4. Potwierdzono struktury otrzymanych związków przy pomocy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.
5. Otrzymane ciecze jonowe dobrze rozpuszczały się w metanolu, wodzie, DMSO, średnio rozpuszczalne były w izopropanolu.
6. Otrzymane ciecze jonowe nierozpuszczalne były w chloroformie, heksanie, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu oraz toluenie.
7. Ze względu na występowanie w strukturze anionu o działaniu chwastobójczym sole te można zaliczyć do herbicydowych cieczy jonowych.

LITERATURA

[1] Praczyk T., Skrzypczak G. *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2004.
[2] Matysiak K., Adamczewski K. *Progress in Plant Protection*, 49 (2009), 1810.
[3] Adamczewski K. *Odporność chwastów na herbicydy*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2014.
[4] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. *CHEMIK* 70 (2016), 471.
[5] Hough W.L., Smiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Griesel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis Jr. J.H., Rogers R.D. *New Journal of Chemistry*, 31 (2007), 1429.
[6] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. *RSC Advances*, 5 (2015), 15487.
[7] Wasserscheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. 2, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
[8] McCrary P.D., Rogers R.D. *Chemical Communications*, 48 (2013), 6011.
[9] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. *Tetrahedron*, 67 (2011), 4838.
[10] Praczyk T., Pernak J. *Przemysł Chemiczny* 92 (2013), 1660.
[11] Vogel A. I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 2006

Joanna KLEBEKO, Paula OSSOWICZ

REAKCJE WIELOSKŁADNIKOWE W CIECZACH JONOWYCH

MULTICOMPONENT REACTIONS IN IONIC LIQUIDS

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Streszczenie: Przedstawiono możliwości zastosowania cieczy jonowych, w szczególności pochodzenia naturalnego, jako katalizatorów i/lub środowiska reakcji wieloskładnikowych MCR. Zaprezentowano dane literaturowe i eksperymentalne otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w trójskładnikowej reakcji między malononitrylem, aldehydem benzoesowym oraz indolem. Do badań zastosowano ciecze jonowe zawierające anion pochodzenia aminokwasowego (L-leucynian, L-izoleucynian, L-prolinian, L-tryptofanian oraz L-glutaminian) i kation 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy (choliny) lubtributylometyloamoniowy. Przedstawiono wpływ budowy cieczy jonowej oraz zastosowanego środowiska reakcji na wydajność otrzymywania produktu. Ponadto wyniki porównano do danych literaturowych z zastosowaniem innych cieczy jonowych.

Słowa kluczowe: aminokwasowe ciecze jonowe, reakcje wieloskładnikowe MCR, synteza organiczna.
Keywords: amino acid ionic liquids, multicomponent reactions MCR, organic synthesis.

AMINOKWASOWE CIECZE JONOWE

Ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids* – ILs) obejmują sole organiczne o temperaturze topnienia nie przekraczającej 100°C. Jedną z ważniejszych właściwości tych związków jest znikoma prężność par, która, wpisując się w założenia zielonej chemii, stawiającej wymagania ciągłego rozwoju i wprowadzania nowych procesów, redukujących zastosowanie i wytwarzanie substancji niebezpiecznych, umożliwiła uznanie ich jako bezpieczniejszą i przyjaźniejszą dla środowiska alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalników organicznych. Ponadto „projektowalność" ILs (możliwość doboru anionu i kationu pod kątem określonych właściwości fizykochemicznych i zastosowań) stanowi kolejną cechę świadczącą o ich użyteczności technologicznej. Ciecze jonowe znajdują m.in. zastosowanie jako rozpuszczalniki w syntezie chemicznej i katalizie, jak również w reakcjach z użyciem substancji aktywnych biologicznie, enzymów czy też mikroorganizmów [1, 2].

Ważną grupą do otrzymania funkcjonalnych cieczy jonowych są aminokwasy, które dzięki obecności co najmniej dwóch grup funkcyjnych obecnych w cząsteczce mogą stanowić kation bądź anion ILs (ang. *Amino Acid Ionic Liquids* – AAILs). Ponadto stanowią nietoksyczny, biodegradowalny oraz aktywny biologicznie materiał wyjściowy, a otrzymane z nich ciecze jonowe posiadają zbliżone właściwości fizykochemiczne (za wyjątkiem temperatury topnienia i rozpuszczalności) oraz przede wszystkim aktywność biologiczną i możliwości zastosowań [3–6].

Ze względu na możliwość zachowania stabilnego centrum chiralności obecnego w wyjściowych aminokwasach, AAILs znajdują zastosowanie w syntezie asymetrycznej, umożliwiając powadzenie reakcji z wysoką enancjoselektywnością. Ponadto mogą pełnić rolę chiralnych i biodegradowalnych rozpuszczalników w przemyśle farmaceutycznym oraz jako półprodukty w syntezie peptydów. Ich zdolność do tworzenia wiązania wodorowego, może zostać wykorzystana do skutecznego rozpuszczania biomateriałów, takich jak DNA, celuloza i innych węglowodanów [7–9].

REAKCJE WIELOSKŁADNIKOWE MCRs

Reakcje wieloskładnikowe MCRs (ang. *Multicomponent Reactions*) są definiowane jako zbiór reakcji wtórnych zachodzących spontanicznie lub kaskadowo, obejmujących kondensację co najmniej trzech różnych reagentów w jednym układzie reakcyjnym (ang. *One-Pot Reactions*). MCRs umożliwiają tworzenie różnych kombinacji związków w jednym etapie, wypierając tradycyjne „dwuskładnikowe" i wieloetapowe reakcje wykorzystywane dotąd w syntezie substancji biologicznie aktywnych oraz leków [10–12].

W porównaniu do „dwuskładnikowych" reakcji, kolejność dodawania kolejnych substratów nie jest narzucona, ponieważ kolejność następujących przemian wyznacza powinowactwo chemiczne reagentów i tworzących się produktów pośrednich, których wyizolowanie ze środowiska reakcji nie jest konieczne. Istotną zaletą prowadzenia syntez typu MCRs jest możliwość otrzymania produktu końcowego zawierającego wszystkie lub prawie wszystkie atomy substratów (wysoka efektywność atomowa), a ponadto w czasie prowadzenia procesu nie powstają prawie żadne produkty uboczne [10–12].

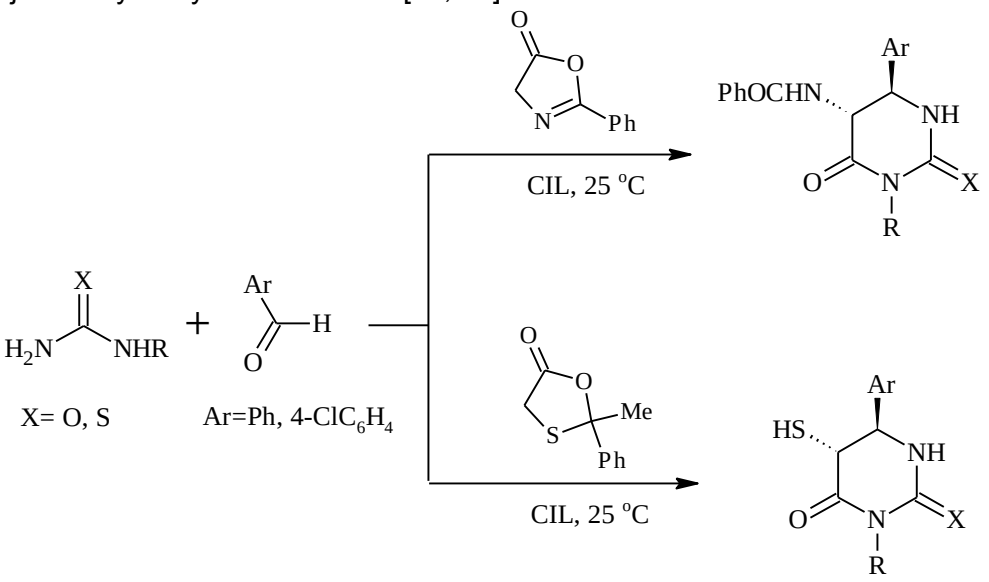
Z punktu widzenia chemii kombinatorycznej innymi ważnymi cechami reakcji wieloskładnikowych jest możliwość otrzymania związków makro- i heterocyklicznych, automatyzacji procesu syntezy umożliwiającej równoległe otrzymanie szerokiej gamy związków z wysokimi wydajnościami i o dużej czystości (powyżej 90%). W efekcie daje to możliwość łatwego wprowadzenia różnorodności w bibliotekach związków chemicznych pod względem struktury cząsteczkowej oraz aktywności biologicznej [12, 13].

Reakcje wieloskładnikowe MCRs w cieczach jonowych

Znaczący udział reakcji MCRs w syntezie organicznej i farmaceutycznej skłania do poszukiwania rozwiązań, umożlwiających prowadzenie reakcji z wysoką wydajnością i selektywnością, przy jednoczesnym zachowaniu zasad zielonej chemii. W literaturze znane są przykłady prowadzenia reakcji wieloskładnikowych MCRs z udziałem cieczy jonowych, które pełnią rolę ekologicznych mediów reakcyjnych. Umożliwiają tym samym nie tylko usprawnienie procesu, ale również prowadzenie syntez w sposób przyjazny dla środowiska. Ciecze jonowe mogą pełnić rolę rozpuszczalników, katalizatorów oraz fazy stacjonarnej reakcji wieloskładnikowych MCRs [14–16].

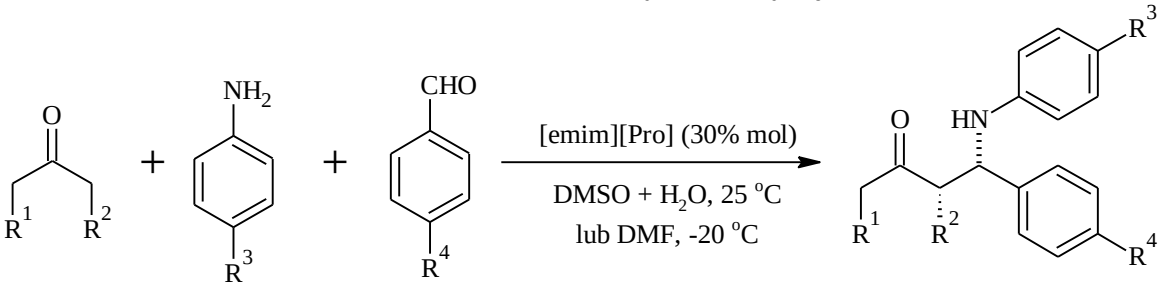
Chiralne ciecze jonowe (ang. *Chiral ionic liquids,* CILs) zostały zastosowane jako katalizatory w reakcji Biginelliego otrzymywania pochodnych dihydropirymidyny (DHPM) z wysoką

enancjoselektywnością i zachowaną aktywnością biologiczną. Jako katalizatory reakcji zastosowano siarczan(VI) proliny (Pro_2SO_4), heksafluorofosforan alaniny ($AlaPF_6$) oraz azotan(V) treoniny ($ThrNO_3$) Najwyższą wydajność równą 92% przy 81% nadmiarze enancjomerycznym (ee) otrzymano prowadząc reakcje przez 29 h w obecności Pro_2SO_4. W przypadku zastosowania pozostałych CILs reakcja zachodziła z niższymi stereoselektywnościami (48–57% ee), zaś wydajności wynosiły od 41 do 53% [17, 18].



Schemat 1. Reakcja Biginelliego otrzymywania 5-aminoperhydropirymidyny i 5-merkaptoperhydro-pirymidyny w obecności CILs [18]

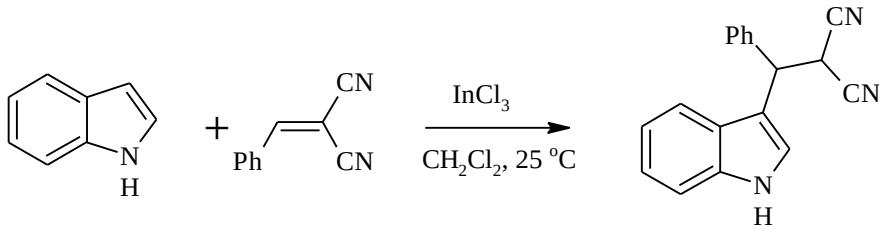
Innym przykładem zastosowania chiralnej cieczy jonowej na bazie aminokwasów w reakcji MCRs jest trójskładnikowa asymetryczna reakcja Mannicha otrzymywania szeregu optycznie czynnych pochodnych β-aminokarbonylowych. Jako katalizator zastosowano *S*-prolinian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Reakcje prowadzono przez 3h w temperaturze –20°C w środowisku DMF jako rozpuszczalnika lub w temperaturze pokojowej z użyciem mieszaniny DMSO/woda. Produkty otrzymywano z wysokimi wydajnościami 78–99% [17, 19].



Schemat 2. Asymetryczna reakcja Mannicha katalizowana cieczą jonową [emim][Pro] [19]

Otrzymywanie [1H-idol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w reakcji trójskładnikowej MCRs

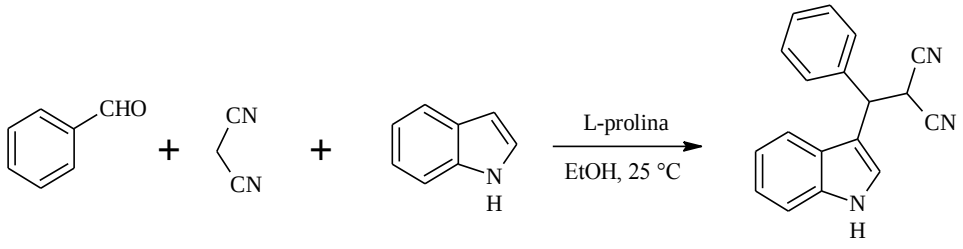
Pochodne indolu występują szeroko w związkach naturalnych i wykazują właściwości, które pozwalają na wykorzystanie ich w przemyśle farmaceutycznym. Ponieważ pozycja 3-indolu jest preferowanym miejscem podstawienia elektrofilowego, 3-alkilo lub acyloindole są uniwersalnymi półproduktami do syntezy szerokiej gamy pochodnych indolowych. Pierwszy przykład otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu, [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu przedstawiono w badaniach Yadava i współautorów w dwuskładnikowej reakcji podstawienia indolu katalizowanej przez kwas Lewisa $InCl_3$. Reakcję prowadzono przez 16 h, uzyskując 78% wydajność [20].



Schemat 3. Reakcja otrzymywania [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w reakcji katalizowanej kwasem Lewisa [20]

Znaczącym postępem otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu było prowadzenie reakcji za pomocą metody MCRs, dzięki czemu było możliwe prowadzenie procesu w znacznie krótszym czasie (0,5–6h) i uzyskując wyższe wydajności (88–90%). Istotnym aspektem prowadzenia reakcji wieloskładnikowej MCR jest możliwość uzyskania wysokiej efektywności atomowej (93,9%) [21–24].

He i współautorzy przeprowadzili trójskładnikową reakcję MCR między malononitrylem, aldehydem benzoesowym oraz indolem w obecności L-proliny jako katalizatora w obecności etanolu. Reakcję prowadzono przez 48 h w temperaturze pokojowej z wydajnością 90%. W tych samych warunkach przeprowadzono również dwuetapową syntezę otrzymując produkt końcowy z wydajnością 93% [23].

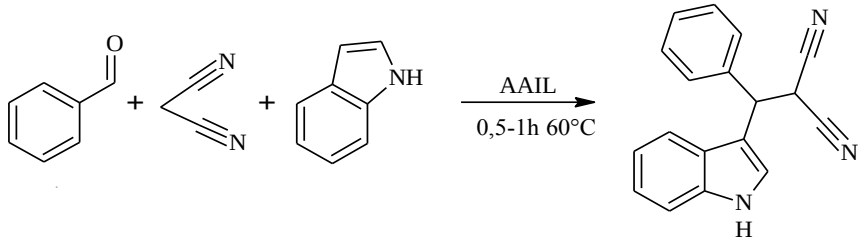


Schemat 4. Reakcja otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu katalizowana L-proliną [23]

Przełomem okazało się otrzymanie [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w trójskładnikowej reakcji MCRs prowadzonej w środowisku aminokwasowych cieczy jonowych. Dzięki temu możliwe było zastąpienie dotychczas stosowanych katalizatorów zawierających metale,

przyczyniających się do zanieczyszczenia pożądanego produktu, jak również prowadzenie syntezy bez konieczności użycia rozpuszczalników [24].

Reakcja umożliwiająca otrzymanie produktu z najwyższą wydajnością 93% była prowadzona w obecności cieczy [TBA][Gly] w temperaturze 60°C przez 0,5 h. W przypadku pozostałych zastosowanych cieczy jonowych: [TBA][Ala], [TBA][His], [TBA][Ser], [TBA][Val], oraz [TBA][Pro], reakcje prowadzono przez 1 h otrzymując pożądany produkt z wydajnością 80–88% [24].

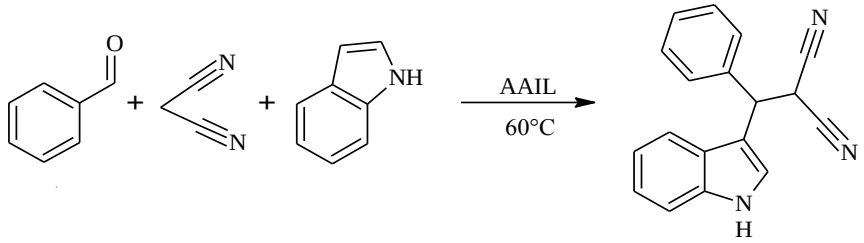


Schemat 5. Rekcja trójskładnikowa MCR otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu prowadzona w obecności AAILs [24]

Udane próby zastosowania aminokwasowych cieczy jonowych w reakcjach MCR skłoniły nas do podjęcia tematyki niniejszych badań. W pracy przedstawiono wyniki otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu (schemat 6) przy użyciu aminokwasowych cieczy jonowych z kationem tributylometyloamoniowym i 2-hydroksyetyloamoniowym (choliny), który posiada szeroką aktywność biologiczną. Ponadto jest uznany za bezpieczny i akceptowalny farmaceutycznie.

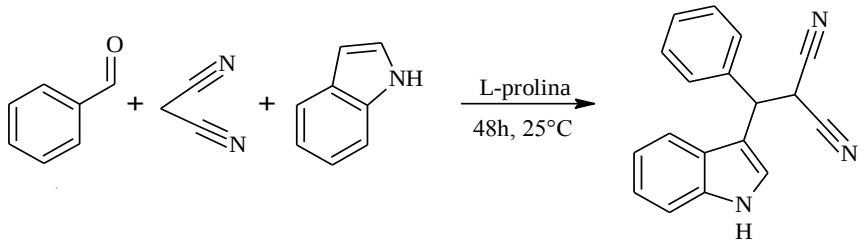
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Reakcję otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu prowadzono zgodnie z przedstawioną metodyką. Zmieszano równomolowe ilości (po 1 mmol) malononitrylu, indolu i aldehydu benzoesowego, następnie jako katalizator dodano aminokwasowej cieczy jonowej w ilości 10 mol%. Jako katalizatory zastosowano związki zawierające kation 2 hydroksyetylotrimetyloamoniowy (choliny) lub tributylometyloamoniowy i anion aminokwasowy (L-leucynian, L-izoleucynian, L-prolinian, L-tryptofanian oraz L-glutaminian). W procesie użyto aminokwasowe ciecze jonowe otrzymane w zespole dr hab. inż. Ewy Janus. Reakcje prowadzono w obecności 5 ml wody destylowanej lub etanolu przez 1 lub 24 h. Wszystkie reakcje zostały przeprowadzone w temperaturze 60°C.



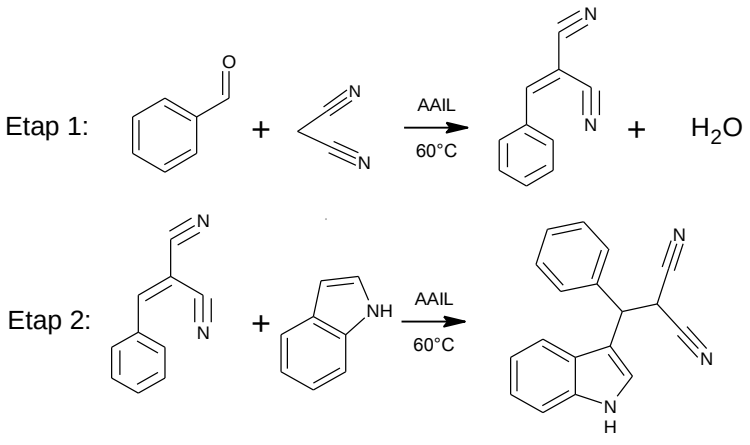
Schemat 6. Rekcja MCR otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu prowadzona w obecności AAILs

Badaną reakcję MCR przeprowadzono również w obecności L-proliny w środowisku etanolu przez 48h w temperaturze pokojowej, zgodnie ze schematem reakcji (schemat 7).



Schemat 7. Reakcja otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu przy użyciu L-proliny jako katalizatora w środowisku etanolu

W ramach badań przeprowadzono również 2-etapową reakcję syntezy 1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu (schemat 8). W pierwszym etapie otrzymano beznylidenomalononitryl, mieszając 1 mmol aldehydu benzoesowego z 1 mmol malononitrylu w obecności 5 ml wody destylowanej. W drugim etapie przeprowadzono reakcję addycji Michaela, poddając otrzymany produkt pośredni reakcji z 1 mmol indolu. W obu etapach jako katalizatora reakcji użyto 10 mol% roztworu cieczy L-leucynianu choliny [Chol][Leu].



Schemat 8. Otrzymywanie [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w reakcji dwuetapowej

Zestawienie uzyskanych wydajności otrzymywania pożądanego produktu przestawiono w tabeli 1.

METODYKA

Po zakończonej reakcji powstałą niejednorodną mieszaninę przesączono, powstały osad poddano dalszym analizom. Analizy ilościowej i jakościowej produktu (mieszaniny poreakcyjnej) dokonano w oparciu o interpretację widm protonowych magnetycznego rezonansu jądrowego. Widma ^{1}H NMR wykonane zostały przy użyciu spektrometru Bruker DPX-400 przy częstotliwości 400 MHz. Jako rozpuszczalnik użyto deuterowany chloroform, wzorzec przesunięcia chemicznego stanowił tetrametylosilan. Widma wykonano w temperaturze 25°C.

Analizy ilościowej dokonano w przy użyciu metody normalizacji wewnętrznej. Zastosowanie tej metody było możliwe dzięki temu, że wszystkie składniki mieszaniny poreakcyjnej miały

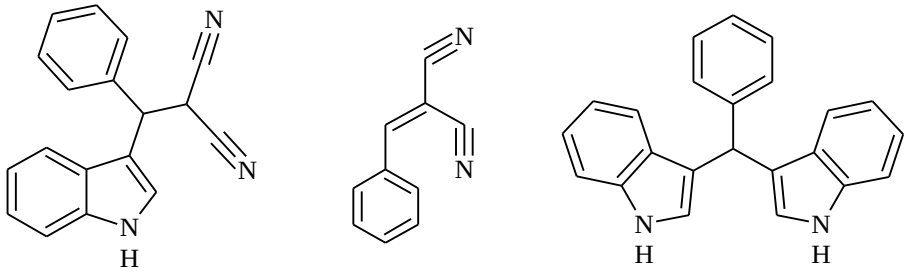
grupy protonów, których sygnały były dostatecznie rozdzielone. Stężenie produktu w mieszaninie obliczono zgodnie z poniższym wzorem:

$$x\% = \frac{P_i \cdot M_I}{\sum_{i=1}^{n} P_i \cdot M_I} \cdot 100$$

P_i – wartość całki i-tej substancji w przeliczeniu na jeden proton
M_i – masa cząsteczkowa i-tego składnika

OMÓWIENIE WYNIKÓW

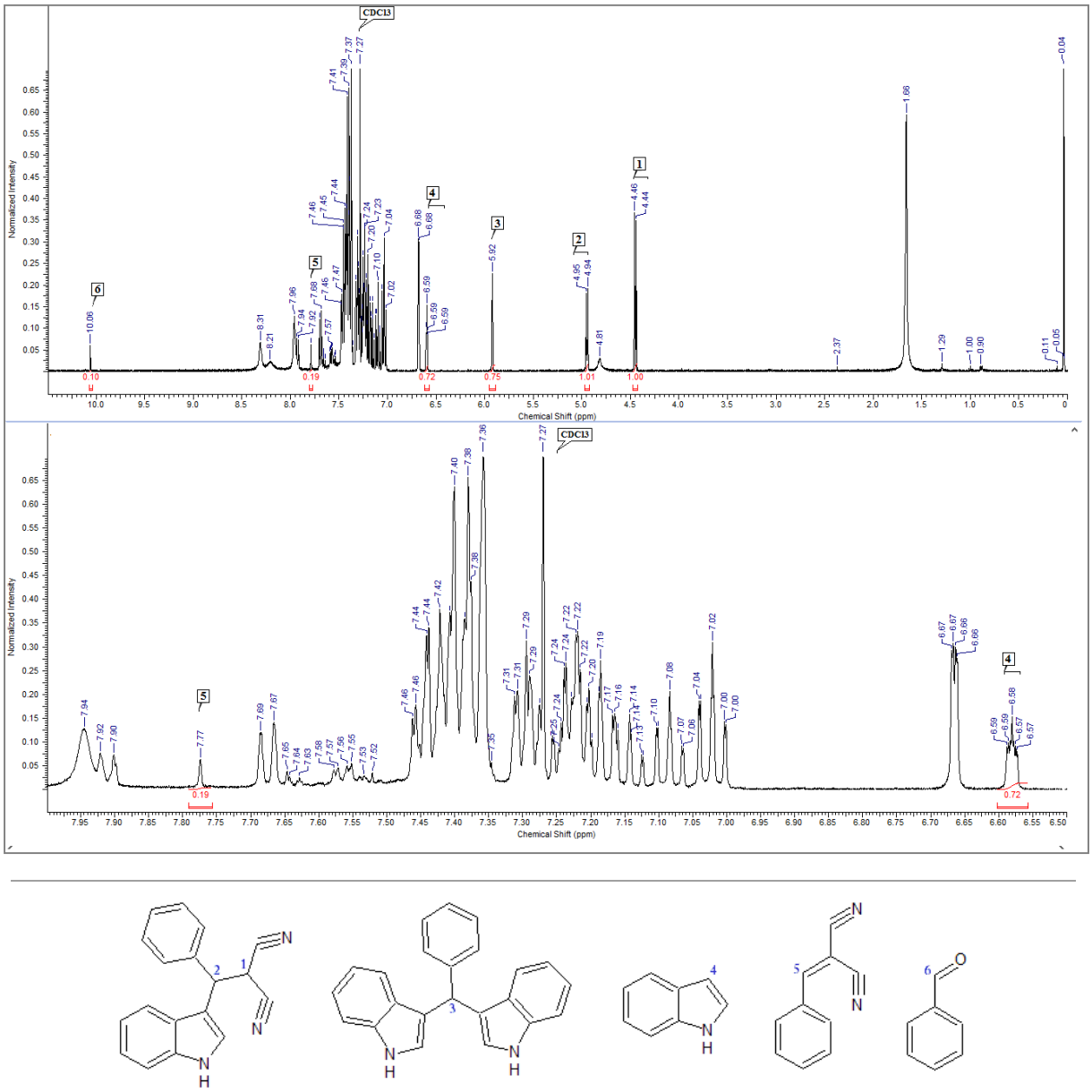
Na podstawie analizy widm ^{1}H NMR stwierdzono, iż w badanych reakcjach, oprócz powstawania pożądanego produktu – [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu (a) zachodziły reakcje konkurencyjne tworzenia się dwóch związków: benzylidenomalononitrylu (b) oraz 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indolu) (c).



a **b** **c**

Schemat 9. Struktury możliwych do otrzymania produktów w przeprowadzonej reakcji *one-pot*

Przykładowe widmo ^{1}H NMR próbki mieszaniny poreakcyjnej, w tym przypadku otrzymanej w reakcji MCR prowadzonej w wodzie przez 1 h katalizowanej przez [tBMA][Leu] przedstawiono na poniższym rysunku (rys. 1):



Rys. 1. Widmo ^{1}H NMR mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w reakcji MCR prowadzonej w wodzie przez 1 h katalizowanej przez [tBMA][Leu] (reakcja 9)

Badając wpływ środowiska na wydajność otrzymywania 3-pochodnej indolu, reakcję MCR przeprowadzono w środowisku dwóch polarnych rozpuszczalników: wody i 96% etanolu. W obu reakcjach, jako katalizatora, użyto L-leucynian choliny ([Chol][Leu]). Niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika (tabela 1 – reakcje 2 i 3), produkt uzyskano z bardzo niskimi wydajnościami. Na podstawie analizy widm protonowych NMR wykazano, że reakcją uprzywilejowaną była reakcja tworzenia benzylidenomalononitrylu.

Reakcję MCRs prowadzono przez 1 i 24 h w środowisku wodnym przy użyciu L-izoleucyninu choliny (tabela 1 – reakcje 4 i 5). W obu przypadkach pożądany produkt uzyskano z niskimi wydajnościami, jednakże wydłużenie czasu prowadzenia reakcji umożliwiło otrzymanie [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu z prawie 2-krotnie większą wydajnością.

Innym czynnikiem wpływającym na wydajność otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu jest zasadowość zastosowanej aminokwasowej cieczy jonowej. Znacznie większą wydajność otrzymano w przypadku prowadzenia reakcji w obecności L-glutaminianu dicholiny $[Chol]_2[Glu]$ w porównaniu do L-glutaminianu choliny [Chol][Glu] (tabela 1 – reakcje 6 i 7).

Tabela 3. Zestawienie wydajności otrzymywania [1*H*-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu w przeprowadzonych reakcjach

Lp.	Katalizator	Rozpuszczalnik	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]
1	L-prolina	EtOH	48	24
2	[Chol][Leu]	EtOH	1	2
3	[Chol][Leu]	H_2O	1	<1
4	[Chol][Ile]	H_2O	1	8
5	[Chol][Ile]	H_2O	24	14
6	[Chol][Glu]	H_2O	1	2
7	$[Chol]_2[Glu]$	H_2O	1	12
8	[Chol][Pro]	H_2O	1	15
9	[tBMA][Leu]	H_2O	1	25
10	[Chol][Trp]	H_2O	1	5
11	–	H_2O	1	12
12	[Chol][Leu] (reakcja 2-etapowa)	H_2O	1	31

PODSUMOWANIE

Najwyższą wydajność, tj. 25% reakcji MCR prowadzonej w obecności AAILs zyskano stosując L-leucynian tributylometyloamoniowy. Jednakże najefektywniejszą metodą otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenylo)metylo]malononitrylu okazała się być reakcja prowadzona 2-etapowo, w wyniku której możliwe było otrzymanie pożądanego produktu z wydajnością 31%. Co więcej, w tej metodzie nie powstały żadne produkty uboczne.

Zastosowane do badań aminokwasowe ciecze jonowe nie były efektywnymi katalizatorami przeprowadzonych reakcji MCR. Mimo obiecujących danych literaturowych, otrzymanie pożądanego produktu zachodziło z niskimi wydajnościami i selektywnościami. Aminokwasowe ciecze zawierające kation choliny czy tributylometyloamoniowy przyczyniały się do powstawania produktów ubocznych benzylidenomalononitrylu oraz 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indolu), przy czym reakcją uprzywilejowaną w większości przeprowadzonych syntez była reakcja tworzenia benzylidenomalononitrylu.

LITERATURA

[1] Borowiecki P., Bretner M., Plenkiewicz J. Ciecze jonowe oraz potencjalne obszary zastosowań w przemyśle chemicznym, *Wiadomości chemiczne* 69 (2015), s. 271–296.
[2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych „w pigułce" (historia, właściwości i rozwój), *CHEMIK* 70 (2016), s. 471–480.
[3] Song Z., Liang Y., Fan M., Zhou F., Liu W. Ionic liquids from amino acids: fully green fluid lubricants for various surface contacts, *RSC Adv.* 4 (2014), s. 19396–19402.
[4] Ohno H., Fukumoto K. Amino acid ionic liquids, Acc. Chem. Res. 40 (2007), s. 1122–1129.
[5] Liu Q., Hou X., Li N., Zong M. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass, *Green Chem*. 14 (2012) s. 304–307.
[6] Chen X., Li X., Hu A., Wang F. Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids, *Tetrahedron: Asymmetry* 19, 2008, s. 1–14.
[7] Nawshad M., Zakaria M., Bustam M. Thermophysical properties of some amino acid-based ionic liquids, Res. J. Chem. Environ, 2011, 15, 2, s. 772–778.
[8] Jiang Y., Wang G., Zhou Z. Tetraalkylammonium amino acids as functionalized ionic liquids of low viscosity, *Chem. Commun*. 4, (2008), s. 505–507.
[9] Furukawa S., Fukuyama T., Matsui A., Kuratsu M. Coupling-Reagent-Free Synthesis of Dipeptides and Tripeptides Using Amino Acid Ionic Liquids, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, s. 11980–11983.
[10] Dömling A., Wang W., Wang K. Chemistry and Biology of Multicmoponent Reaction, *Chem. Rev.*, 112 (2012), s. 3083–3135.
[11] Filho J., Lemos B., Souza A. Multicomponent Mannic reactions: General aspects, methodologies and applications, *Tetrahedron* 73 (2017), s. 6977–7004.
[12] Łaźny R., Łapińska M., Sienkiewicz M. Narzędzia chemii kombinatorycznej cz. 3 reakcje w syntezie organicznej na fazie stałej, *Wiadomości chemiczne* 59 (2005), s. 941–944.
[13] Ryng S., Jęśkowiak I. Nowoczesne metody pozyskiwania substancji aktywnych przy zastosowani reakcji wieloskładnikowych ze szczególnym uwzględnieniem reakcji Ugi, *Wiadomości chemiczne* 71 (2017), s. 45–63.
[14] Melo L., Silva W. Ionic Liquid in Multicomponent Reactions: *A Brief Review, Current Green Chemistry* 2 (2016), s. 120–132.
[15] Isambert N., Duque M., Plaquevent J. Multicomponent reactions and ionic liquids: a perfect synergy for eco-compatible heterocyclic synthesis, *Chem. Soc. Rev*. 40 (2011), s. 1347–1357.
[16] Shirini F., Rad-Moghadam K., Akbari-Dadamahaleh S., Application of Ionic Liquids in Multicomponent Reactions w: *Green Solvents II*: *Properties and Applications of Ionic Liquids*, red.: A. Mohammad, Inamuddin (2012), rozdz. 12, s.289-334.
[17] Otaibi A., McCluskey A. *Multicomponent reaction in ionic liquids w Ionic liquids – New aspects for the future*, redakcja: Jun-icho Kadokawa (2013) rozdz. 18, s. 457–498.
[18] Yadav L.D.S., Rai A., Rai V.K., Awasthi C. Chiral ionic liquid-catalyzed Biginelli reaction: stereoselective synthesis of polyfunctionalized perhydropyrimidines, *Tetrahedron* 64 (2008), s. 1420–1429.
[19] Zheng X., Qian Y.B., Wang Y. 2-Pyrrolidinecarboxylic acid ionic liquid as a highly efficient organocatalyst for the asymmetric one-pot Mannich reaction, *Eur. J. Org. Chem*. (2010), s. 515–522.
[20] Yadav J., Abraham S., Reddy B. $InCl_3$-Catalysed Conjugate Addition of Indoles with Electron-Deficient Olefins, *Synthesis* 14 (2001), s. 2165–2169.
[21] Qu Y., Ke F., Zhou L., Li Z., Xiang H., Wu D., Zhou X. Synthesis of 3-indole derivatives by copper sulfonato Salen catalyzed three-component reactions in water, *Chem. Commun*. 47 (2011), s. 3912–3914.
[22] Rajesh U.C., Wang J., Prescott S., Tsuzuki T., Rawat D. RGO/ZnO Nanocomposite: An Efficient, Sustainable, Heterogeneous, Amphiphilic Catalyst for Synthesis of 3-Substituted Indoles in Water, ACS Sustainable *Chem. Eng*. 3 (2015), s. 9−18.
[23] He Y.-H., Cao J.-F., Li R., Xiang Y., Yang D-C., Guan Z. L-Proline-catalyzed multicomponent synthesis of 3-indole derivatives, *Tetrahedron* 71 (2015), s. 9299–9306.
[24] Chinna Rajesh U., Kholiya R., Thakur A., Rawat D. [TBA][Gly] ionic liquid promoted multi-component synthesis of 3-substituted indoles and indolyl-4H-chromenes, *Tetrahedron Letters* 56 (2015), s. 1790–1793.

Agata KOMOROWSKA, Paweł ADAMSKI, Marlena NADZIEJKO, Adam SARNECKI, Aleksander ALBRECHT, Dariusz MOSZYŃSKI

PROCES AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA MIESZANINĄ AMONIAKALNO-WODOROWĄ

NANOCRYSTALLINE IRON NITRIDING UNDER AMMONIA-HYDROGEN MIXTURE

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

Streszczenie. Wykonano symulację zmiany średniej wielkości nanokrystalitów żelaza oraz powstających azotków żelaza w czasie azotowania materiału nanokrystalicznego mieszaniną amoniakalno – wodorową. Porównano kilka modeli reakcji w układzie ciało stałe – płyn i stwierdzono, że najbliższy realnemu procesowi azotowania jest model reakcji w obszarze adsorpcyjnym, przy założeniu, że nanokrystality reagują w kolejności od największego do najmniejszego. Zbadano wpływ potencjału azotowego mieszaniny NH_3-H_2 na poziom nasycenia azotem trzech faz krystalicznych α-Fe, γ'-Fe_4N i ε-$Fe_{3-2}N$. Określono wpływ temperatury na poziom absorpcji azotu w badanym materiale.

Słowa kluczowe: nanokrystaliczne żelazo, azotowanie, potencjał azotowy, przemiana fazowa.
Keywords: nanocrystalline iron, nitriding, nitriding potential, phase transformation.

ZASTOSOWANIE AZOTKÓW ŻELAZA

Azotowanie żelaza jest powszechnie znaną operacją prowadzącą do polepszenia właściwości niemalże każdego rodzaju stali, począwszy od wysokogatunkowych stali narzędziowych po wytrzymałą stal maszynową. Cienka warstwa azotkowa pokrywająca w ostatnim kroku procesu technologicznego w pełni ukształtowany wyrób, znacząco wpływa na jego przyszłe zużycie. Zwłaszcza, jeśli jest narażony na ścieranie lub pracę w agresywnym korozyjnie środowisku wodnym. Najwyższą odporność na ścieranie wykazuje twarda, zwarta i nieporowata warstwa mieszaniny azotków żelaza ε-$Fe_{2-3}N$ oraz γ'-Fe_4N o grubości poniżej 25 μm [1].

Niektóre azotki żelaza, zwłaszcza $Fe_{16}N_2$, charakteryzują się wyjątkowo dobrymi właściwościami magnetycznymi [2, 3], co w połączeniu z ich niewielką reaktywnością i możliwością użycia w skali nano, umieszcza te materiały w spektrum zainteresowania medycyny. Dzięki funkcjonalizacji mogą zostać wykorzystane w badaniach in vitro: do separacji makromolekuł, do oczyszczania materiału białkowego, do aplikacji kwasów nukleinowych oraz sortowania komórek lub detekcji patogenów [4]. Możliwa jest również aplikacja nanocząstek magnetycznych in vivo, w szczególności do transferu kwasów nukleinowych i terapii genowej oraz do celowanej terapii onkologicznej. Przy wykorzystaniu zewnętrznego pola magnetycznego, nanocząstki azotków żelaza mogą pełnić funkcję nośników leków. Umieszczenie nanocząstek azotków żelaza, zwłaszcza $Fe_{16}N_2$, w zmiennym polu magnetycznym umożliwia wywołanie kontrolowanej hipertermii wewnątrz tkanek zmienionych chorobowo [4].

METODY AZOTOWANIA ŻELAZA

Azotowanie żelaza można przeprowadzać wieloma metodami, które są szczegółowo opisane w literaturze przedmiotu.

1. Azotowanie gazowe prowadzi się w podwyższonej temperaturze w atmosferze gazów zawierających atomy azotu. Podczas azotowania stali rozróżnia się azotowanie krótkookresowe, gdy czas tworzenia warstwy azotkowej wynosi do kilku godzin oraz długookresowe – kilkudniowe. Podczas azotowania długookresowego otrzymuje się ciągłą, szczelną warstwę zbudowaną z ε-$Fe_{2\text{-}3}N$ oraz umiejscowioną poniżej warstwę γ'-Fe_4N. Wydłużanie czasu azotowania prowadzi najczęściej do otrzymania porowatej, coraz grubszej warstwy ε-$Fe_{2\text{-}3}N$, która nie wpływa na dalsze polepszenie właściwości produktów stalowych [1].

2. Azotowanie w proszkach jest obecnie rzadko prowadzone. Przeprowadza się je najczęściej z zastosowaniem mieszanki o następujących proporcjach: 80% cyjamidu wapniowego CaC(CN), 15% węglanu sodu Na_2CO_3, 3% żelazomanganu oraz 2% węgliku krzemu SiC [1]. W zależności od rodzaju stali i od wymiarów azotowanego elementu, proces przeprowadza się w temperaturach od 500°C do 600°C. Wymiary obrabianego przedmiotu oraz gatunek użytej stali warunkują czas trwania procesu azotowania, który zazwyczaj mieści się w przedziale od trzydziestu minut do dziesięciu godzin.

3. Azotowanie plazmowe (jonizacyjne) jest najczęściej stosowane do przedmiotów stalowych, które mogą zostać umieszczone w atmosferze azotu, pod obniżonym ciśnieniem w retorcie, pełniącej funkcję anody. Obrabiany przedmiot jest katodą. Proces jest prowadzony w temperaturze 300–600°C w czasie 0,5–30 godzin. W trakcie wyładowania jarzeniowego gaz ulega dysocjacji, wzbudzeniu i jonizacji. Jony azotu zderzają się z powierzchnią przeznaczoną do azotowania. Ciepło wydzielone podczas zderzeń umożliwia dyfuzję azotu do wnętrza stali. Warstwy azotkowe otrzymywane tą metodą charakteryzują się wyjątkowo wysoką ciągliwością w porównaniu do warstw otrzymanych innymi metodami, dużą odpornością na ścieranie oraz wysoką wytrzymałością zmęczeniową [1, 5]. Metoda ta pozwala na ścisłe kontrolowanie składu warstwy azotkowej, jej wadą jest jednak relatywnie wysoki koszt urządzeń.

4. Azotowanie w złożach fluidalnych polega na umieszczeniu azotowanego materiału w sypkim, obojętnym materiale na przykład w piasku. Po podgrzaniu złoża do 450°C–650°C przepuszcza się przez nie gazowy amoniak, dzięki któremu na stali powstaje warstwa azotkowa. Zaletą metody jest jej szybkość oraz możliwość wyeliminowania z procesu produkcyjnego toksycznych cyjanków [1, 6].

Wybór metody azotowania

W pracy wykorzystano metodę azotowania gazowego. Rozważono poddanie nanokrystalicznego żelaza działaniu mieszaniny amoniakalno-wodorowej pod ciśnieniem atmosferycznym, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:

$$4Fe + (1-x)NH_3 \rightarrow Fe_4N_{1-x} + \frac{3}{2}(1-x)H_2$$

Wykorzystanie mieszaniny NH_3/H_2 zamiast czystego azotu jest uzasadnione ze względu na znaczące obniżenie entalpii reakcji tworzenia azotków żelaza według powyższej reakcji w porównaniu z entalpią tworzenia z żelaza i pierwiastkowego azotu [7].

Azotowanie żelaza mieszaniną amoniakalno-wodorową może być równoważnie rozpatrywane jako azotowanie azotem cząsteczkowym pod odpowiednim ciśnieniem, rozumianym jako ciśnienie cząstkowe azotu w stanie równowagowym reakcji:

$$NH_3 \rightleftarrows \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$$

W wykorzystywanej mieszaninie azotującej zawartość amoniaku i wodoru możne być dowolnie ustalona, w zależności od oczekiwanych produktów reakcji. Skład mieszaniny NH_3/H_2 wyraża się jako potencjał azotowy, który definiuje iloraz ciśnienia cząstkowego amoniaku do ciśnienia cząstkowego wodoru do potęgi 1,5; co wyraża poniższy wzór:

$$r_N := \frac{p_{NH_3}}{{p_{H_2}}^{\frac{3}{2}}}$$

gdzie: r_N – potencjał azotowy wyrażony w $Pa^{-0,5}$, p_{NH_3} – ciśnienie cząstkowe amoniaku, p_{H_2} – ciśnienie cząstkowe wodoru.

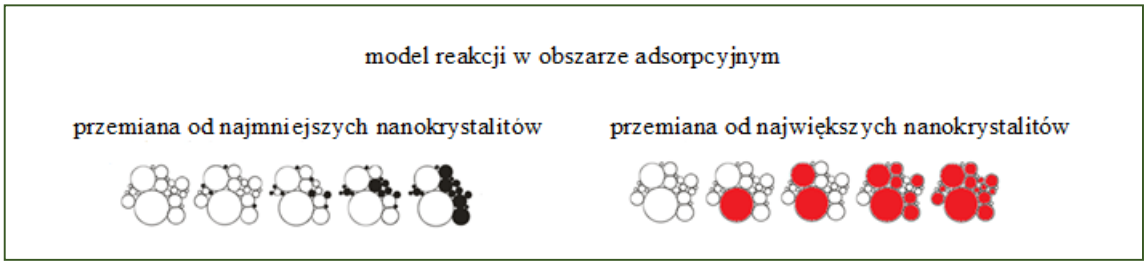
MODELE REAKCJI W UKŁADZIE GAZ–CIAŁO STAŁE

Azotowanie nanokrystalicznego żelaza za pomocą mieszaniny NH_3/H_2 odbywa się w układzie ciało stałe–gaz. Reakcje w tego typu układach charakteryzują się przeważnie dużą złożonością i zachodzą w kilku etapach, na które składa się: dyfuzja w strefie zewnętrznej, dyfuzja reagentów w porach cząstki, adsorpcja reagentów w porach cząstki stałej, reakcja właściwa, desorpcja gazowych produktów reakcji, dyfuzja gazowych produktów poza system porów oraz dyfuzja zewnętrzna produktów [8].

Istnieje wiele modeli opisujących postęp reakcji między gazem a ciałem stałym. Najbardziej znane są: model kurczącego się rdzenia *(Shrinking Core Model – SCM)* [9] oraz model pękającego rdzenia *(Crackling Core Model – CCM)* [10], które zakładają stopniowe tworzenie się produktu począwszy od zewnętrznej części stałego ziarna aż do jego rdzenia. Powyższe modele są właściwe dla materiałów gruboziarnistych, nie opisują jednak dostatecznie przemian reagentów nanokrystalicznych. W oparciu o badania prowadzone nad azotowaniem nanokrystalicznego żelaza opracowano model reakcji w obszarze adsorpcyjnym (*Adsorption Range Model – ARM)* [11,12], według którego procesy dyfuzyjne nie odgrywają większego znaczenia w czasie azotowania, ponieważ stosunek szybkości dyfuzji azotu do szybkości reakcji jest bardzo duży. Wobec tego uznaje się, że stężenie azotu w całym nanokrystalicie jest jednakowe i nanokrystality reagują od razu w całej objętości.

Powyższe modele wykorzystywane są do opisu kinetyki zjawisk zachodzących w czasie reakcji ciało stałe–gaz. W niniejszej pracy większość obserwacji prowadzona była w warunkach ustalonych. W takim przypadku ważne są zależności termodynamiczne opisujące zjawiska w stanie równowagi termodynamicznej lub w stanie stacjonarnym. W przypadku modelu w obszarze adsorpyjnym analiza zjawisk kinetycznych zachodzących w czasie azotowania wkazuje, że nanokrystality reagują w kolejności od najmniejszego do największego (rys. 1). W przypadku długookresowych metod azotowania na końcowy skład materiału wpływ ma nie tyle czas azotowania, co wartość potencjału azotowego oddziałującej na materiał mieszaniny gazowej. W takich warunkach zaobserowano, że przy wzrastającej

wartości potencjału azotowego najpierw przemianie ulegają nanokrystality o największych rozmiarach. Aby możliwe było przereagowanie krystalitów o najmniejszych rozmiarach wymagany jest najwyższy potencjał azotowy mieszaniny gazowej [13].



Rys. 1. Powstawanie związku γ'-Fe_4N z nanokrystalitów żelaza α-Fe według modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym zachodząca w kolejności od najmniejszego do największego oraz od największego do najmniejszego nanokrystalitu [11, 12, 13]

SYMULACJA PROCESU AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Numerycznie wygenerowano próby badawcze, na których oparto symulacje zmian średniej wielkości nanokrystalitów zachodzące w czasie reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza mieszaniną amoniakalno – wodorową. Założono logarytmiczno–normalny statystyczny rozkład wielkości nanokrystalitów. Zmieniając średnią oraz wartość odchylenia standardowego dopasowywano generowaną próbę tak, aby jak najlepiej reprezentowała rzeczywisty materiał nanokrystaliczny. Funkcja gęstości prawdopodobieństwa dla logarytmu naturalnego zmiennej x jest określona wzorem (*1).

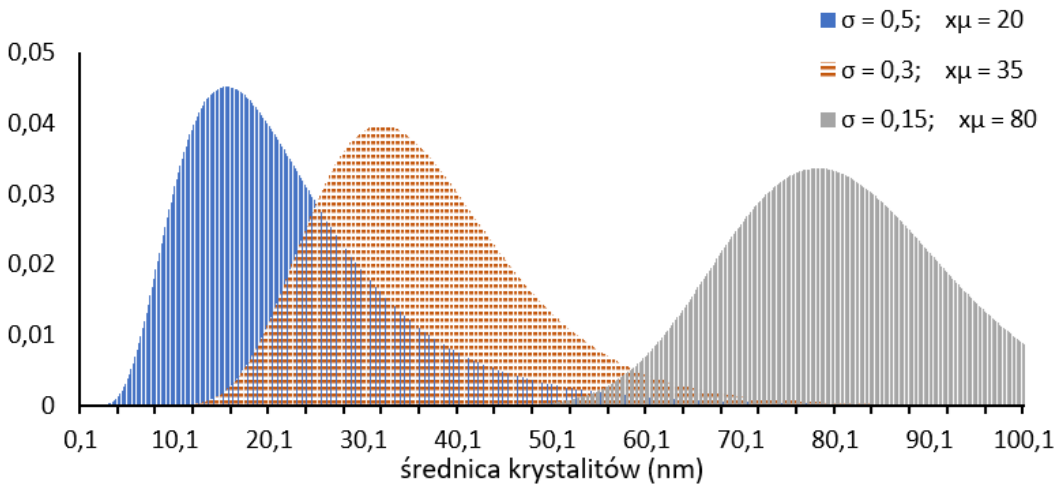
$$y = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(lnx-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad (*1)$$

gdzie: x – wielkość zmiennej losowej; w tej pracy: średnica ziarna, σ – odchylenie standardowe zmiennej ln(x), μ – średnia zmiennej ln(x).

Funkcja gęstości prawdopodobieństwa rozkładu logarytmiczno-normalnego jest krzywą z asymetrią prawostronną, której wielkość zależy od wartości oczekiwanej oraz wariancji logarytmu zmiennej. Wynika stąd, że wartość oczekiwana (E), dominanta (D) oraz mediana (M) badanej próbki nie pokrywają się i są wyrażone poprzez wzory (*2).

$$E = e^{\mu+\frac{1}{2}\sigma^2}, \qquad M = e^{\mu}, \qquad D = e^{\mu-\sigma^2} \qquad (*2)$$

W rozważaniach na temat struktury nanokrystalicznych azotków oparto się na znajomości średniej wielkości krystalitów, a nie na medianie, wobec czego dla uproszczenia obliczeń w wygenerowanych rozkładach przyjęto małe odchylenia standardowe. Pozwoliło to na traktowanie trzech wspomnianych wyżej parametrów jako tożsamych bez straty ogólności. Rysunek 2 przedstawia przykładowe rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla wygenerowanych prób różniących się średnimi wielkościami nanokrystalitów oraz odchyleniami standardowymi od średnich wielkości.



Rys. 2. Przykładowe funkcje gęstości prawdopodobieństwa występowania krystalitów o określonej średnicy, wygenerowane według rozkładu logarytmiczno-normalnego, różniące się średnią wielkością nanokrystalitów oraz odchyleniem standardowymi

Wykonano symulację procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza zakładając jej przebieg zgodny z modelem reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Celem przeprowadzonych obliczeń było znalezienie uzasadnienia do wcześniejszych obserwacji doświadczalnych w układzie nanokrystaliczne żelazo–azot, gdzie sugerowana w literaturze [13] sekwencja przemian nanokrystalitów zachodzi w kolejności od największego do najmniejszego krystalitu.

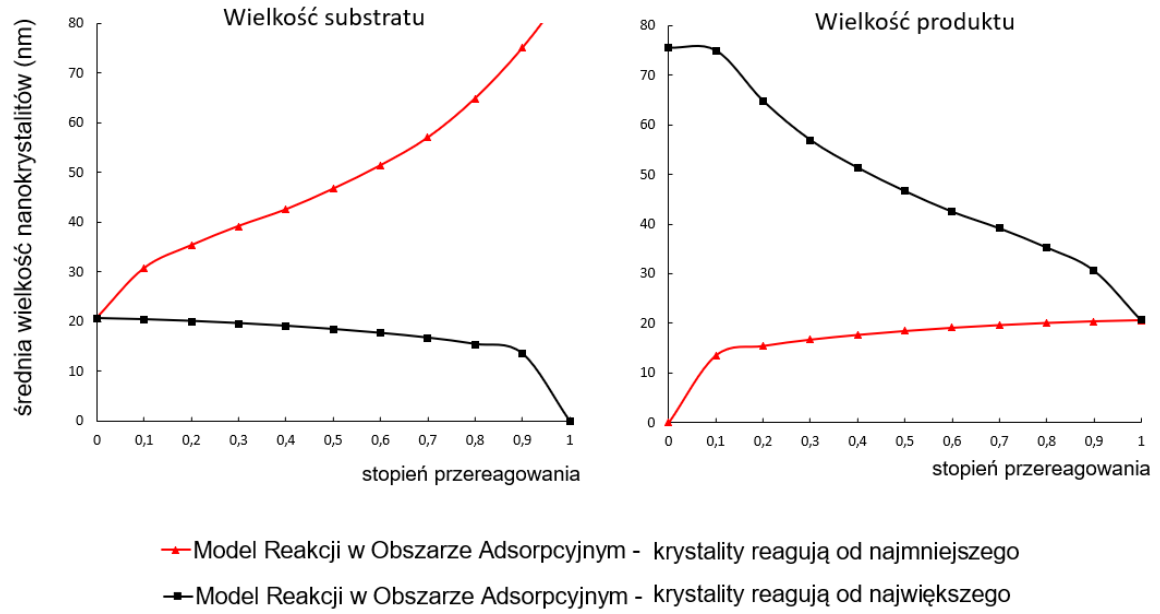
Symulację oparto na wygenerowanych próbach badawczych o rozkładach wielkości zgodnych z rozkładem logarytmiczno–normalnym. Próby badawcze, czyli zestawy kilku lub kilkudziesięciu tysięcy liczb określających wielkości nanokrystalitów o założonej średniej oraz odchyleniu standardowym, przygotowano do modelowania poprzez uporządkowanie wielkości i ich segregację w klasy abstrakcji o określonej szerokości przedziału abstrakcji. Pracowano na przedziałach klasowych o szerokości 1 nm lub 5 nm.

Założono, że ziarna nanokrystalicznego żelaza są kulami o wygenerowanej wielkości średnicy. Obliczono ich masy, przyjmując gęstość żelaza równą 8 g/cm^3. Dzięki znajomości masy żelaza, dla poszczególnych stanów stacjonarnych procesu azotowania, wyliczono masy powstających azotków żelaza oraz masy nieprzereagowanego żelaza. Wyliczenia dotyczyły stopni przereagowania o wartościach sukcesywnie wzrastających o 0,1 w przedziale od zera do jednego.

Na rysunku 3 przedstawiono funkcje zmian wielkości nanokrystalitów substratu i produktu reakcji dla próby badawczej o logarytmiczno-normalnym rozkładzie wielkości średnic opisanym przez parametry σ = 0,5 i μ = 20 nm. Założono, że w procesie azotowania potencjał azotowy mieszaniny gazowej będzie zwiększał się od wartości charakterystycznych dla zawartości amoniaku zmieniającej się od 0% obj. do 100% obj. Wyniki przeprowadzonych symulacji znacznie różniły się dla danego modelu reakcji w układzie ciało stałe–gaz w zależności od przyjętego kierunku przemiany. Średnia wielkość powstającego produktu była funkcją rosnącą w stopniu przereagowania dla modelu ARM przy założonym kierunku przemiany od najmniejszego do największego nanokrystalitu oraz funkcją malejącą dla przeciwnego biegu przemian.

Zdecydowanie różniły się także funkcje opisujące średnie wielkości nieprzereagowanego substratu. Dla pierwszego modelu otrzymano funkcję malejącą, a dla drugiego rosnącą.

Porównano wyniki symulacji z danymi empirycznymi przedstawionymi w literaturze [13] co pozwoliło na jednoznaczne odrzucenie hipotezy mówiącej o tym, że nanokrystality reagują począwszy od najmniejszego do największego. W rzeczywistych warunkach zarówno średnia wielkość nanokrystalitów nieprzereagowanego substratu jak i powstającego produktu wykazywały tendencję malejącą w stopniu przereagowania. Przebiegi zmienności funkcji wielkości nanokrystalitów wymodelowane i empiryczne wykazywały dużą zgodność dla prób o zbliżonych średnich początkowych. Utrudnieniem w dopasowaniu był brak informacji na temat odchyleń od średniej w przypadku danych doświadczalnych, a jedynie znajomość średniej wielkości nanokrystalitów.

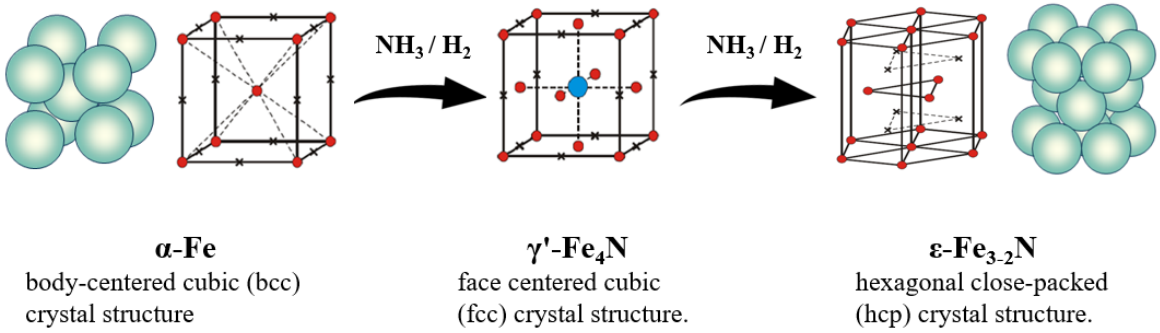


Rys. 3. Symulacje zmian średniej wielkości krystalitów żelaza (a) i azotków żelaza (b) dla próbki według rozkładu logarytmiczno-normalnego o odchyleniu standardowym 0,5 i medianie 20 nm, wykonane dla modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym, gdy przemiana zachodzi począwszy od najmniejszych krystalitów oraz gdy przemiana zachodzi począwszy od największych krystalitów

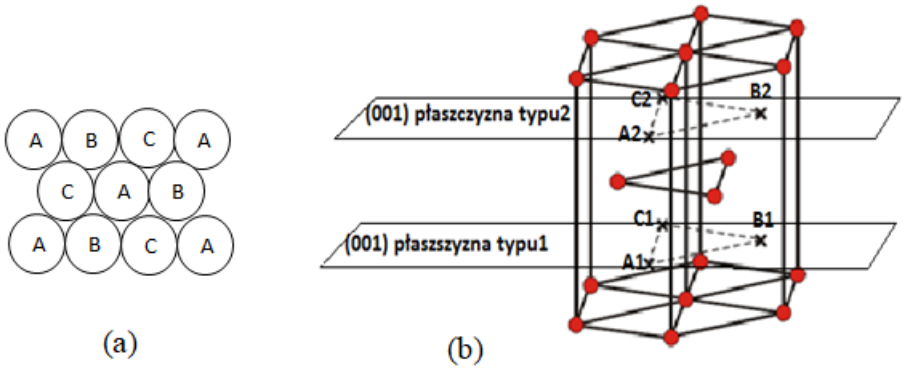
WPŁYW POTENCJAŁU AZOTOWEGO I TEMPERATURY NA PRODUKTY AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Możliwe jest otrzymanie różnych faz azotkowych w zależności od stopnia nasycenia żelaza azotem [14,15]. Azotowanie rozpoczyna się od czystego żelaza alfa, którego komórka elementarna ma strukturę regularną przestrzennie centrowaną (bcc - body centered cubic). W czasie procesu azotowania azot rozpuszcza się w żelazie, tworząc roztwór międzywęzłowy. Atomy azotu losowo zajmują pozycje międzywęzłowe. Roztwór azotu w α-Fe nie przekracza 0,4% at.

Jeśli stężenie azotu w żelazie przekroczy 18,8% at. powstaje związek stechiometryczny γ'-Fe_4N, co wiąże się ze zmianą sieci krystalicznej żelaza z układu regularnego wewnętrznie centrowanego w postać regularną płasko centrowaną (fcc – face centered cubic) (rys. 4).



Rys. 4. Zmiana struktury komórki elementarnej żelaza i jego azotków wraz ze wzrastającą zawartością amoniaku w mieszaninie amoniakalno-wodorowej podczas procesu azotowania



Rys. 5. Faza ε-$Fe_{3-2}N$ (a) Na płaszczyźnie (001) atomy N mogą być w trzech różnych położeniach: A,B,C. (b) Podsieć atomów N tworzą dwie bazowe płaszczyzny typu 1 i 2, mające razem 6 różnego rodzaju krawędzi (wyznaczonych przez A1, B1, C1, A2, B2, C2), które formują graniastosłup trójkątny

Azotowanie fazy γ'-Fe_4N prowadzi do dalszej absorpcji azotu, jednak w odróżnieniu od fazy α-Fe, atomy azotu zajmują pozycje na ścianach w komórce typu fcc, a nie przestrzenie międzywęzłowe na krawędziach. W fazie Fe_4N jedynie 25% ścian komórki elementarnej jest dostępne dla atomów azotu. Dalsze zwiększanie zawartości amoniaku w mieszaninie azotującej powoduje kolejną przemianę komórki elementarnej azotku. Powstaje faza ε-$Fe_{3-2}N$, w której układ atomów żelaza reprezentuje prosta komórka heksagonalna (typ hcp – hexagonal close packed). Przenika ją podsieć atomów azotu złożona z dwóch równoległych płaszczyzn zawierających 6 krawędzi tworzących graniastosłup prosty trójkątny, w wierzchołkach którego znajdują się atomy azotu (rys. 5) [16].

Wyznaczono izotermy absorpcji azotu dla α-Fe oraz dla związków: γ'-Fe_4N oraz ε-$Fe_{3-2}N$. Dla α-Fe izoterma adsorpcji azotu jest opisana wzorem (*3).

$$\frac{y_{N,\alpha}}{1-y_{N,\alpha}} = \frac{r_N}{r^0_{N,\alpha}}, \qquad (*3)$$

gdzie: $y_{N,\alpha}$ – stosunek luk międzywęzłowych zajętych przez atomy azotu do ilości wszystkich luk międzywęzłowych, r_N – potencjał azotowy, $r_{N,\alpha}{}^0$ – potencjał azotowy w stanie równowagi z Fe.

W zakresie temperatur 300°C < T < 590°C otrzymano funkcję, pozwalającą wyliczyć potencjał azotowy w stanie równowagi z żelazem:

$$\ln(r_{N,\alpha}^{0}) = -11{,}56 + \frac{9096}{T} \qquad (*4)$$

gdzie: *T* – temperatura w Kelwinach.

Po rekrystalizacji sieci krystalicznej fazy α-Fe w fazę γ'-Fe_4N, zmianie ulega izoterma absorpcji azotu [16] i przyjmuje postać:

$$\frac{4y_{N,\gamma'}}{1-4y_{N,\gamma'}} = \frac{r_N}{r_{N,\gamma'}^{0}} \qquad (*5)$$

gdzie: $y_{N,\gamma'}$ – stosunek luk zajętych przez atomy azotu do ilości wszystkich dostępnych, r_N – potencjał azotowy, $r_{N,\gamma'}$ ^{0}– potencjał azotowy w stanie równowagi z γ'-Fe_4N.

Kooi ze współpracownikami [16] wykazał, że:

$$\ln(r_{N,\gamma'}^{0}) = -9{,}47 - \frac{1{,}21*10^{3}}{T} \qquad (*6)$$

Zależność opisująca absorpcję azotu po kolejnej rekrystalizacji sieci i utworzeniu fazy ε-$Fe_{3-2}N$ jest bardziej skomplikowana [16] i opisuje ją wzór:

$$\ln\left(\frac{r_N}{r_{N,\varepsilon}^{0}}\right) = \begin{cases} -3{,}84 - 30{,}76y_{N,\varepsilon} + 82{,}87y_{N,\varepsilon}^{2}, & gdy \;\; 0{,}26 < y_{N,\varepsilon} < 0{,}37 \\ -8{,}61 + 5{,}03y_{N,\varepsilon} + 15{,}60y_{N,\varepsilon}^{2}, & gdy \;\; 0{,}16 < y_{N,\varepsilon} < 0{,}26 \end{cases} \qquad (*7)$$

gdzie: $y_{N,\varepsilon}$ – stosunek luk zajętych przez atomy azotu do ilości wszystkich dostępnych, r_N – potencjał azotowy, $r_{N,\varepsilon}$ ^{0}– potencjał azotowy w stanie równowagi z ε-$Fe_{32}N$.

Potencjał azotowy w stanie równowagi oblicza się ze wzoru:

$$\ln(r_{N,\varepsilon}^{0}) = -4{,}92 - \frac{3{,}59*10^{3}}{T} \qquad (*8)$$

Przedstawione powyżej równania określają zależność potencjału azotowego od stopnia zajętości przestrzeni międzywęzłowych dostępnych dla atomów azotu w sieci krystalicznej analizowanych faz krystalicznych. Na ich podstawie możliwe jest wyznaczenie wartości potencjału azotowego niezbędnego do osiągnięcia zamierzonego stopnia zaazotowania żelaza.

Dla temperatur 400°C, 450°C i 500°C wyliczono potencjały azotowe w stanie równowagi każdej fazy z mieszaniną azotującą (tabela 1). Przekształcono przytoczone wyżej wzory, tak aby możliwe było wykreślenie izoterm absorpcji azotu faz α-Fe i γ'-Fe_4N, otrzymując zależności (*9).

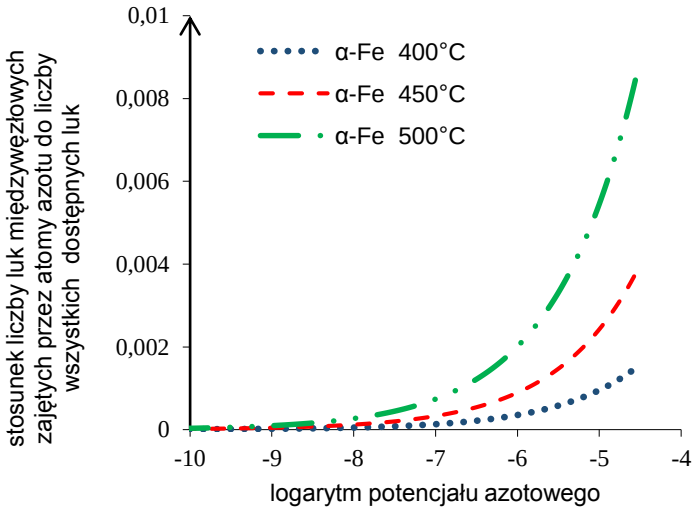
$$y_{N,\alpha} = \frac{r_N}{r_{N,\alpha}^{o} + r_N} \qquad y_{N,\gamma'} = \frac{r_N}{4r_{N,\gamma'}^{o} + 4r_N} \qquad (*9)$$

Z zależności (*7), która określa zależność potencjału azotowego od stopnia zajętości przestrzeni międzywęzłowych dostępnych dla atomów azotu w sieci krystalicznej fazy ε - $Fe_{3-2}N$, wyznaczono funkcję odwrotną. Otrzymano izotermę absorpcji azotu w zależności od potencjału azotowego dla fazy ε-$Fe_{3-2}N$.

Tabela 1. Potencjały azotowe w stanach równowagi z α-Fe, γ'-Fe_4N i ε-$Fe_{3-2}N$

Temperatura	400°C	450°C	500°C
T = Temperatura (K)	673	723	773
$\ln(r^0_{N,\alpha}) = -11{,}56 + \frac{9096}{T}$	1,9556	1,0209	0,2071
$r^0_{N,\alpha}$	7,0682	2,7757	1,2302
$\ln(r^0_{N,\gamma'}) = -9{,}47 - \frac{1{,}21 \cdot 10^3}{T}$	-11,2679	-11,1436	-11,0353
$r^0_{N,\gamma'}$	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$	$1{,}61 \cdot 10^{-5}$
$\ln(r^0_{N,\varepsilon}) = -4{,}92 + \frac{3{,}59 \cdot 10^3}{T}$	0,4143	0,0454	-0,2758
$r^0_{N,\varepsilon}$	1,5133	1,0465	0,7590

Na rysunku 6 zaprezentowano izotermy absorpcji azotu w fazie α-Fe uzależnione od potencjału azotowego mieszaniny azotującej dla trzech temperatur: 400°C, 450°C i 500°C.

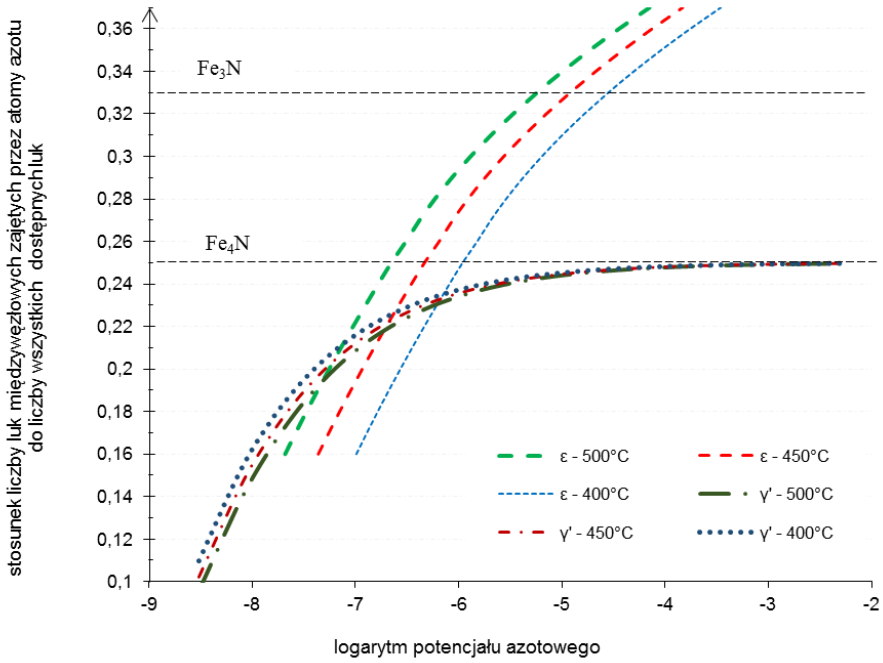


Rys. 6. Wykres zależności stosunku obsadzenia luk międzywęzłowych zajętych przez atomy azotu do całkowitej liczby tych luk w fazie krystalicznej w zależności od potencjału azotowego dla fazy α-Fe

W temperaturze 500°C możliwe jest zaabsorbowanie największej ilości azotu, natomiast w temperaturze 400°C najmniejszej. Wszystkie trzy funkcje przedstawione na wykresie charakteryzuje zbliżona monotoniczność i wypukłość. Im wyższy potencjał azotowy użytej mieszaniny amoniakalno – wodorowej, tym wyższa absorpcja azotu w ustalonej temperaturze. Zmiany w stopniu zaazotowania rzędu kilku tysięcznych, są zauważalne dopiero gdy logarytm potencjału azotowego mieszaniny przewyższa wartość –8. Po osiągnięciu wartości logarytmu potencjału azotowego -4,5 absorpcja azotu w temperaturze 500°C jest prawie dziewięciokrotnie wyższa od absorpcji azotu w temperaturze 400°C i ponad dwa razy wyższa niż w temperaturze 450°C.

Izotermy absorpcji azotu dla faz krystalicznych γ'-Fe_4N i ε-$Fe_{3-2}N$ uzależnione od potencjału azotowego mieszaniny azotującej dla trzech temperatur: 400°C, 450°C i 500°C przedstawiono na rysunku 7. Wszystkie prezentowane funkcje są rosnące, jak to miało miejsce w przypadku fazy alfa. Warto zauważyć, że wartość absorpcji azotu dla fazy gamma prim jest niższa dla

wyższych temperatur przy tym samym potencjale azotowym, podczas gdy absorpcja azotu w fazie ε-$Fe_{3-2}N$, podobnie jak dla fazy alfa, wykazuje dodatnią korelację wartości temperatury ze stopniem zaazotowania próbki. Widoczna jest zmiana wypukłości funkcji absorpcji azotu dla obu faz γ'-Fe_4N i ε-$Fe_{3-2}N$ względem wypukłości izotermy absorpcji azotu dla fazy alfa. Dla faz prezentowanych na rysunku 7 izotermy są funkcjami wklęsłymi, podczas gdy dla fazy alfa były to funkcje wypukłe.



Rys. 7. Wykres zależności stosunku obsadzenia luk międzywęzłowych zajętych przez atomy azotu do całkowitej liczby tych luk w fazie krystalicznej w zależności od potencjału azotowego dla fazy γ'-Fe_4N

Dla fazy γ'-Fe_4N obserwuje się asymptotyczne dążenie zapełnienia luk międzywęzłowych azotem w próbce do wartości 0,25, która odpowiada stosunkowi liczby atomów azotu do liczby atomów żelaza w stechiometrycznym związku Fe_4N. Stężenie azotu w żelazie zbliżone do wyżej wymienionej wartości jest osiągane gdy logarytm potencjału azotowego przekracza wartość –4. Wyższe stężenia azotu w fazie γ'-Fe_4N nie są osiągane, bowiem w rzeczywistości wcześniej zachodzi rekrystalizacja azotków żelaza do fazy epsilon. Teoretyczny zakres istnienia fazy ε-$Fe_{3-2}N$ mieści się w przypadku azotowania w temperaturze 500°C w przedziale wartości logarytmu potencjału azotowego od –7,68 do –4,15. Dla azotowania w temperaturze 450°C przesuwa się w stronę wyższych wartości potencjału azotowego. Podczas azotowania w temperaturze 400°C fazę ε-$Fe_{3-2}N$ można otrzymać, gdy logarytm potencjału azotowego należy do przedziału od –6,99 do –3,46. W teoretycznym zakresie istnienia fazy epsilon możliwe jest otrzymanie próbki o stosunku molowym żelaza do azotu zgodnym ze stechiometrycznymi związkami Fe_4N oraz Fe_3N, co obrazują na wykresie punkty przecięcia izoterm z poziomymi liniami przerywanymi.

WNIOSKI

Symulacja zmiany średniej wielkości nanokrystalitów żelaza i jego azotków w czasie azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz jej porównanie z danymi empirycznymi wykazały, że podczas azotowania nanokrystality żelaza reagują zgodnie z modelem rekcji w obszarze adsorpcyjnym począwszy od największego do najmniejszego.

Analiza wpływu temperatury i potencjału azotowego na proces azotowania wykazała, że w wybranych do badań temperaturach, stopień zaazotowania żelaza jest funkcją rosnącą potencjału azotowego. W przypadku faz α-Fe oraz ε-$Fe_{3-2}N$, wraz z rosnącą temperaturą rośnie poziom zaazotowania osiągany przy identycznych wartościach potencjału azotowego. Dla fazy γ'-Fe_4N, przy tym samym potencjale azotowym mieszaniny azotującej, im wyższa temperatura procesu, tym niższa absorpcja azotu.

LITERATURA

[1] Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D. *Obróbka powierzchni materiałów inżynieryjskich*, Open Access Library, tom 5 (2011) 62–67.

[2] Yanfeng Jiang, Md Al Mehedi, Engang Fu, Yongqiang Wang, Lawrence Allard F., Jian-Ping Wang Synthesis of Fe16N2 compound Free-Standing Foils with 20 MGOe Magnetic Energy Product by Nitrogen Ion-Implantation, *Scientific Reports* 6 (2016) 2543–2550.

[3] Yamashita S., Masubuchi Y., Nakazawa Y., Okayama T., Tsuchiya M., Kikkawa S. Crystal structure and magnetic properties of "α-$Fe_{16}N_2$" containing residual α-Fe prepared by low-temperature ammonia nitridation, *Journal of Solid State Chemistry* tom 194 (2012) 76–79.

[4] Corchero J., Villaverde A. Biomedical applications of distally controlled magnetic nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, (2009) 468–476.

[5] Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Hajduczek E., Polok-Rubiniec M., Przybył M., Adamaszek K. Evaluation of selected steel thermochemical treatment technology using foresight methods, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 46/2 (2011) 115–146.

[6] Aliev A.A., Ampilogov A.Y., Aliev A.A. Carburizing and nitrocarburizing of automotive part in a fluidized bed, *Metal Science and Heat Treatment* 51/3–4 (2009) 181–183.

[7] Mittemeijer E., Somers M. 1997. Termodynamics, kinetics and process control of nitriding, *Surface Engineering* tom 13 (1997) 483–497.

[8] Burghardt A., Bartelmus G. *Inżynieria reaktorów chemicznych*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN (2001).

[9] Yagi S., Kunii D. *Studies on combustion of carbon particles inflames and fluidized beds*, Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York 231 (1955).

[10] Park J.Y., Levenspiel O. The Cracling Core Model for the Reaction of Solid Particles, *Chemical Engineering Science* tom 30 (1975) 1207–1214.

[11] Arabczyk W., Wróbel R. Utilisation of XRD for Determination of the Size Distribution of nanocrystalline Iron Materials, *Solid State Phenomena* (2003) 235–238.

[12] Arabczyk W., Wróbel R. Study of Kinetics of Nitriding of Nanocrystalline Iron using TG and XRD Methods, *Solid State Phenomena* tom 94 (2003) 185–188.

[13] Moszyński D., Moszyńska I., Arabczyk W. The transformation of –Fe into –Fe_4N in nanocrystalline Fe–N system: Influence of Gibbs–Thomson effect, *Applied Physics Letters* tom 103, nr 253108, (2013).

[14] Wróbel R. Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza; Praca doktorska, Szczecin: Politechnika Szczecińska, (2004).

[15] Pelka R. Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO, Fe_xN; Praca doktorska, Szczecin: Zachodniopomorski Uniwesytet Technologiczny w Szczecinie, (2009).

[16] Kooi B.J., Somers M.A., Mittemeijer E.J. Termodynamics and Long-Range Order of Interstitials in Hexagonal Close-Packed Lattice, *Metallurgical and Materials Transactions* 25A (1994) 2796–2814.

Krzysztof KOWALSKI, Elżbieta GABRUŚ, Dorota DOWNAROWICZ

ZASTOSOWANIE UPROSZCZONYCH MODELI MATEMATYCZNYCH DO OPISU DYNAMIKI ADSORPCJI TETRACHLOROMETANU W KOLUMNIE ZE ZŁOŻEM WĘGLA AKTYWNEGO

APPLICATION OF SIMPLIFIED MATHEMATICAL MODELS TO DESCRIBE THE DYNAMICS OF ADSORPTION ON A FIXED BED COLUMN

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

Streszczenie. W pracy przedstawiono możliwości zastosowania uproszczonych modeli dynamiki adsorpcji do przewidywania krzywych przebicia tetrachlaorometanu na nieruchomym złożu węgla aktywnego Sorbonorit 4. Przydatność modeli analizowano w pełnym zakresie ktzywych przebicia aż do pełnego nasycenia złoża. Badania eksperymentalne prowadzono dla wartości stężenia początkowego tetrachlorometanu w powietrzu w zakresie 28–42 g/m^3. Temperatura prowadzenia procesu wynosiła 293–296K.

Słowa kluczowe: adsorpcja gazowa, tetrachlorometan, węgiel aktywny, Sorbonorit 4, krzywa przebicia.
Keywords: gas adsorption, carbon tetrachloride, activated carbon, Sorbonorit 4, breakthrough curve.

WPROWADZENIE

Lotne związki organiczne (LZO) są grupą związków, których cechą szczególną jest wysoka prężność par wynosząca ponad 0,01 kPa w temperaturze 293,15 K [1, 2]. Związki te mogą być przenoszone na znaczne odległości w krótkim czasie, co stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Wśród nich wyróżnić można grupę halogenoalkanów, czyli pochodnych węglowodorów, w których jeden lub więcej atomów wodoru zastępowany jest atomem halogenku, m.in. chloru, fluoru czy bromu [3]. Ich otrzymywanie laboratoryjne polega na reakcjach addycji halogenów do alkenów, addycji halogenowodorów do alkenów, wymiany grupy hydroksylowej w alkoholach oraz halogenowania węglowodorów. Wykorzystywane są one przede wszystkim jako rozpuszczalniki, jak również jako środki gaśnicze, opóźniacze spalenia i środki chłodnicze [4].

Szczególną uwagę należy poświęcić jednemu z przedstawicieli halogenowodorów, którym jest tetrachlorometan. Związek ten, w temperaturze pokojowej, jest niepalnym, bezbarwnym gazem o słodkim zapachu [5]. Działa on toksycznie na organizm człowieka powodując reakcje alergiczne, przy długotrwałym narażeniu może powodować uszkodzenia wątroby, a także jest

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

podejrzewany o działanie kancerogenne. Tetrachlorometan negatywnie oddziałuje na środowisko wodne i atmosferę, a jego obecność w powietrzu wskazywana jest jako jedna z możliwych przyczyn powstawania dziury ozonowej [6]. Substancja ta przez lata była szeroko wykorzystywana jako tani rozpuszczalnik tłuszczów, żywic, olejów i farb, a także jako środek do czyszczenia na sucho oraz tępienia owadów. Od 1 stycznia 1996 roku, w myśl Protokołu Montrealskiego, stosowanie tetrachlorometanu jest prawnie ograniczone do potrzeb laboratoryjnych oraz szczególnych potrzeb przemysłowych i ściśle monitorowane [7]. Zgodnie z ustawą z 2 marca 2001 roku należy redukować produkcję oraz zużycie tego związku [8]. Pomimo tych ograniczeń, tetrachlorometan jest ona nadal wykorzystywana m.in. do wytwarzania gazów wytłaczających, produkcji chlorofluorowęglowodorów i niektórych syntez organicznych [9].

W literaturze można wyróżnić dwie grupy metod oczyszczania powietrza ze względu na możliwość odzysku zanieczyszczeń - metody destrukcyjne oraz regeneracyjne. W przypadku metod destrukcyjnych (spalanie, metody biologiczne i katalityczne) dokonuje się konwersji zanieczyszczeń do dwutlenek węgla, wody i innych substancji w zależności od składu chemicznego zanieczyszczenia. Produkty reakcji charakteryzują się mniejszą uciążliwością dla środowiska. Destrukcję zanieczyszczeń prowadzi się wówczas, gdy odzysk związków jest nieekonomiczny lub należą one do grupy substancji szczególnie niebezpiecznych [10].
W przypadku, gdy uzasadnione jest odzyskiwanie zanieczyszczeń, można zastosować metody regeneracyjne (kondensacja, metody filtracyjne, absorpcja, adsorpcja), które umożliwiają odseparowanie zanieczyszczeń z gazu bez przemiany chemicznej i pozwalają na ich ponowne wykorzystanie.

Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych procesów separacji par rozpuszczalników z fazy gazowej jest adsorpcja. W procesie tym, cząsteczki adsorbatu gromadzą się na powierzchni adsorbentu pod wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych. Adsorpcję można podzielić na adsorpcję fizyczną, gdy oddziaływania te są siłami van der Waalsa oraz chemiczną, jeżeli w procesie adsorpcji na powierzchni adsorbentu powstaje nowy związek chemiczny. Adsorpcja fizyczna charakteryzuje się wydzielaniem ciepła adsorpcji o wartościach nieprzekraczających kilkudziesięciu kJ/mol oraz łatwą do przeprowadzenia desorpcją. W przypadku adsorpcji chemicznej desorpcja jest znacznie utrudniona, a ciepło adsorpcji ma wartości odpowiadające ciepłu reakcji chemicznej – kilkaset kJ/mol [11–13].

Proces adsorpcji prowadzi się zwykle w kolumnach z nieruchomym złożem. W przemyśle największe znaczenie mają adsorbenty porowate o dużej powierzchni właściwej, takie jak węgle aktywne, silikażele i zeolity [14].

W tabeli 1 porównano parametry decydujące o wyborze metody oczyszczania gazu z par zanieczyszczeń.

Tabela 1. Parametry operacyjne wybranych metod oczyszczania powietrza z par LZO [10]

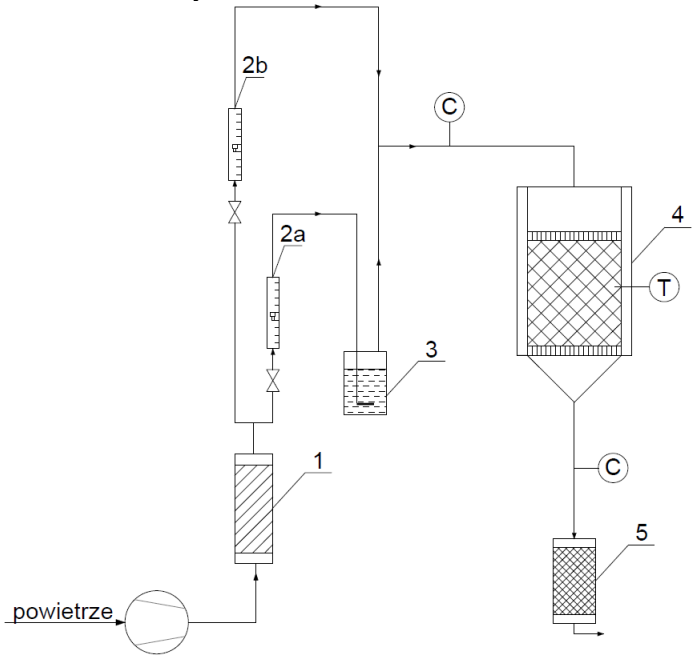
Metoda	Stężenie zanieczyszczenia	Wielkość strumienia	Stopień konwersji
Spalanie	<4500 ppm	3500–85000 m^3/h	95-99%
Metody biologiczne	<1000 ppm	1500–170 000 m^3/h	60-90%
Absorpcja	>200 ppm	1700–170 000	>90%
Kondensacja	>1000 ppm	<5000	>90%
Adsorpcja	100–5000 ppm	Bez limitu	95-99%

Projektowanie instalacji adsorpcyjnych wymaga m.in. znajomości krzywej przebicia, która jest obrazem pracy złoża adsorbentu. W związku z powyższym przeprowadzono badania eksperymentalne oraz podjęto próbę modelowania krzywych przebicia tetrachlorometanu na węglu aktywnym SORBONORIT® 4.

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Aparatura i metodyka pomiarów

Proces prowadzono w jednokolumnowej instalacji adsorpcyjnej z nieruchomym złożem, której schemat przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schematyczny diagram aparatury doświadczalnej: 1 – osuszacz; 2a, 2b – rotametr; 3 – płuczka; 4 – kolumna adsorpcyjna; 5 – kolumna zabezpieczająca; T – czujnik PT100; C – punkt poboru próbki

Jako adsorbent stosowano węgiel aktywny SORBONORIT® 4 firmy Cabot Corporation. Charakterystykę adsorbentu wraz z parametrami procesowymi przedstawiono w tab. 2.

Do instalacji doprowadzano strumień osuszonego powietrza, który dzielono na dwa strumienie o różnych, ale kontrolowanych wielkościach. Pierwszy z nich o niższej wartości natężenia przepływu przepuszczano przez płuczkę, gdzie całkowicie nasycał się parami tetrachlorometanu. Przed wlotem do kolumny strumienie łączono za pomocą trójnika. Wytworzona w ten sposób mieszanina parowo-powietrzna kierowana była do kolumny adsorpcyjnej ze złożem węgla aktywnego, gdzie adsorbowany był tetrachlorometan. Pomiaru jego dokonywano okresowo na wlocie i wylocie z kolumny. Strumień powietrza po adsorpcji doprowadzano następnie do kolumny zabezpieczającej wypełnionej węglem aktywnym. Badania prowadzono do uzyskania stężenia tetrachlorometanu w gazie na wylocie z kolumny ok. 95%, czyli do tzw. momentu nasycenia złoża. Do oznaczania stężenia tetrachlorometanu używano chromatografu gazowego GC07 (firma LABIO, Czechy). Temperaturę złoża adsorbentu mierzono w

sposób ciągły za pomocą czujników temperaturowych. Do rejestracji temperatur zastosowano oprogramowanie SMARTREADER.

Tabela 2. Parametry procesowe oraz charakterystyka złoża

	Parametr	Wartość
Parametry złoża węgla aktywnego	wysokość złoża (H)	0,27 m
	średnica złoża (D)	0,055 m
	gęstość usypowa (ρ_b)	401,5 kg/m^3
	masa adsorbentu (m)	260,2 g
	porowatość złoża (ε_b)	0,3 m^3/m^3
Parametry adsorpcji	prędkość pozorna gazu (v)	0,146–0,159 m/s
	stężenie tetrachlorometanu	28–42 g/m^3

Wprowadzenie do złoża strumienia zanieczyszczonego gazu wytwarza tzw. falę stężeniową, przesuwającą się wzdłuż złoża ze stałą szybkością. Część złoża znajdująca się najbliżej wlotu gazu adsorbuje zanieczyszczenie w największym stopniu, aż do osiągnięcia pełnego nasycenia. Następnie proces adsorpcji przenosi się do głębszych warstw złoża. Stężenie zanieczyszczenia w gazie na wylocie z kolumny stopniowo wzrasta. W chwili, gdy osiągnie wartość 5% stężenia gazu wprowadzanego do adsorbera (czas przebicia) następuje wzrost stężenia. Gdy stężenie gazu na wylocie z kolumny przekroczy 95% stężenia gazu dostarczanego do układu przerywa się proces. Krzywa zależności ilorazu stężenia czasie *t* do stężenia początkowego od czasu nazywana jest krzywą przebicia.

W warunkach przemysłowych proces adsorpcji prowadzony jest wyłącznie do momentu przebicia, zatem możliwość dokładnego przewidywania krzywych w pobliżu wartości $C_t / C_0 = 0{,}05$ ma kluczowe znaczenie [13].

Krzywe przebicia można otrzymać eksperymentalnie oraz za pomocą modelowania matematycznego. Dzięki badaniom eksperymentalnym krzywe te można uzyskać bezpośrednio dla danego układu, jednak wiąże się to z dużymi kosztami oraz długim czasem prowadzenia pomiarów. Podczas prowadzenia pomiarów należy brać także pod uwagę czynniki wpływające na wynik takie jak stężenie początkowe, prędkość przepływu gazu w kolumnie oraz temperatura otoczenia. Literatura podaje wiele różnych modeli matematycznych pozwalających na przewidywanie krzywych przebicia bez konieczności przeprowadzania pomiarów dynamiki. Dokładny opis matematyczny procesu jest jednak złożonym układem równań różniczkowych, których rozwiązanie analityczne jest niemożliwe, a rozwiązania numeryczne wymagają znajomości wielu danych empirycznych i bardzo długiego czasu przeprowadzania obliczeń [12]. W związku z tym wielu autorów zaproponowało modele uproszczone, które znacznie skracając czas konieczny do uzyskania wyników.

OPRACOWANIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Do weryfikacji danymi doświadczalnymi wybrano modele: Thomasa, Yoona–Nelsona, Boharta–Adamsa oraz Wolborskiej.

Model Thomasa

Model Thomasa z 1944 roku jest jednym z najczęściej wykorzystywanych modeli matematycznych opisujących adsorpcję na nieruchomym złożu [15, 17].

Thomas w swoich badaniach przyjął następujące założenia:

- adsorpcja przebiega w stałej temperaturze i stałym ciśnieniu,
- szybkości adsorpcji opisuje równanie kinetyki reakcji pseudo drugorzędowej,
- równowagę adsorpcji opisuje równanie izotermy Langmuira,
- wpływ zewnętrznych oporów wymiany masy i dyfuzji wewnętrznej w ziarnie jest pomijalnie mały,
- pomijana jest dyspersja osiowa w kolumnie,
- przyjmuje się, że przepływ płynu w kolumnie jest tłokowy,
- zakłada się, że właściwości fizyczne fazy stałej i gazowej są stałe.

Równanie bilansu masy dla kolumny:

$$\nu\frac{\partial C}{\partial x}+\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\rho\partial q}{\varepsilon\partial t}=0 \tag{1}$$

gdzie: C – stężenie zanieczyszczenia [kg/m^3]; x – wysokość złoża, [m]; t – czas, [s]; i – gęstość złoża, [kg/m^3]; q – pojemność adsorpcyjna, [kg/kg]; ε – porowatość złoża, [m^3/m^3].

Kinetykę adsorpcji opisuje równanie:

$$\frac{\partial q}{\partial t}=k_1(q_0-q)c-k_2q(c_0-c) \tag{2}$$

gdzie: k_1 i k_2 – stałe szybkości [m^{-1}]; q_0 – początkowa pojemność adsorpcyjna, [kg/m^3]; C_0 – stężenie zanieczyszczenia gazu wlotowego, [kg/m^3].

Rozwiązanie analityczne układu równań składających się na model Thomasa uzyskano dla warunków granicznych i początkowych:

dla $t=0 \quad \rightarrow \quad x\geq 0, \quad q=0$

dla $x=0 \quad \rightarrow \quad t\geq 0, \quad C=C_0$

Równanie (3) opisuje krzywą przebicia wzorem:

$$\frac{C_t}{C_0}=\frac{1}{1+\exp\left(k_{Th}q_0m/v-k_{Th}C_0t\right)} \tag{3}$$

gdzie: C_t – stężenie zanieczyszczenia w gazie wylotowym w czasie t, [kg/m^3]; k_{Th} – stała równania Thomasa, [m^3/kg]; m – masa złoża, [kg]; v – prędkość pozorna [m/s].

W literaturze często model Thomasa podaje się w formie zlinearyzowanej:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=\frac{k_{Th}q_0m}{v}-k_{Th}C_0t \tag{4}$$

Wartości k_{Th} oraz q_0 można otrzymać metodą regresji liniowej znając $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)$ i czas, dla wartości ilorazu $\frac{C_t}{C_0}$ w zakresie od 0,05 do 0,95.

Model Boharta–Adamsa

Bohart i Adams zaproponowali model pozwalający na opisanie dynamiki adsorpcji pojedynczego związku, bazując na analizie badań adsorpcji chloru na węglu drzewnym. Model ten, pomimo swej prostoty pozwala na przewidywanie początkowej części krzywej przebicia (C_t/C_0<0,15) [16, 17].

Bilans masy w kolumnie wyraża równanie:

$$\nu\frac{\partial C}{\partial x}+\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{(1-\varepsilon)\partial q}{\varepsilon\partial t}=0 \tag{5}$$

gdy wartość dyspersji osiowej jest zaniedbywalna.

Kinetykę adsorpcji opisuje równanie:

$$\frac{\partial q}{\partial t}=kC_t\left(q_e-q\right) \tag{6}$$

gdzie: q_e – stała wartość pojemności adsorpcyjnej odpowiadająca warunkom równowagowym, [kg/kg]; k – stała proporcjonalności, [–].

Warunki brzegowe:

dla $C=0 \quad \rightarrow \quad q_e=0$

dla $C>0 \quad \rightarrow \quad q_e=q$

Rozwiązanie bilansu masy przyjmuje postać równania (7) do obliczania krzywej przebicia:

$$\frac{C_t}{C_0}=\frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau)+\exp(z)+1} \tag{7}$$

gdzie:

$$\tau=kC_0\left(t-\frac{x}{v}\right) \tag{8}$$

$$z=\frac{kqx}{u\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)} \tag{9}$$

Podstawiając do równania (7) równania (8) i (9) otrzymano:

$$\frac{C_t}{C_0}=\frac{\exp\left(k_{BA}C_0\left(t-\frac{x}{u}\right)\right)}{\exp\left(k_{BA}C_0\left(t-\frac{x}{u}\right)\right)+\exp\left(\frac{k_{BA}qx}{u\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)}\right)+1} \tag{10}$$

Postać zlinearyzowana równania (10):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=\ln\left[\exp\left(k_{BA}q_0\frac{x}{v}\right)-1\right]-k_{BA}C_0t \tag{11}$$

gdzie: k_{BA} – stała równania Boharta–Adamsa, [m³/(kgs)].

Jeżeli wyrażenie $k_{BA}q_0\frac{x}{v}$ jest znacząco większe od 1, to równanie (11) przyjmuje postać:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=k_{BA}q_0\frac{x}{v}-k_{BA}C_0t \tag{12}$$

Model Yoona–Nelsona

Model teoretyczny, zaproponowany przez Yoona i Nelsona bazuje na kinetyce adsorpcji gazu i założeniu, że szybkość spadku prawdopodobieństwa adsorpcji dla każdej cząsteczki jest proporcjonalna do iloczynu prawdopodobieństwa adsorpcji i prawdopodobieństwa przebicia złoża [16–18].

$$-\frac{dA}{dt}\propto AP \tag{13}$$

gdzie: *A* – prawdopodobieństwo adsorpcji, [%]; *P* – prawdopodobieństwo przebicia, [%].

Wykazano eksperymentalnie, że prawdopodobieństwo adsorpcji jest proporcjonalne do stężenia zanieczyszczenia w mieszaninie gazowej oraz wielkości strumienia, a odwrotnie proporcjonalne do wagi złoża.

$$-\frac{dA}{dt}\propto\frac{C_tQ}{m}AP \tag{14}$$

gdzie: Q – strumień masowy, [m³/s].

Wyrażenie $\frac{C_tQ}{m}$ można zastąpić stałą metody Yoona–Nelsona k_{YN}. Zatem równanie (14) przybiera postać:

$$-\frac{dA}{dt}=k_{YN}AP \tag{15}$$

Rozwiązując powyższe równania z warunkami brzegowymi A = 1/2, P = 1/2, t = $t_{0,5}$ otrzymano:

$$\frac{C_t}{C_0}=\frac{e^{k_{YN}t-t_{0,5}k_{YN}}}{e^{k_{YN}t-t_{0,5}k_{YN}}+1} \tag{16}$$

gdzie: $t_{0,5}$ – czas stechiometryczny, [s]; k_{YN} – stała równania Yoona–Nelsona, [1/s].

Po przekształceniu, równanie (16) można zapisać w postaci zlinearyzowanej:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0-C_t}\right)=k_{YN}t-t_{0,5}k_{YN} \tag{17}$$

Model Wolborskiej

Wolborska zaproponowała model dynamiki adsorpcji oparty na obserwacjach poczynionych przez Dubinina przedstawionych poniżej:

- w początkowej fazie procesu formuje się obszar o niskiej koncetracji zanieczyszczenia,
- proces prowadzony jest w warunkach izotermicznych i izobarycznych,

- front stężenia przemiszcza się wzdłuż kolumny ze stałą prędkością,
- szerokość krzywej przebicia w zakresie niskich stężeń jest stała,
- współczynniki kinetyczne są stałe w zakresie niskich stężeń,
- na szybkość procesu największy wpływ ma zewnętrzny opór przenoszenia masy [16–18].

Model ten poprawny jest dla zekresu C/C_0 od 10^{-5} do 5×10^{-2}.

Bilans masy przedstawiono równaniem:

$$\nu\frac{\partial C}{\partial x}+\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\partial q}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{18}$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji, [m^2/s].

Wartości początkowe:

dla $t=0 \rightarrow C(z,0)=0,\quad q(z,0)=0$

Warunki brzegowe:

dla $z=0 \rightarrow C(0,t)=0$

dla $z=\infty \rightarrow C(\infty,t)=0$

Wprowadzając nowe zmienne $\tau=t$ oraz $z=x-vt$ do równania:

$$(u-v)\frac{dC}{dx}-v\frac{dq}{dx}=D\frac{d^2C}{dx^2} \tag{19}$$

Wyrażenie $\frac{\partial q}{\partial t}$ może być zapisane jako:

$$\frac{\partial q}{\partial t}=\beta_0(C_t-C_i) \tag{20}$$

gdzie: C_i – stężenie na powierzchni gaz/adsorbent, [kg/m^3]; β_0 – stała kinetyki, [1/s].

Gdy $C_i<<C$, można przyjąć, że:

$$-w\frac{dq}{dx}=\beta_0 C_t \tag{21}$$

Podstawiając równanie (21) do równania (20) otrzymano:

$$\frac{d^2C}{dx^2}-\frac{(u-w)}{D}\frac{dc}{dx}-\frac{\beta_0 C}{D}=0 \tag{22}$$

Rozwiązując powyższe równanie uzyskano:

$$\frac{C_t}{C_0}=\exp\left(\frac{\beta_0 C_0}{q_0}t-\frac{\beta_0}{u}x\right) \tag{23}$$

Postać zlinearyzowana równania (23):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)=\frac{\beta C_0}{q_0}t-\frac{\beta}{u}x \tag{24}$$

ANALIZA WYNIKÓW MODELOWANIA

W tabeli (3) zebrano parametry doświadczalne krzywych wyjścia uzyskanych eksperymentalnie. Wartości q_0 wyznaczono z różnicy mas kolumny mierzonej przed i po zakończeniu procesu adsorpcji.

Współczynnik TPR, będący ilorazem czasu przebicia oraz czasu stechiometrycznego, obliczono z równania:

$$\mathrm{TPR} = \frac{t_{5\%}}{t_{50\%}} \tag{25}$$

Im współczynnik TPR bliższy jest jedności, tym kształt krzywej wyjścia jest bardziej stromy, a opory transportu masy między złożem a gazem są mniejsze.

Długość niewykorzystanego złoża (LUB) obliczono ze wzoru:

$$\mathrm{LUB} = \left(1 - \frac{t_{5\%}}{t_{50\%}}\right) \cdot \mathrm{x} \tag{26}$$

Wartości parametrów PTR i LUB pokazano w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry doświadczalne krzywych wyjścia dla wybranych cykli adsorpcji

Cykl	C0 [kg/m^3]	q_0 [kg/kg]	Q [m^3/h]	$t_{5\%}$ [s]	$t_{50\%}$ [s]	TPR [–]	LUB [m]
C-3	0,028	0,63	1,35	6620	8387	0,789	0,057
C-7	0,034	0,65	1,26	6476	7944	0,815	0,050
C-13	0,034	0,65	1,26	6740	8092	0,833	0,045
C-15	0,032	0,64	1,31	7626	9152	0,833	0,045
C-18	0,030	0,64	1,37	8557	10659	0,803	0,053
C-22	0,042	0,67	1,26	6562	7823	0,839	0,044

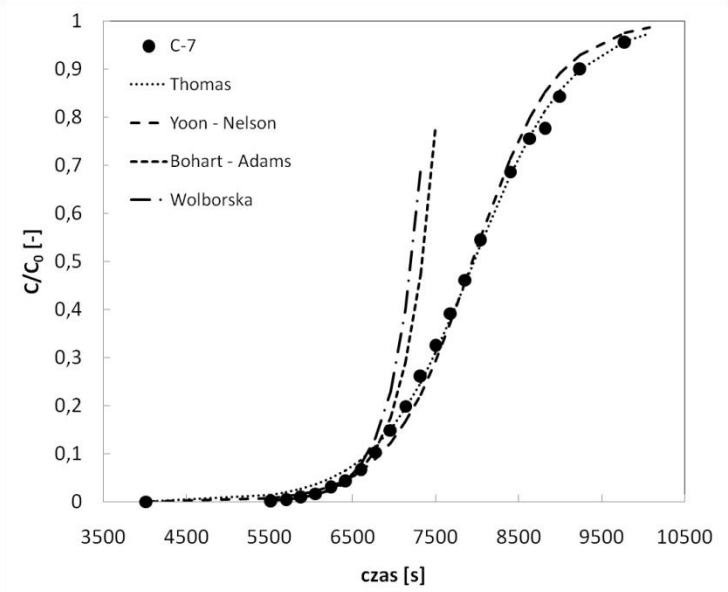
Wartości wskaźników TPR uzyskanych dla kolejnych cykli sugerują, że opory transportu masy nie wpływają istotnie na przebieg procesu adsorpcji. Wysokości niewykorzystanego złoża (parametr LUB) są zbliżone dla wszystkich cykli i wynoszą 4–6 cm.

Wartości parametrów uproszczonych modeli dynamiki adsorpcji uzyskane za pomocą estymacji nieliniowej w programie Statistica 13 pokazano w tabeli 4. W celu oszacowania jakości dopasowania równania modeli przekształcono do postaci liniowej. Funkcję straty obliczono metodą najmniejszych kwadratów.

Tabela 4. Parametry równań wybranych modeli dynamiki adsorpcji

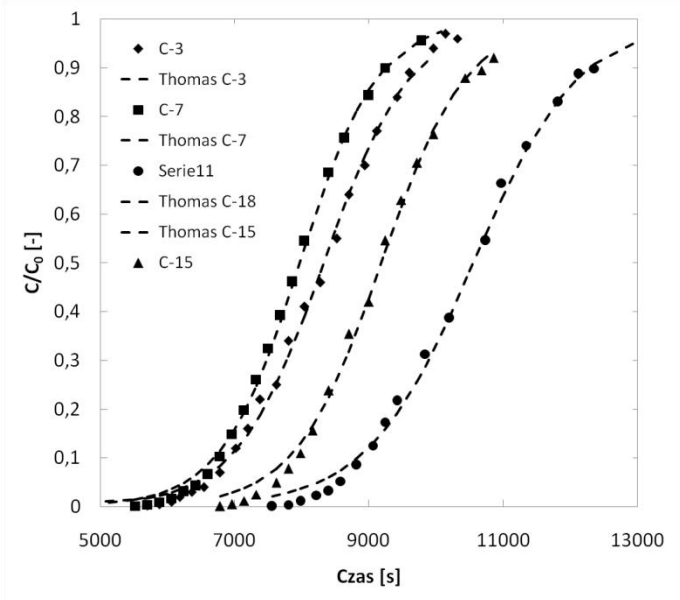
Model	Thomasa			Yoona-Nelsona		Boharta - Adamsa			Wolborskiej		
Cykl	k_{Th}	q_0	R^2	k_{YN}	R^2	k_{BA}	q_0	R^2	β	q_0	R^2
C-3	0,055	0,334	0,998	0,002	0,995	0,106	123,812	0,98	15,448	0,089	0,917
C-7	0,050	0,367	0,998	0,002	0,996	0,081	140,458	0,993	12,309	0,103	0,973
C-13	0,051	0,369	0,996	0,002	0,996	0,077	143,432	0,967	10,499	0,108	0,926
C-15	0,050	0,404	0,996	0,002	0,995	0,077	157,772	0,990	13,850	0,114	0,982
C-18	0,043	0,463	0,994	0,001	0,992	0,074	175,520	0,988	14,305	0,129	0,993
C-22	0,038	0,449	0,990	0,002	0,991	0,065	174,035	0,992	13,101	0,128	0,927

Z porównania wartości współczynników R^2 wynika, że najlepsze dopasowanie modelu do danych doświadczalnych uzyskano dla modelu Thomasa, o czym świadczą wykresy na rys. 3 i 4. Jak można zaobserwować, modele Boharta–Adamsa oraz Wolborskiej można stosować jedynie do przewidywania początkowego fragmentu krzywej wyjścia.



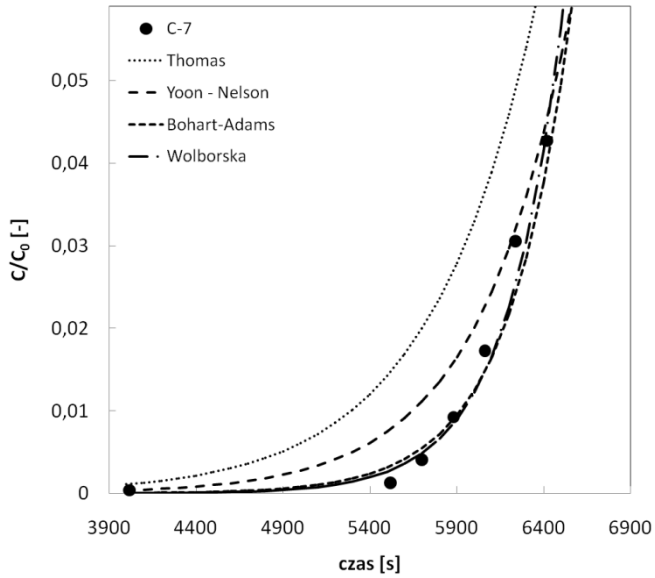
Rys. 3. Wyniki symulacji krzywej wyjścia dla cyklu C-7 w pełnym zakresie stężeń względnych

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki symulacji krzywych wyjścia dla cykli C-3, C-7, C-15 oraz C-18.



Rys. 4. Porównanie wyników symulacji krzywych wyjścia przy wykorzystaniu modelu Thomasa

W celu porównania krzywych modelowych z danymi eksperymentalnymi dla zakresów poniżej punktu przebicia wykonano rys. 5.



Rys. 5. Wyniki symulacji krzywej przebicia złoża dla cyklu C-7 w zakresie stężeń względnych poniżej $C/C_0 = 0,05$

Dla wszystkich cykli obliczono średni błąd względny między danymi doświadczalnymi a wynikami obliczeń modelowych krzywych przebicia, zgodnie ze wzorem:

$$\delta = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|x_{CALC,i} - x_{EXP,i}\right|}{x_{EXP,i}} \cdot 100\% \tag{27}$$

gdzie: δ – średni błąd procentowy, [%]; n – liczba pomiarów, [–]; $x_{CALC,i}$ – wartość obliczona dla n-tego pomiaru, $x_{EXP,i}$ – wartość doświadczalna dla n-tego pomiaru.

Podstawiając za x_{EXP} w równaniu (27) wartości C_t/C_0 uzyskane doświadczalnie, oraz za x_{CALC} wartości C_t/C_0 obliczone dla modeli Thomasa, Yoona-Nelsona, Bohart-Adamsa i Wolborskiej uzyskano błędy procentowe przedstawione w tab. 5.

Tabela 5. Średnie błędy względne wartości C_t/C_0 pomiędzy wykorzystywanymi modelami a wartościami uzyskanymi eksperymentalnie

Cykl	Model				Model			
	Thomasa	Yoona–Nelsona	Bo-harta–Adamsa	Wolborska	Thomasa	Yoona–Nelsona	Bo-harta–Adamsa	Wolborska
	$C_t/C_0>0,1$				$C_t/C_0<0,05$			
C-3	4%	12%	81%	92%	57%	34%	24%	17%
C-7	3%	9%	76%	80%	54%	34%	16%	13%
C-13	4%	9%	72%	68%	48%	14%	11%	12%
C-15	6%	7%	66%	80%	52%	30%	18%	9%
C-18	6%	11%	72%	80%	49%	40%	7%	5%
C-22	5%	7%	71%	76%	58%	46%	14%	12%
Średnia	5%	9%	73%	79%	53%	33%	15%	11%

Dla wartości stężeń względnych poniżej wartości $C/C_0 = 0,05$ krzywą przebicia najlepiej opisuje równanie Wolborskiej.

Współczynniki obliczone dla każdego z modeli użytych w pracy posłużyły do obliczenia czasów przebicia. Błędy względne obliczono korzystając z równania (27), przy czym za x_{EXP} przyjęto uzyskane w badaniu wartości czasu przebicia, a za x_{CALC} czasy przebicia wyznaczone za pomocą modeli teoretycznych. Ich wartości wraz z błędami procentowymi zebrano w tabeli 6.

Tabela 6. Porównanie błędów względnych i czasów przebicia uzyskanych z modeli dynamiki z danymi eksperymentalnymi

Dane doświadczalne		Model							
		Thomasa		Yoona–Nelsona		Boharta–Adamsa		Wolborska	
Cykl	t_P [s]	t_P [s]	δ [%]	t_P [s]	δ [%]	t_P [s]	δ [%]	t_P [s]	δ [%]
C-3	6620	6413	3,1%	6654	0,5%	6678	0,9%	6522	1,5%
C-7	6476	6251	3,5%	6466	0,2%	6492	0,3%	6452	0,4%
C-13	6740	6394	5,1%	6669	1,1%	6686	0,8%	6705	0,5%
C-15	7626	7320	4,0%	7529	1,3%	7695	0,9%	7604	0,3%
C-18	8557	8239	3,7%	8374	2,1%	8593	0,4%	8551	0,1%
C-22	6562	5912	9,9%	6237	5,0%	6568	0,1%	6603	0,6%
		Średnia	4,9%	Średnia	1,7%	Średnia	0,6%	Średnia	0,6%

Jak można zaobserwować, najbliższe wartościom doświadczalnym są wyniki uzyskane metodami Boharta–Adamsa oraz Wolborskiej.

WNIOSKI

Do oczyszczania powietrza z par tetrachlorometanu zastosowano adsorpcję na nieruchomym złożu węgla aktywnego Sorbonorit B4. Uzyskano doświadczalne krzywe przebicia, które są obrazem pracy kolumny adsorpcyjnej. W celu ograniczenia liczby pomiarów, badania doświadczalne wspiera się modelowaniem matematycznym.

Dla badanego układu do obliczenia krzywych przebicia wykorzystano uproszczone modele dynamiki adsorpcji: Thomasa, Yoona–Nelsona, Boharta–Adamsa i Wolborskiej. Każdy z tych modeli ma pewne ograniczenia i może być stosowany w konkretnych przypadkach i dla danego zakresu stężeń względnych.

Modele Thomasa oraz Yoona–Nelsona pozwalają na dobre przewidywanie krzywych przebicia powyżej stężeń $C_t/C_0>0,1$. Dla niższych stężeń $C_t/C_0<0,05$ najmniejszy średni błąd względny wynoszący ok. 11% uzyskano dla modelu Wolborskiej.

W zastosowaniu przemysłowym kluczowym parametrem jest czas przebicia złoża, traktowany jako czas pracy złoża. Czasy przebicia otrzymane przy pomocy równań Wolborskiej oraz Boharta–Adamsa różnią się od czasów przebicia uzyskanych doświadczalnie o ok. 0,6%.

Parametry TPR wynoszą od 0,78 do 0,84, co wskazuje na niskie opory transportu masy między gazem a złożem adsorbentu. Obliczony parametr LUB wynosi 0,044–0,057m, co stanowi 16–21% całkowitej wysokości badanego złoża.

LITERATURA

[1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona), Dz. Urz. UE L 334/17, (2010).

[2] 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, Dz. U. 2016 poz. 1353, (2016).

[3] Badura M. Oznaczanie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów, Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, (2014).

[4] Chemia organiczna/ fluorowcopochodne węglowodorów (strona internetowa), https://brain.fuw.edu.pl/edu/index.php/Chemia_organiczna/Fluorowcopochodne_w%C4%99glowodgl%C3%B3w, 29.03.2018.

[5] National Center for Biotechnology Information. PubChemCompound Database; CID=5943 (strona internetowa), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5943, 29.03.2018.

[6] U.S. National Library of Medicine, HSDB: CARBON TETRACHLORIDE CASRN: 56-23-5 (strona internetowa) https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+56-23-5, 29.03.2018.

[7] Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową z dnia 16 września 1987 r., Dz. Urz. UE L 297/21, (1987).

[8] Ustawa z dnia 2 marca 2001 r. o postępowaniu z substancjami zubożającymi warstwę ozonową. Dz.U. 2001 poz. 537, (2001).

[9] Downarowicz D., Nastaj J. Wybrane problemy oczyszczania gazów odlotowych z par związków chloroorganicznych na przykładzie tetrachlorku węgla, *Przemysł Chemiczny* 82 (2003) 2–7.

[10] Moretti E.C. Reduce VOC and HAP Emissions, *CEP Magazine* 6 (2002) 30–40.

[11] Gabruś E. *Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej*, BEL Studio, (2016).

[12] Sarbak Z. *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*. Wydawnictwo naukowe UAM, (2000).

[13] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, (1999) ISBN 83-204-2388-0.

[14] Cheremisinoff N.P. *Pollution Control Handbook for Oil and Gas Engineering – Adsorption Process*, Scrivener Publishing, (2016).

[15] Han R., Wang Y., Zou W., Wang Y., Shi J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorptionon to natural zeolite in fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 331–335.

[16] Xu Z., Cai J., Pan B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 14 (2013) 155–176.

[17] Ho N. Modeling Hydrogen Sulfide Adsorption by Activated Carbon made from Anaerobic Digestion By-Product, Praca magisterska, Uniwersytet Toronto, (2012).

[18] Downarowicz D., Gabruś E. Adsorpcja par propan-2-olu na węglu aktywnym Sorbonorit B4 w adsorberach o różnych skalach, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 4 (2014) 233–234.

Anna KOZA, Konrad WITKIEWICZ

ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE KOLUMN ADSORPCYJNYCH W REGENERACJI NIERUCHOMEGO ZŁOŻA ADSORBENTU ZIARNISTEGO WSPOMAGANEJ OGRZEWANIEM MIKROFALOWYM

CONSTRUCTION SOLUTIONS OF ADSORPTION COLUMNS IN REGENERATION OF A FIXED ADSORBENT BED ASSISTED BY MICROWAVE HEATING

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

Streszczenie. Cykliczne procesy adsorpcyjne są powszechnie stosowane do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych ze strumieni gazowych emitowanych w wielu procesach przemysłu chemicznego. Alternatywną metodą dostarczania energii cieplnej w etapie regeneracji złoża adsorbentu jest zastosowanie ogrzewania mikrofalowego. Energia fali elektromagnetycznej o typowej częstotliwości 2,45 GHz ulega bezpośredniej dyssypacji w postaci ciepła, selektywnie w polarnym adsorbacie oraz w objętości adsorbentu posiadającego właściwości dielektryka. W pracy przedstawiono przegląd najczęściej spotykanych w literaturze przedmiotu rozwiązań konstrukcyjnych aplikatorów pełniących rolę kolumny adsorpcyjnej w procesie mikrofalowej regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego. W skali laboratoryjnej stosuje się aplikatory rezonansowe falowodowe prostokątne lub cylindryczne oraz aplikatory wielomodowe o konstrukcji i wielkości typowej kuchenki mikrofalowej. W skali technicznej można zastosować kolumnę cylindryczną pełniącą rolę aplikatora falowodowego rezonansowego z umiejscowioną w osi aparatu anteną prostą, anteną szczelinową lub układem falowodów szczelinowych. Opracowanie innowacyjnych rozwiązań konstrukcyjnych kolumn adsorpcyjnych, użycie fali o mniejszej częstotliwości, czy zastosowanie nowych rodzajów adsorbentów pozwoliłoby na powiększenie skali aparatu.

Słowa kluczowe: adsorpcja, desorpcja, regeneracja, mikrofale, falowód, antena, aplikator, złoże adsorbentu.
Keywords: adsorption, desorption, regeneration, microwaves, waveguide, antenna, applicator, adsorbent bed.

WPROWADZENIE

Adsorpcja jest jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych, polegającym na wiązaniu cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych (ciecz–gaz, ciecz–ciecz, ciało stałe–gaz, ciało stałe–ciecz) w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych, powodując lokalne zmiany stężenia. Substancją zgromadzoną na powierzchni jest adsorbat, a substancja, na której powierzchni zachodzi adsorpcja (ciało stałe lub ciecz) to adsorbent.

Zastosowanie adsorpcji do oczyszczania strumieni gazowych zanieczyszczonych lotnymi związkami organicznymi takich jak benzen, chlorek metylenu, tetrachloroeten, etc., [Ad 4] wymaga przeprowadzenia, w sposób cykliczny, procesu regeneracji adsorbentu. Zachodzi wówczas proces desorpcji składnika, który może być prowadzony przez podwyższenie temperatury złoża, obniżanie ciśnienia w kolumnie adsorpcyjnej, zmianę składu fazy gazowej, przemywa-

nie złoża gazem obojętnym lub przegrzana parą wodną oraz poprzez wypieranie zaadsorbowanego składnika przez doprowadzony do układu składnik lepiej się adsorbujący. Powyższe metody regeneracji złoża mogą być stosowane samodzielnie lub jako kombinacja kilku z nich. Zregenerowany adsorbent powinien być zdolny do powtórnej adsorpcji, tak aby jego właściwości były takie same lub zbliżone do tych, jakimi cechował się przed adsorpcją.

Powszechnie znane metody regeneracji złóż adsorpcyjnych za pomocą ogrzewania konwekcyjnego są energochłonne. Selektywna regeneracja mikrofalowa pozwala na intensyfikację transportu masy i ciepła pomiędzy złożem i otoczeniem, a strumień gazu inertnego służy głównie do wymywania zdesorbowanych składników z kolumny. W przypadku, gdy adsorbatem jest substancja będąca dielektrykiem, umieszczenie jej w polu elektrycznym powoduje powstanie zjawiska polaryzacji cząsteczek materiału i konwersję energii mikrofal na energię cieplną w całej objętości złoża [1]. Do zalet regeneracji mikrofalowej można zaliczyć wydajną generację ciepła oraz efektywne wykorzystanie energii fali elektromagnetycznej. Wadą ogrzewania mikrofalowego jest względnie mała głębokość penetracji fali w cząsteczkach polarnych oraz nierównomierne nagrzewanie złoża. Przy zbyt intensywnym przebiegu procesu[Ad 4] może dochodzić do gwałtownego wzrostu ciśnienia w porach adsorbentu powodując nieodwracalne uszkodzenia materiału.

Terminem „mikrofale" określa się fale elektromagnetyczne o długości fali od 1 mm do 1 m, odpowiadającej zakresowi częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz. Od fal radiowych innych pasm mikrofale wyróżniają się większą energię kwantu, przez co są znacznie „twardsze", w mniejszym zakresie są odbijane, uginane i pochłaniane przez materiały [2].

Związek pomiędzy elektrycznością i magnetyzmem został odkryty w 1820 r. przez H.Ch. Ørsteda, a w 1831 r. M. Faraday zaobserwował powstawanie pola elektrycznego w wyniku zmian natężenia pola magnetycznego. W 1864 r. J.M. Maxwell zasugerował wspólną naturę światła oraz fal elektromagnetycznych i wyprowadził układ równań, które mają następującą postać różniczkową:

$$\nabla \times E(t) = -\frac{\partial B(t)}{\partial t} \tag{1}$$

$$\nabla \times H(t) = J(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \tag{2}$$

$$\nabla \cdot D(t) = \rho(t) \tag{3}$$

$$\nabla \cdot B(t) = 0 \tag{4}$$

gdzie: $E(t)$ i $H(t)$ – wektory natężenia pola elektrycznego [V/m] i magnetycznego [A/m] w danym punkcie przestrzeni i w danej chwili; $D(t)$ i $B(t)$ – wektory indukcji elektrycznej [C/m^2] i magnetycznej [T]; $J(t)$ – wektor gęstości prądu elektrycznego [A/m^2]; $\rho(t)$ – gęstość ładunku przestrzennego [C/m^3].

W ośrodku o danej przenikalności elektrycznej ε, magnetycznej μ oraz przewodnictwie właściwym σ spełnione są ponadto zależności:

$$D = \varepsilon E \tag{5}$$

$$B = \mu H \tag{6}$$

$$J = \sigma E \tag{7}$$

Uwzględnienie powyższych zależności w równaniach Maxwella pozwala na wyprowadzenie równań falowych Helmholtz'a:

$$\nabla^2 E - \gamma^2 E = 0 \tag{8}$$

$$\nabla^2 H - \gamma^2 H = 0 \tag{9}$$

gdzie: $\gamma = \alpha + \beta$ – stała propagacji fali; α – stała tłumienia; β – stała fazowa.

Z rozwiązania powyższych równań, dla przypadku fali elektromagnetycznej rozchodzącej się w dielektryku w kierunku osi z i spolaryzowanej w kierunku osi x, otrzymuje się [1]:

$$E = E_{max} e^{-az} cos(\omega t - \beta z + \emptyset)\hat{x} \tag{10}$$

$$H = \frac{E_{max}}{\eta} e^{-az} cos(\omega t - \beta z + \emptyset)\hat{y} \tag{11}$$

gdzie: η – impedancja właściwa ośrodka; $\hat{x}, \hat{y}$ – wektory jednostkowe.

Rozchodząca się [Ad 4] fala niesie ze sobą również energię, a zjawisko to podlega zasadzie zachowania energii, zgodnie z którym energia dostarczona z zewnątrz do objętości kontrolnej musi być w nim zmagazynowana lub stracona. Zasada ta nosi nazwę twierdzenia Poyntinga i można ją wyprowadzić z rzeczywistych równań Maxwella uzyskując postać całkową:

$$\oint_s \left(\vec{E} \times \vec{H}\right) d\vec{s} + \int_v \vec{E} \cdot \vec{J}\, dv + \int_v \left(\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) dv = 0 \tag{12}$$

Wyrażenia podcałkowe opisują kolejno: moc dostarczoną do objętości kontrolnej, energię straconą w objętości *V* oraz szybkość zmian całkowitej energii zgromadzonej w objętości *V.* [Ad 4]

Energia niesiona przez promieniowanie mikrofalowe może być rozpraszana w materiałach według różnych mechanizmów. Można wyróżnić trzy rodzaje materiałów ze względu na ich sposób zachowania w polu elektromagnetycznym: izolatory, przewodniki i ośrodki stratne [3]. Wspomaganie regeneracji adsorbentów promieniowaniem mikrofalowym polega głównie na wykorzystaniu zdolności adsorbentu lub adsorbatu do pochłaniania energii promieniowania oraz jej konwersji na energię cieplną. Można wyróżnić cztery kombinacje układów adsorpcyjnych: adsorbent absorbujący mikrofale – związek polarny, adsorbent absorbujący mikrofale – związek niepolarny, adsorbent słabo absorbujący mikrofale – związek polarny, adsorbent słabo absorbujący mikrofale – związek niepolarny [1]. Zdolność materiału do ogrzewania wynika ze zdolności dipoli do orientacji w polu elektromagnetycznym, które definiują własności dielektryczne materiału [4]. Ogrzewanie wywołane przez składową elektryczną promieniowania elektromagnetycznego może zachodzić z różną intensywnością w zależności od częstotliwości fali elektromagnetycznej.

Na efektywność ogrzewania mikrofalowego wpływają takie parametry jak dipolowy czas relaksacji, wartość stałej dielektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych i głębokość penetracji fali [3]. Ostatni parametr można zdefiniować jako dystans, na którym amplituda fali elektromagnetycznej ulega wytłumieniu do wartości 1/e amplitudy na powierzchni materiału:

$$\delta = \frac{\lambda_0 \sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \tag{13}$$

gdzie: λ_0 – długość fali w próżni [m].

W tabeli 1 przedstawiono właściwości wybranych adsorbentów: względną stałą dielektryczną ε', względny współczynnik strat elektrycznych ε'' oraz głębokość penetracji fali δ. Aby

określić wydajność wewnętrznego źródła ciepła w materiale niezbędne jest wyznaczenie zależności miedzy nastawami prądu magnetronu a wartością natężenia pola elektrycznego generowanej przez niego fali elektromagnetycznej. Dodatkowo propagacja fali w kolumnie (aplikatorze) zależy od sposobu doprowadzenia do niej energii mikrofalowej. Fale można dostarczyć bezpośrednio, za pomocą linii współosiowych giętkich i sztywnych, falowodów prostokątnych i kołowych. Pośrednio energię mikrofalową sprzęga się w aplikatorze za pomocą anten prostych, pętli magnetycznych, anten heliakalnych, anten tubowych oraz anten szczelinowych [1, 2]. [Ad 4]

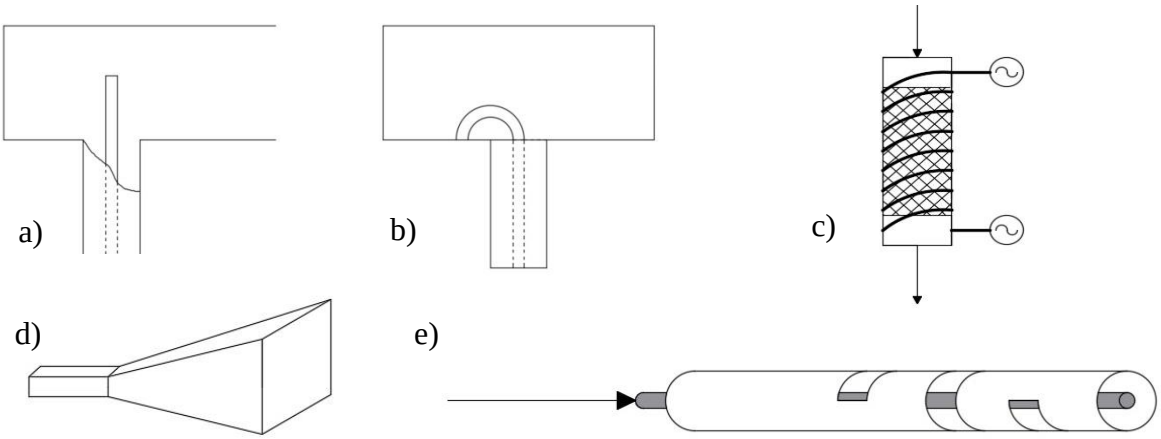
Tabela 1. Właściwości dielektryczne adsorbentów (2,45 GHz)

Adsorbent	ε', -	ε'',-	δ, cm	Literatura
Sita molekularne 13X (WR Grace& Co., USA)	3,7	0,25	15	[5]
Zeolit wysokokrzemowy Molsiv (UOP Co., USA)	2,5	0,03	103	
Adsorbent polimerowy Dowex Optipore V502 (Dow Chemical, USA)	3,4	0,03	120	
Silikalit (United Catalyst, USA)	1,6	<0,05	80	[6]
Zeolit DAY (Degussa, Niemcy)	1,7	<0,05	85	
13X zeolit DF-9 (Union Showa K.K., Japonia)	-	0,25	-	
Węgiel aktywny APA (Calgon, USA)	49,7*	32,9*	4	[7]
Węgiel aktywny 5769 (Alltech, USA)	16,4**	7,1**	11	
Węgiel aktywny C-3014 (Sigma, USA)	15,0**	5,6**	14	

*99,8^{o}C; **99,2^{o}C [Ad 4]

Anteny proste i pętle

Anteny proste i pętle (rys. 1a i b) zapewniają łagodne przejście fali z prowadnicy falowej do aplikatora. Odpowiednio zaprojektowany układ wzbudzający pozwala na uzyskanie, w sprzężonym z anteną lub pętlą falowodzie, pola magnetycznego lub elektrycznego.



Rys. 1. Rodzaje anten: a) antena prosta, b) pętla, c) helikalna, d) tuba piramidalna, e) szczelinowa

Sposób propagacji fali w aplikatorze zależy od parametrów geometrycznych anteny prostej takich jak jej kształt, długość, odległość zwarcia pomiędzy prowadnicą fali i anteną oraz odsunięcie osi anteny od płaszczyzny symetrii falowodu.

Anteny helikalne

Anten helikalne (rys. 1c) mogą pracować w dwóch trybach emisji fali – prostopadłym i osiowym. W pierwszym przypadku dla wartości ilorazu średnicy zwoju i długości fali $D/\lambda<<1$ antena emituje falę o modzie T_0 dookólnie, prostopadle do osi spirali. Natomiast w drugim trybie dla wartości $\pi D \approx \lambda$ antena emituje falę o modzie T_1 wzdłuż osi spirali. Ponadto anteny różnią się polaryzacją, która w pierwszym przypadku jest liniowa i równoległa do osi spirali, a w drugim – jest polaryzacją kołową wzdłuż osi.

Anteny tubowe

Geometria anteny tubowej opiera się na konstrukcji falowodu o otwartym zakończeniu (rys. 1d). Taka prosta struktura eliminuje straty występujące w układach sprzęgających falowód z anteną. Ponadto charakteryzuje ją duża efektywność emisji fali, względnie szerokie pasmo pracy i niewielka masa. Łagodne rozszerzanie się ścianek aparatu pozwala na stopniowe rozchodzenie się fali wzdłuż anteny, redukując tym samym ilość fal odbitych.

Anteny szczelinowe – Szczelinowa linia współosiowa

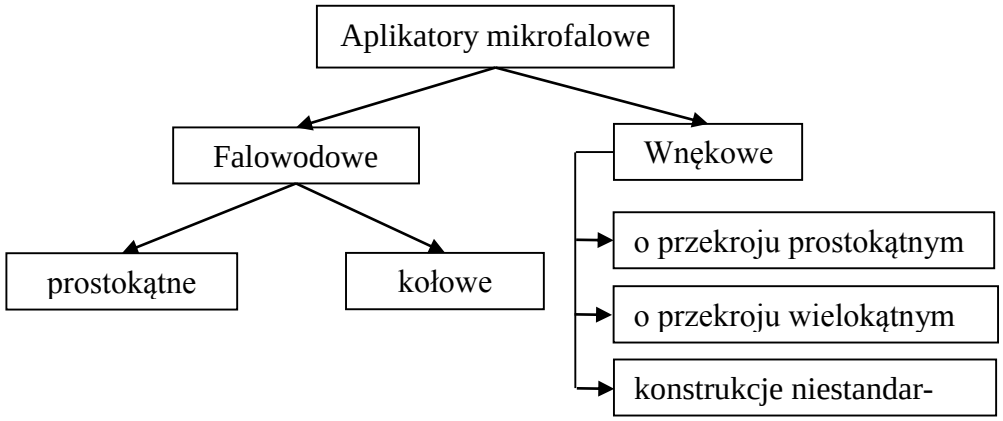
Pod względem konstrukcyjnym linie współosiowe dzieli się na giętkie i sztywne. Pierwsze stosowane są jako krótkie połączenia elementów mikrofalowych o dużym tłumieniu i gorszych właściwościach ekranujących. Drugie charakteryzują się dużą jednorodnością i niską tłumiennością [2]. Anteny szczelinowe są antenami dookólnymi emitującymi falę w kierunku promieniowym (rys. 1e). Takie rozwiązanie konstrukcyjne zostało zaproponowane przez Püschnera[Ad 4] [8] i wykorzystane w procesie suszenia konwekcyjnego złoża rzepaku [9] i regeneracji gleby [10].

Anteny szczelinowe – falowód szczelinowy

Falowody szczelinowe umożliwiają sprzęgnięcie energii mikrofalowej w aplikatorze na względnie dużej powierzchni ścianki oraz zapewniają równomiernie wypromieniowanie energii mikrofal [11, 12]. Rozróżnić można dwa zasadnicze rodzaje falowodów szczelinowych: rezonansowe i nierezonansowe. Zaletą układu nierezonansowego jest szersze pasmo częstotliwości niż ma to miejsce w przypadku falowodu rezonansowego. Wymagają one stosowania obciążenia absorbującego niepochłoniętą falę, na przykład w postaci kurtyny wodnej. Natomiast w falowodach rezonansowych nie ma strat energii oraz nie ma potrzeby stosowania stroików.

APLIKATORY MIKROFALOWE STOSOWANE W REGENERACJI ADSORBENTÓW

Aplikatory pełnią rolę kolumny adsorpcyjnej w procesie mikrofalowej regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego.

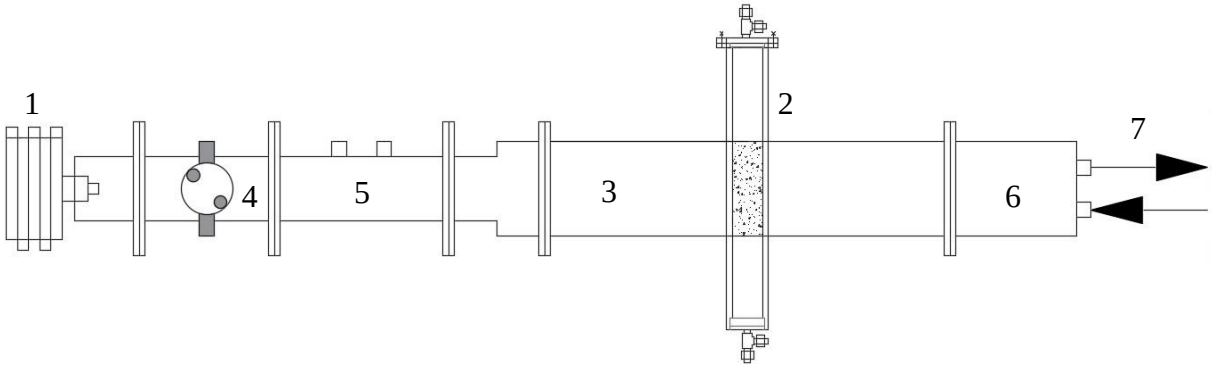


Rys. 2. Podział aplikatorów mikrofalowych

Tryb propagacji fali w aplikatorze zależy od jego geometrii. Wyróżnia się dwa zasadnicze rodzaje aplikatorów: falowodowe i wnękowe (rys. 2). Pierwsze mają prostą budowę odcinka falowodu o przekroju prostokątnym lub okrągłym, w którym rezonuje fala stojąca. Natomiast aplikatory wnękowe mają niestandardowe wymiary i mogą pracować w trybie mono-modowym lub wielomodowym [Ad 4].

Aplikatory falowodowe

Aplikatory falowodowe mają prostą budowę odcinka falowodu prostokątnego lub cylindrycznego.



Rys. 3. Falowód prostokątny z prostopadłą kolumną adsorpcyjną: 1) magnetron; 2) kolumna adsorpcyjna; 3) falowód prostokątny; 4) jednostka kontroli mocy; 5) stroiki; 6) obciążenie; 7) układ chłodzenia wodnego [Ad 4]

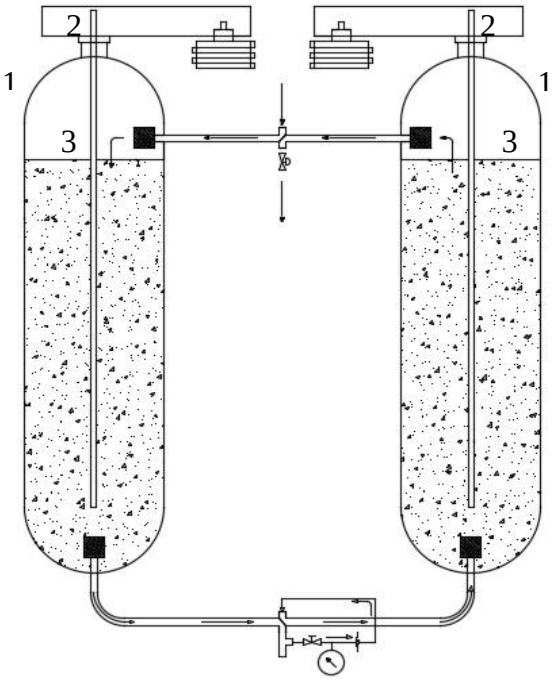
W typowej konstrukcji (rys. 3) układu mikrofalowego fale emitowane przez magnetron (1) transmitowane są do kolumny adsorpcyjnej (2) za pomocą falowodu prostokątnego WR (3) wyposażonego w jednostkę kontroli mocy (4), stroiki (5) oraz obciążenie (6) chłodzone strumieniem wody (7) [13–17].

Huang i in. [14] w badaniach nad regeneracją zeolitów (13X, 4A i FAM) użyli zarówno falowodu cylindrycznego (mod TE_{11}) jak i prostokątnego (mod TE_{01}). Kolumna adsorpcyjna została umieszczona w falowodzie cylindrycznym w miejscu, w którym natężenie pola elektrycznego osiągało maksimum, czyli 140 mm od króćca falowodu i w jego centralnej części. W etapie desorpcji złoże zeolitu o masie 0,5 g wypełniające kolumnę adsorpcyjną przemywano strumieniem azotu z prędkością liniową 5,3 cm/s[Ad 4] oraz ogrzewano mikrofalami o mocy w zakresie 400–800 W.

W badaniach procesu adsorpcji-desorpcji Polaert i in. [15] jako adsorbent użyli aktywowanego tlenku glinu (A.A. 1.5-3), krzemionki (X254) oraz zeolitów NaX (G5) i NaY (CBV100).[Ad 4] Wysokość złoża w kwarcowej kolumnie adsorpcyjnej o średnicy 2,9 cm wynosiła 3,75 cm. Adsorbent umieszczano w niewielkiej wnęce rezonansowej znajdującej się w falowodzie. Podczas procesu rejestrowano zmianę masy próbki za pomocą mikrowagi.

Podobne rozwiązanie konstrukcyjne zastosowane zostało również przez Wheelera[Ad 4] i in. [16]. W kwarcowej kolumnie umieszczono złoże sita molekularnego z zaadsorbowanym CO_2. W badaniach wykorzystano falowody prostokątne WR 430 i WR 284, w których adsorbent został umieszczony w miejscu zapewniającym maksimum natężenia pola elektrycznego fali stojącej. W trakcie regeneracji złoże było przemywane strumieniem azotu o wartości 5,33 cm^3/s, a nastawy mocy mikrofal zmieniano skokowo.

Weissenberger oraz Schmidt [17] przeprowadzili serię eksperymentów nad regeneracją złóż zeolitowych i aktywowanego tlenku glinu metodą MSA (ang. *Microwave Swing Adsorption*) w układach z metanolem lub wodą. W badaniach zastosowano falowód o przekroju prostokątnym z prostopadle umieszczoną cylindryczną kwarcową kolumną wypełnioną adsorbentem. Stwierdzono, że kombinacja ogrzewania mikrofalowego oraz konwencjonalnego redukuje czas regeneracji złoża o 240% w porównaniu do konwencjonalnej metody z użyciem gorącego strumienia gazu przemywającego.



Rys. 4. Układ adsorpcyjnego osuszania powietrza: 1 – kolumna; 2 – antena; 3 – złoże adsorbentu [Ad 4]

Botich zaproponował konstrukcję z osiowo umieszczoną anteną do adsorpcyjnego osuszania strumieni gazowych w układzie dwóch kolumn wypełnionych adsorbentem zeolitowym [18]. Proces prowadzony jest cyklicznie – podczas gdy w jednej kolumnie zachodzi adsorpcja wilgoci, w drugiej kolumnie złoże adsorbentu jest regenerowane przy zastosowaniu energii mikrofal (rys. 4). Antena została wykonana z wydłużonego, aluminiowego pręta o wypolerowanej powierzchni, w celu zapobiegania powstawaniu wyładowań koronowych wewnątrz kolumny adsorpcyjnej. Autor patentu US5429665 zauważa, iż umiejscowienie anteny wewnątrz adsorbentu pozwala na użycie mniejszych ilości gazu podczas procesu regeneracji [18].

Rozwiązanie konstrukcyjne z osiowo umieszczoną anteną zastosowano również w procesie desorpcji mikrofalowej lotnych związków organicznych z tkanin węglowych ACF (ang. *Activated Carbon Fiber*)[Ad 4] [19]. Antena została umieszczona współosiowo wewnątrz kartridża wykonanego z siatki z włókna szklanego, dodatkowo pokrytej teflonem. Kartridż umieszczono wewnątrz aluminiowej kolumny adsorpcyjnej. Tkaninę ACF owinięto wokół kartridża, a następnie poddano działaniom promieni mikrofalowych. Proces przebiegał z dużą efektywnością zarówno dla adsorbatów polarnych (woda, butan-2-on) jak i niepolarnych (tetrachloroeten), a zdesorbowane związki wymywane były strumieniem gazu inertnego doprowadzanego wewnątrz anteny.

Aplikatory wnękowe

Aplikatory wnękowe charakteryzują się niestandardowymi, w porównaniu do falowodów prostokątnych, wymiarami i przekrojami. W skali laboratoryjnej takie rozwiązanie konstrukcyjne jest często stosowane ze względu na prostą budowę aparatury badawczej. W literaturze przedmiotu jako aplikator wnękowy wielomodowy stosuje się odpowiednio zmodyfikowane kuchenki mikrofalowe [20–24]. [Ad 4]

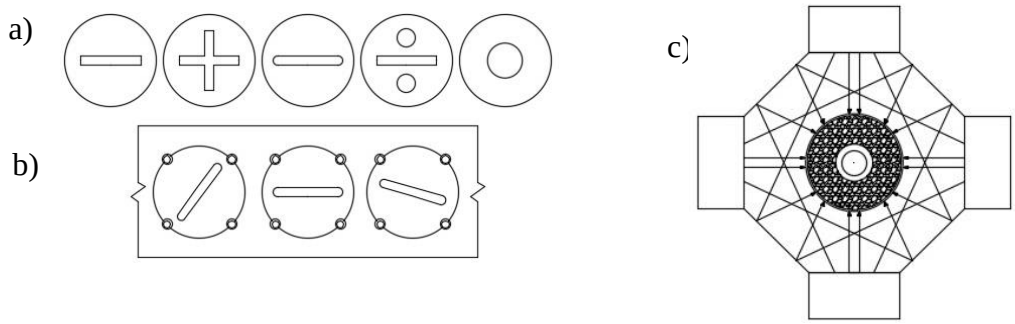
Price i Schmidt [20] badali mikrofalową regenerację sit molekularnych 5A, 13X, zeolitu UOP MHSZ oraz adsorbentu polimerowego Dowex Optipore pod obniżonym ciśnieniem 25-760 torów, w kolumnie adsorpcyjnej wykonanej z kwarcu, o średnicy około 5 cm i długości 20 cm. Kolumnę umieszczono w wielomodowej wnęce mikrofalowej. Dodatkowo użyto mieszacza modów odbijającego wielokrotnie mikrofale wewnątrz aplikatora, aby zapewnić jednorodny rozkład pola elektromagnetycznego.

Podobne rozwiązanie konstrukcyjne zostało zastosowane przez Menéndeza [21] w badaniach regeneracji węgla aktywnego BPL i Norit C. Kwarcową kolumnę o średnicy wewnętrznej 2 cm wypełnioną węglem aktywnym umieszczano wewnątrz wielomodowego aplikatora wnękowego. Zdesorbowany składnik wymywano strumieniem azotu o przepływie 1,67 cm^3/s. Dodatkowo przeprowadzono serię badań regeneracji adsorbentu przy ogrzewaniu metodą konwencjonalną. Próbkę węgla umieszczano w kolumnie ogrzewanej elektrycznie z prędkością 25^oC/min do temperatury 950^oC. Taką temperaturę utrzymywano przez 3 godziny, a adsorbent przemywano strumieniem azotu o przepływie 1,67 cm^3/s. Przeprowadzone badania potwierdziły intensywniejszy i bardziej wydajny przebieg regeneracji wspomaganej ogrzewaniem mikrofalowym.

W literaturze przedmiotu [22–24] proponuje się użycie anten szczelinowych montowanych na ściankach aplikatora wnękowego. Aby zapewnić jak największą powierzchnię propagacji mikrofal przez jak największą powierzchnię ogrzewanego materiału, stosuje się zespoły falowodów szczelinowych, rozmieszczonych wokół zewnętrznych ścian aplikatora o przekroju wielokąta [22]. Możliwe jest również umieszczenie emiterów w osi aparatu, w którym złoże usypane jest w przestrzeni międzyrurowej kolumny [23]. W takiej konfiguracji rura wewnętrzna aplikatora wykonana jest z materiału przezroczystego dla mikrofal i podobnie jak rura zewnętrzna – ma przekrój kołowy. Efektywność sprzężenia energii fali elektromagnetycznej jest w dużym stopniu uzależniona od geometrii szczelin i sposobu ich rozmieszczenia wzdłuż falowodu.

St-Denis i in. badali wpływ kształtu szczelin na stopień emisji, odbicia oraz rozproszenia energii fali [22]. Zastosowali wymienne dyski, pozwalające na zmianę rodzaju szczeliny oraz kąta obrotu krążka (rys. 5). Analizowano efektywność ogrzewania materiału spożywczego (ziarna kukurydzy) w kolumnie kwarcowej, wewnątrz aplikatora o przekroju ośmiokąta z czterema falowodami szczelinowymi.

Stančulović przeprowadził optymalizację nierezonansowego falowodu szczelinowego za pomocą programu CST Microwave Studio oraz systemu mikrofalowego Hephaistos-CA2 [24]. Zastosowanie falowodu szczelinowego, o zminimalizowanym efekcie odbicia fal, pozwoliło na bezstratne wypromieniowanie fal do złoża bez konieczności stosowania izolatorów, cyrkulatorów i tunerów.



Rys. 5. Aplikator o przekroju wielokątnym: a) dyski ze szczelinami; b) falowód z nałożonymi dyskami; c) aplikator wyposażony w falowody szczelinowe [Ad 4]

WNIOSKI

Ze względu na wysoką energochłonność procesu regeneracji adsorbentów poszukiwane są wciąż nowatorskie rozwiązania konstrukcyjne kolumn adsorpcyjnych oraz sposoby efektywniejszego prowadzenia procesu. Nietypowe właściwości mikrofal, a zwłaszcza ich zdolność do oddziaływania na materię na poziomie molekularnym, mogą zostać efektywnie wykorzystane w procesie desorpcji lotnych związków organicznych.

Rodzaj zastosowanego rozwiązania konstrukcyjnego w mikrofalowej regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu jest uzależniony od właściwości dielektrycznych adsorbentu i adsorbatu oraz skali procesu.

W skali laboratoryjnej stosuje się aplikatory rezonansowe falowodowe prostokątne lub cylindryczne oraz aplikatory wielomodowe o konstrukcji i wielkości typowej kuchenki mikrofalowej.

W skali technicznej cylindryczna kolumna adsorpcyjna może pełnić rolę aplikatora falowodowego z umiejscowioną w osi aparatu anteną prostą, anteną szczelinową lub układem falowodów szczelinowych. Złoże adsorbentu jest wówczas usypane w przestrzeni międzyrurowej, między ścianką kolumny a rurą wewnętrzną, osłaniającą emiter. W tej skali innowacyjne konstrukcje aplikatorów mogą mieć również przekrój wielokąta z dodatkowo rozlokowanymi symetrycznie, na zewnętrznych ściankach aparatu, falowodowymi antenami szczelinowymi.

Pomimo dużej intensywności regeneracji adsorbentów w polu elektromagnetycznym technika ogrzewania mikrofalowego nie znalazła szerokiego zastosowania w przemyśle. Wynika to głównie z niewielkich rozmiarów stosowanych kolumn adsorpcyjnych, których średnica limitowana jest głębokością penetracji fali w złożu. Użycie fali o mniejszej niż typowa częstotliwości (na przykład 915 MHz) i zastosowanie nowych rodzajów adsorbentów pozwoliłoby na powiększenie skali aparatu.

LITERATURA

[1] Witkiewicz K. Analiza teoretyczno-doświadczalna ogrzewania mikrofalowego w wybranych procesach suszarniczych i adsorpcyjnych, Warszawa, Szczecin, BEL Studio Sp. z o.o., 2018.
[2] Litwin R. *Technika mikrofalowa*, Warszawa : Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1972.
[3] Kaźmierczak-Raźna J., Nowicki, Pietrzak R. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w preparatyce adsorbentów węglowych P., *Inżynieria i Ochrona Środowiska* (2016), 19(2), 241–253.

[4] Czepirski L., Łaciak B., Komorowska-Czepirska E. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w technologii adsorbentów węglowych, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, 2006.
[5] Price D.W., Schmidt, P.S. VOC recovery through microwave regeneration of adsorbents: process design studies. *Journal of the Air and Waste Management Association* (1998): 48(12), 1135–1145.
[6] Turner M.D., Laurence R.L., Conner W.C.,Yngvesson K.S. Microwave radiation's influence on sorption and competitive sorption in zeolites. *American Institute of Chemical Engineers Journal* (2000): 46(4), 758–768.
[7] Atwater J.E., Wheeler Jr. R.R. Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *Carbon* (2003): 41(9), 1801–1807.
[8] Püschner H. Wärme durch mikrowellen. *Philips Technische Bibliothek*, 1964.
[9] Łupińska A., Koziol A., Lupinski M., Araszkiewicz M. The temperature and moisture distribution of rapeseeds in a fixed bed during microwave-vacuum drying on a semi-technical scale. *Polish Journal of Chemical Technology* 10.1 (2008): 31.
[10] Kawala Z., Atamańczuk T. Microwave-enhanced thermal decontamination of soil. *Environmental science and technology* 32.17 (1998): 2602–2607.
[11] Qu W., Hu Q., Zhu Y., Peng J., Zhang L. Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon containing zinc acetate and its application for removal of congo red. *Desalination and Water Treatment* (2016): 57(58), 28496–28511.
[12] Cheng S., Wu J., Xia H., Peng J., Wang S., Zhang L. Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment* (2016): 57(40), 18981–18991.
[13] Peterson D., Brian K.P. Evaluating applicator designs for heating nanoparticle flow chemistries using single-mode microwave energy. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 48.2 (2014): 113–130.
[14] Huang H., Sumitani K., Oike T., Suzuki K., Watanabe F., Hasatani M., Kobayashi N. Effect of Microwave Irradiation on Water-vapor Desorption Capacity of Zeolite. in: *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science* (2007). 370–373.
[15] Polaert I., Estel L., Huyghe R., Thomas M. Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment. *Chemical Engineering Journal* (2010): 162(3), 941–948.
[16] Wheeler R.R., Atwater J.E., Akse J.R., Holtsnider J.T., Luna B. *Development and Testing of a Microwave Powered Regenerable Air Purification Technology Demonstrator* (No. 2002-01-2403). SAE Technical Paper, (2002).
[17] Weissenberger A.P., Schmidt P.S. Microwave-enhanced regeneration of adsorbents. *MRS Online Proceedings Library Archive* (1994): 347.
[18] Botich L.A. Apparatus for introducing microwave energy to desiccant for regenerating the same and method for using the same. Patent amerykański, US5429665, Lipiec 4, 1995.
[19] Hashisho Z., Rood M., Botich L.A. Microwave-swing adsorption to capture and recover vapors from air streams with activated carbon fiber cloth. *Environmental science and technology* 39.17 (2005): 6851–6859.
[20] Price D.W., Schmidt P.S. Microwave regeneration of adsorbents at low pressure: experimental kinetics studies. *Journal of microwave power and electromagnetic energy* 32.3 (1997): 145–154.
[21] Menéndez J.A., Menéndez E.M., Garcia A., Parra J.B., Pis J.J. Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical hating. *Journal of microwave power and electromagnetic energy* 34.3 (1999): 137–143.
[22] St-Denis E., Raghavan G.S.V., Akyel C., Venkatesh M. A Slotted Waveguide Applicator for Continuous Flow Grain Drying. *Journal of microwave power and electromagnetic energy* 36.1 (2001): 3–16.
[23] Witkiewicz K., Nastaj J. Urządzenie do regeneracji złoża adsorbentu z zastosowaniem ogrzewania mikrofalowego. Patent polski, PAT.228750, Maj 21, 2015.
[24] Stančulović S. Theoretical Synthesis and Experimental Measurements of Slotted Waveguide Feeding Systems For 2.45 GHz Industrial Microwave Heating Installations. 2006. PhD Thesis, Forschungszentrum Karlsruhe.

Joanna LECHOWSKA, Marian KORDAS, Rafał RAKOCZY

CHARAKTERYSTYKA CYRKULACJI CIECZY W REAKTORZE AIRLIFT WSPOMAGANYM WIRUJĄCYM POLEM MAGNETYCZNYM

EXPERIMENTAL STUDY OF LIQUID CURCULATION IN A MAGNETICALLY ASSISTED AIRLIFT REACTOR

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

Streszczenie: Reaktory airlift należą do grupy reaktorów barbotażowych gaz-ciecz i charakteryzują się szeregiem zalet, które przyczyniły się do ich zastosowania w wielu procesach inżynierii chemicznej i biotechnologii. W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących analizy wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na podstawowe wielkości charakteryzujące cyrkulację cieczy w reaktorze airlift: różnicę stopnia zatrzymania gazu w cieczy, prędkość i czas cyrkulacji. Do zmiennych parametrów procesowych należała prędkość strumienia gazu podawanego do reaktora oraz częstotliwość i miejsce ekspozycji wirującego pola magnetycznego. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że ekspozycja WPM w strefie wznoszącej powoduje znaczący wzrost intensywności cyrkulacji cieczy, zwłaszcza w zakresie wysokich wartości prędkości strumienia gazu oraz częstotliwości WPM. Natomiast zwiększenie intensywności cyrkulacji cieczy podczas ekspozycji pola w strefie opadającej jest ujednolicone w szerokim zakresie zmiennych procesowych.

Słowa kluczowe: reaktor airlift, wirujące pole magnetyczne (WPM), hydrodynamika.
Keywords: airlift reactor, rotating magnetic field (RMF), hydrodynamics.

WSTĘP

Początki prowadzenia procesów z wykorzystaniem materii ożywionej można datować na 3 tysiące lat przed naszą erą. W ówczesnych czasach procesy biochemiczne miały charakter intuicyjny i rzemieślniczy oraz traktowane były jako sztuka empiryczna, przekazywana z pokolenia na pokolenie. Prowadzone procesy miały na celu otrzymywanie przede wszystkim chleba z zakwasu oraz wyrobów alkoholowych, takich jak wino czy piwo. Natomiast z punktu widzenia rozwiązań technicznych, do najczęściej stosowanych „aparatów" należały drewniane zbiorniki i beczki [19].

Wiek XIX i XX stanowił okres znacznego rozwoju inżynierii biochemicznej i przejścia od produkcji rzemieślniczej do przemysłowej. Efektem etapu uprzemysławiania był istotny postęp w zakresie konstrukcji aparatury i technologii prowadzenia procesów. Do podstawowych osiągnięć można zaliczyć: stosowanie aparatów stalowych, napowietrzanie objętości reakcyjnej, mieszanie mechaniczne mediów w zbiornikach oraz podstawową kontrolę procesu [19].

Reaktory stosowane w procesach biologicznych powinny charakteryzować się efektywnym rozproszeniem doprowadzonego strumienia gazu w fazie ciekłej. Rozwiązaniem konstrukcyjnym zapewniającym wydajną dyspersję gazu w cieczy oraz mniejsze naprężenia ścinające w

porównaniu do reaktora zbiornikowego z mieszadłem mechanicznym jest reaktor airlift. Kolumny airlift należą do grupy reaktorów barbotażowych, w których energia doprowadzana jest ze strumieniem gazu [5].

Bioreaktory z cyrkulacją cieczy są znane od ponad 60 lat [20]. W pracy [5] podano, że przełom w zastosowaniu bioreaktorów airlift można datować na lata 70. i 80. XX wieku. Jak podaje Grzywacz [6], reaktory airlift znalazły zastosowanie w inżynierii procesowej w 1958 roku, kiedy to wprowadzono rurę z wewnętrznym napowietrzaniem do zbiornika, w którym prowadzono proces flotacji rudy złota.

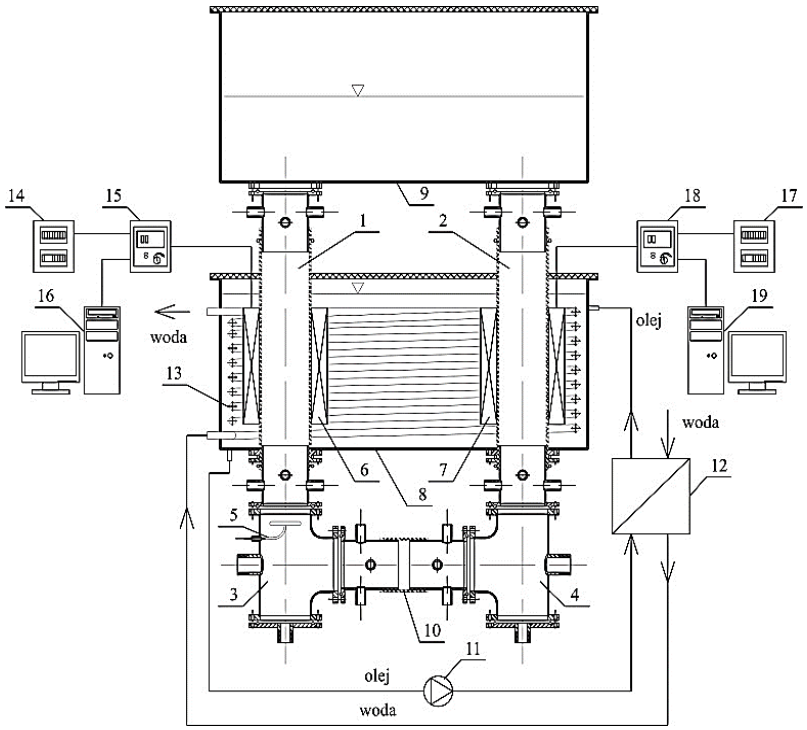
Znane są dwa podstawowe typy konstrukcyjne aparatów typu airlift: z zewnętrzną i wewnętrzną cyrkulacją cieczy, w których wyróżnia się cztery strefy hydrodynamiczne [6]. Ruch cieczy w reaktorze airlift generowany jest w wyniku różnicy gęstości płynu w poszczególnych strefach aparatu. Doprowadzenie strumienia gazu w dole strefy wznoszącej powoduje ruch cieczy w górę aparatu. Następnie intensywne odgazowanie cieczy w strefie separacji powoduje spadek stopnia zatrzymania gazu w cieczy (tzw. hold-up) wpływającej do strefy opadającej, gdzie ciecz płynie w dół. Różnica stopnia zatrzymania cieczy (a zatem różnica gęstości mieszaniny) w strefie wznoszącej i opadającej powoduje recyrkulację cieczy do strefy wznoszącej przez strefę przydenną [5, 19].

Poszukiwanie sposobów intensyfikacji procesów jest wiodącym trendem w obecnie prowadzonych pracach badawczych. Interesującym obszarem badań jest zastosowanie zewnętrznych pól siłowych: elektrycznych i magnetycznych, w intensyfikacji procesów chemicznych i biochemicznych [17]. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury stwierdzono, że wśród prac dotyczących zastosowania pól magnetycznych w układach z reaktorami airlift, przeważającą większość stanowią badania w układach biologicznych [2, 4, 14, 16] oraz w reaktorach trójfazowych z cząstkami podatnymi magnetycznie [1, 2, 3, 4, 9, 10, 11].

Brak dostępnej literatury przedmiotu dotyczącej zastosowania pola elektromagnetycznego w intensyfikacji procesów w układzie gaz-ciecz w reaktorze airlift wskazuje konieczność podjęcia próby wyjaśnienia oddziaływań pomiędzy polami hydrodynamicznymi i elektro-magnetycznymi w rozpatrywanym aparacie. W ramach niniejszej pracy przedstawiono analizę wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na hydrodynamikę reaktora airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Do podstawowych wielkości charakteryzujących reaktory airlift należy czas cyrkulacji, prędkość cyrkulacji i stopień zatrzymania gazu w cieczy (hold-up). Analizę hydrodynamiki badanego reaktora oparto o wyznaczone eksperymentalnie wartości tych parametrów.

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania przedstawione w pracy zostały wykonane przy użyciu aparatury przedstawionej na rysunku 1.



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

Głównym elementem instalacji badawczej jest reaktor airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Średnica wewnętrzna rury stanowiącej strefę wznoszącą i opadającą wynosi 0,102 m. Badania prowadzono w układzie woda wodociągowa–powietrze. Temperatura cieczy w trakcie prowadzonych badań wynosiła 24 ±1°C. Wysokość poziomu cieczy w komorze strefy separacji wynosiła 0,05 m. W trakcie badań dokonywano zmiany dwóch wielkości wejściowych: objętościowego natężenia przepływu strumienia gazu podawanego za pośrednictwem dystrybutora oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego. W ramach przeprowadzonych badań analizowano także wpływ miejsca ekspozycji wirującego pola magnetycznego na wyznaczane parametry hydrodynamiczne. Objętościowe natężenie przepływu gazu zmieniano w zakresie 2–14 $dm^3 \cdot min^{-1}$, co odpowiadało prędkości liniowej gazu w strefie wznoszącej (obliczonej na podstawie znajomości powierzchni przekroju poprzecznego przewodu) w zakresie 0,004–0,029 $m \cdot s^{-1}$.

Układ pomiarowy został wyposażony w dwa generatory wirującego pola magnetycznego. Stojany trójfazowych silników klatkowych zostały umieszczone odpowiednio w strefie wznoszącej i opadającej, jak przedstawiono na rys. 1. Wirujące pole magnetyczne należy do grupy zmiennych pól magnetycznych i charakteryzuje się tym, że jego oś wiruje względem układu odniesienia oraz zwrot pozostaje stały wzdłuż osi stojana. Częstotliwość wirowania pola magnetycznego jest równoważna częstotliwości trójfazowego prądu zasilającego i stanowi parametr nastawny [17].

Praca stojanów wiąże się z powstawaniem znacznych ilości ciepła. Zatem w celu odbioru nadmiaru ciepła stojany zostały umieszczone w komorze wypełnionej olejem transformatoro-

wym, w której umieszczono również wężownice zasilane wodą chłodzącą. Dodatkowo przepływ strumieni wody oraz oleju przez płytowy wymiennik ciepła umożliwił efektywny odbiór nadmiaru ciepła i utrzymanie stabilności temperaturowej.

Stopień zatrzymania gazu w cieczy (ε) znany jest pod nazwą hold-up i zdefiniowany za pomocą równania (1) [5]:

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_c + V_g} \tag{1}$$

gdzie: V_c – objętość cieczy [m^3], V_g – objętość gazu [m^3],

Wartości hold-up wyznaczono stosując metodę odwróconych manometrów typu U-rurka. Metoda ta umożliwia wyznaczenie hold-up zarówno w strefie wznoszącej, jak i strefie opadającej. Ramiona manometrów zostały podłączone do górnych i dolnych króćców pomiarowych, odpowiednio w przewodach pionowych odpowiadających strefie wznoszącej i opadającej [5]. Stopień zatrzymania gazu w cieczy ε obliczono korzystając z równania (2) [13]:

$$\varepsilon = \frac{\rho_c}{\rho_c - \rho_g} \frac{\Delta h}{\Delta z} \tag{2}$$

gdzie: ρ_c – gęstość cieczy [kg·m^{-3}]; ρ_g – gęstość gazu [kg·m^{-3}], Δh – różnica poziomu cieczy w ramionach manometru [m], Δz – odległość między króćcami pomiarowymi na kolumnie wznoszącej i opadającej [m].

Przyjęto, że gęstości cieczy i gazu wynoszą odpowiednio ρ_c = 997,2 kg·m^{-3} oraz ρ_g = 1,15 kg·m^{-3} [8]. Odległość między króćcami pomiarowymi wynosiła 0,63 m.

Czas cyrkulacji cieczy t_c zdefiniowany jest jako czas potrzebny do pokonania przez płyn jednej pełnej pętli cyrkulacji w reaktorze. Natomiast prędkość cyrkulacji cieczy U_c stanowi stosunek drogi cyrkulacji (długości pętli cyrkulacyjnej wynoszącej 2,71 m, wyznaczonej na podstawie wymiarów konstrukcyjnych reaktora) oraz czasu cyrkulacji, zgodnie z zależnością (3) [5]:

$$U_c = \frac{L_c}{t_c} \tag{3}$$

gdzie: L_c – długość pętli cyrkulacji [m], t_c – czas cyrkulacji [s].

W celu wyznaczenia czasu cyrkulacji zastosowano metodę znacznikową. Jako traser podawano 300 ml nasyconego wodnego roztworu NaCl na górną powierzchnię cieczy w strefie opadającej. Zmiany przewodności elektrycznej cieczy mierzono za pomocą dwóch sond konduktometrycznych umieszczonych w górnym i dolnym króćcu pomiarowym w strefie opadającej oraz rejestrowano za pomocą miernika wielofunkcyjnego CX-701 (Elmetron). W wyniku przeprowadzenia pomiarów znacznikowych uzyskano krzywe odpowiedzi trasera, które umożliwiły odczyt czasów cyrkulacji. Czasy cyrkulacji wyznaczano jako interwał czasu pomiędzy kolejnymi maksimami na zarejestrowanej krzywej zmian przewodności cieczy, następnie wartości uśredniano [5].

WYNIKI BADAŃ

Stopień zatrzymania gazu w cieczy jest wielkością determinującą intensywność przepływu płynów w reaktorze oraz wymianę masy w układzie gaz–ciecz. Wielkość hold-up ma niezwykle istotne znaczenie w przypadku reaktorów biochemicznych, w których obecność materii ożywionej nakłada konieczność zapewnienia maksymalnej dyspersji gazu w cieczy hodowlanej [5, 7].

Cyrkulacja cieczy jest wynikiem różnicy w stopniach zatrzymania gazu w cieczy w poszczególnych strefach reaktora airlift. Podstawową wielkością decydującą o wielkości udziału fazy gazowej w fazie ciekłej jest objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu podawanego do kolumny. W zależności od analizowanego układu należy wziąć pod uwagę wpływ również właściwości fizykochemicznych mediów, geometrii reaktora oraz obecności cząstek fazy stałej na wartości hold-up [5, 7].

W ramach prezentowanych badań przeanalizowano wpływ prędkości liniowej strumienia gazu oraz miejsca ekspozycji i częstotliwości wirującego pola magnetycznego na hold-up. Na podstawie wyznaczonych doświadczalnie różnic poziomów cieczy w rurkach manometrów, obliczono wartości ε w strefie wznoszącej i opadającej zgodnie z równaniem (2). Wartości różnicy hold-up $\Delta\varepsilon$ wyznaczono z zależności (4):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{wz} - \varepsilon_{op} \tag{4}$$

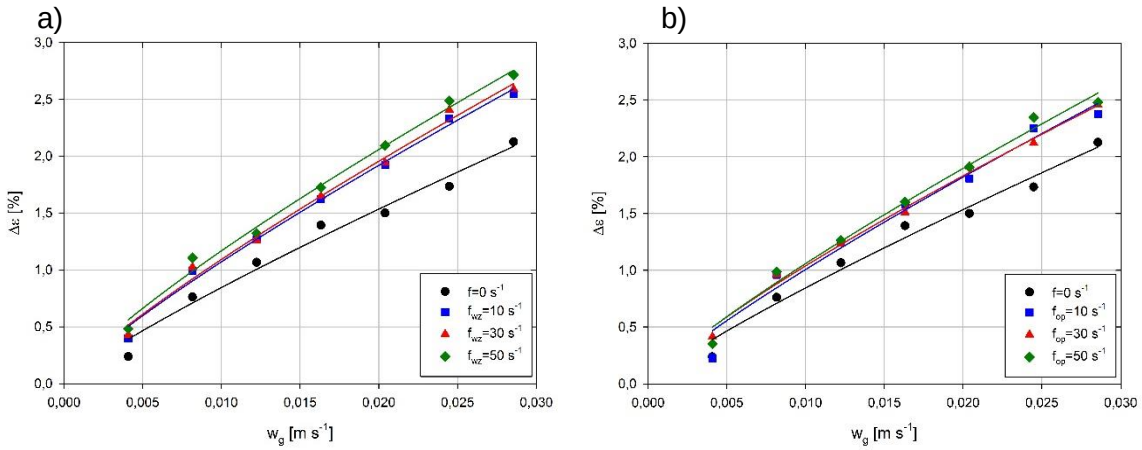
gdzie: ε_{wz} – hold-up w strefie wznoszącej [%], ε_{op} – hold-up w strefie opadającej [%].

W trakcie pomiarów wartości prędkości liniowej gazu w_g zmieniane były w zakresie 0,004–0,029 m·s^{-1}, natomiast zadane wartości częstotliwości wirującego pola magnetycznego f_{WPM} wynosiły odpowiednio 0, 10, 30 oraz 50 s^{-1}. Obliczone wartości $\Delta\varepsilon$ aproksymowano za pomocą funkcji potęgowej o następującej postaci (5):

$$\Delta\varepsilon = p_1 {w_g}^{p_2} {f_{WPM}}^{p_3} \tag{5}$$

gdzie: f_{WPM} – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [s^{-1}], w_g – prędkość liniowa strumienia gazu [m·s^{-1}], p_1, p_2, p_3 – parametry równania.

Na rysunku 2 przedstawiono wartości $\Delta\varepsilon$ w funkcji prędkości liniowej gazu w_g oraz częstotliwości WPM, w przypadku ekspozycji pola magnetycznego w strefie wznoszącej (rys. 2a) oraz strefie opadającej (rys. 2b).



Rys. 2. Wartości różnicy stopnia zatrzymania gazu w cieczy w strefie wznoszącej i opadającej w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego podczas ekspozycji a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej

Jak wspomniano, podstawową wielkością determinującą wartości hold-up w reaktorze airlift jest prędkość liniowa gazu w_g, co widoczne jest na rys. 2. Reaktory airlift charakteryzują się dostarczeniem energii do układu za pośrednictwem strumienia gazu podawanego bezpośrednio w strefie wznoszącej. To powoduje, że hold-up w strefie wznoszącej przyjmuje dużo wyższe wartości niż w strefie opadającej, ponieważ jedynie część pęcherzy gazowych jest recyrkulowana do strefy opadającej. Analizowany reaktor charakteryzuje się otwartą do atmosfery strefą separacji, co powoduje znaczne odgazowanie cieczy przepływającej do strefy opadającej. Niższe wartości hold-up w strefie opadającej skutkują wyższą prędkością cyrkulacji cieczy [5].

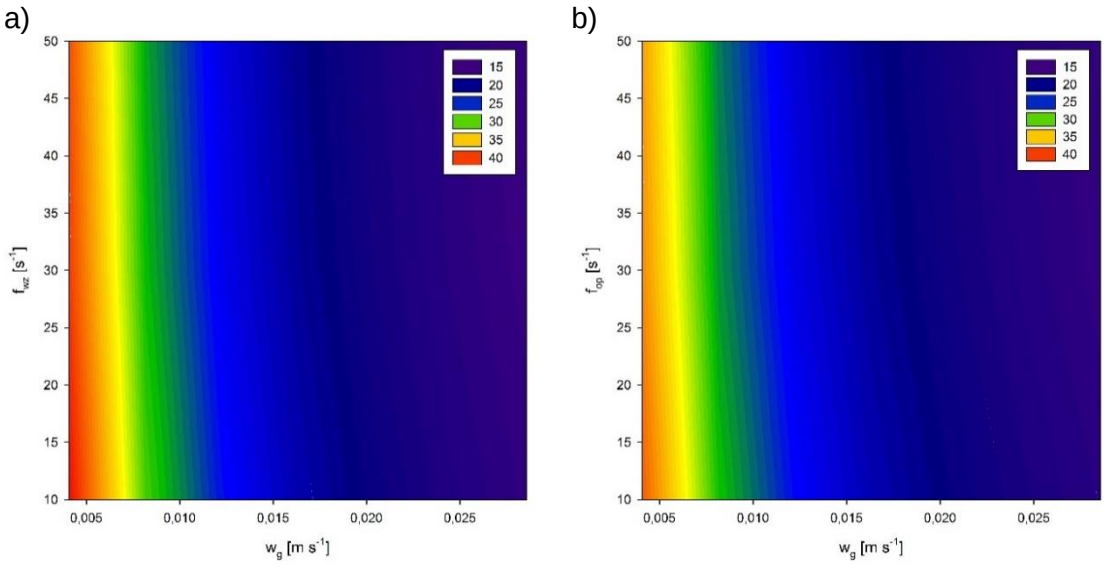
Widoczne na rys. 2 dane doświadczalne wskazują na istotny wpływ miejsca ekspozycji oraz częstotliwości generowanego wirującego pola magnetycznego na różnicę hold-up w badanym aparacie. Warto zauważyć, że ekspozycja pola magnetycznego w strefie wznoszącej powoduje uzyskanie wyższych wartości $\Delta\varepsilon$ w porównaniu do ekspozycji pola w strefie opadającej. Przyczyną takiej sytuacji może być fakt, że wirujące pole magnetyczne powoduje zatrzymanie małych pęcherzy gazowych w strefie oddziaływania pola [18]. Jak podaje Weng i in. [21], pole magnetyczne powoduje spadek średnicy i prędkości wznosu pęcherzy. Zatem duży objętościowy udział fazy gazowej w fazie ciekłej w strefie wznoszącej sprzyja bezpośredniemu oddziaływaniu pola magnetycznego na pęcherze.

Parametrami charakteryzującymi cyrkulację cieczy w reaktorze airlift jest czas i prędkość cyrkulacji [5]. W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskano rozkłady wartości czasów cyrkulacji t_c oraz prędkości cyrkulacji U_c, w funkcji prędkości liniowej strumienia gazu w_g oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego f_{WPM}. Podobnie jak w przypadku różnicy hold-up, również wartości eksperymentalne czasu i prędkości cyrkulacji aproksymowano funkcją potęgową o następującej postaci (6):

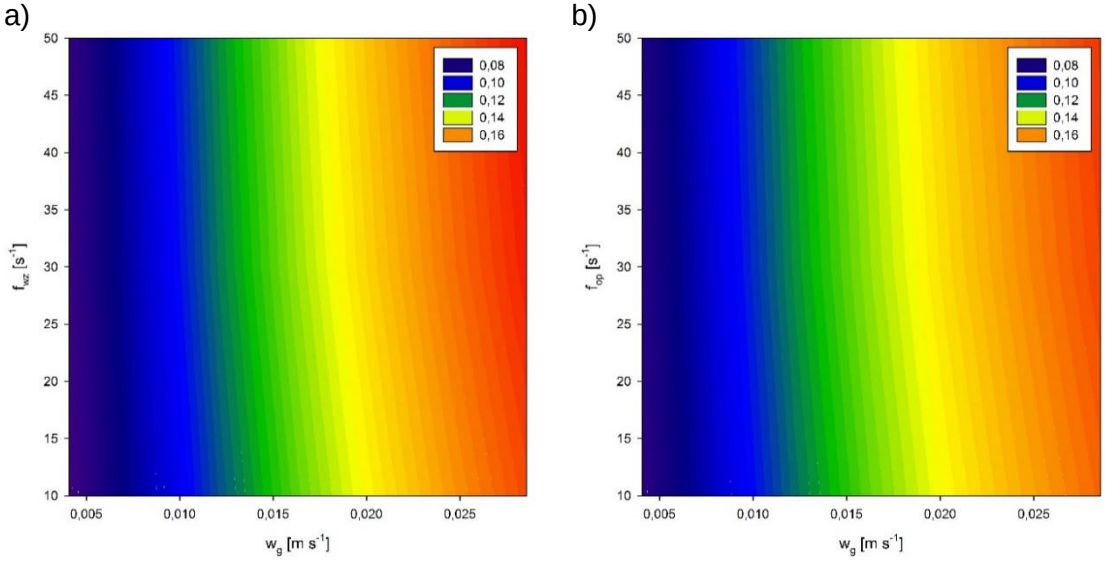
$$\Psi = p_1 {w_g}^{p_2} {f_{WPM}}^{p_3} \tag{6}$$

gdzie: f_{WPM} – częstotliwość wirującego pola magnetycznego [s^{-1}], w_g – prędkość liniowa strumienia gazu [$m \cdot s^{-1}$], p_1, p_2, p_3 – parametry równania, ψ – wielkość mierzona: czas cyrkulacji lub prędkość cyrkulacji.

Na rysunach 3 i 4 przedstawiono wartości mierzonych wielkości, odpowiednio podczas ekspozycji pola w strefie wznoszącej (rys. 3a, 4a) oraz w strefie opadającej (rys. 3b, 4b).



Rys. 3. Wartości czasu cyrkulacji w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego pod czas ekspozycji a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej



Rys. 4. Wartości prędkości cyrkulacji cieczy w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego podczas ekspozycji a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej

Prędkość cyrkulacji U_c jest istotnym czynnikiem wpływającym na średni czas przebywania pęcherzy gazowych w cieczy, powierzchnię międzyfazową na granicy faz gaz–ciecz oraz współczynniki wnikania masy i ciepła [15]. Podobnie jak hold-up, prędkość cyrkulacji cieczy istotnie zależy od prędkości strumienia gazu w_g podawanego do reaktora. Wzrost objętościowego natężenia przepływu strumienia gazu powoduje zwiększenie prędkości cyrkulacji, co z kolei wpływa na porywanie pęcherzy gazu ze strefy separacji do strefy opadającej [15].

Warto zauważyć, że przyciągane przez pole magnetyczne małe pęcherze gazowe powodują znaczny wzrost hold-up w strefie wznoszącej. Można więc przypuszczać, że w strefie separacji następuje ucieczka pęcherzy o dużych średnicach, natomiast małe pęcherze przepływają z cieczą do strefy opadającej. Ruch pęcherzy o małych średnicach sprzyjają ich recyrkulacji z cieczą z powrotem do strefy wznoszącej poprzez strefę przydenną. Spowoduje to obecność w strefie wznoszącej zarówno pęcherzy recyrkulowanych, jak również dostarczonych z nową porcją gazu dyspergowanego przez bełkotkę. Jak podaje Chisti [5], reaktory airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy charakteryzują się tym, że siła napędowa cyrkulacji zależy od całkowitej wartości hold-up w całym aparacie i jej wzrost determinowany jest głównie przez wzrost hold-up w strefie wznoszącej.

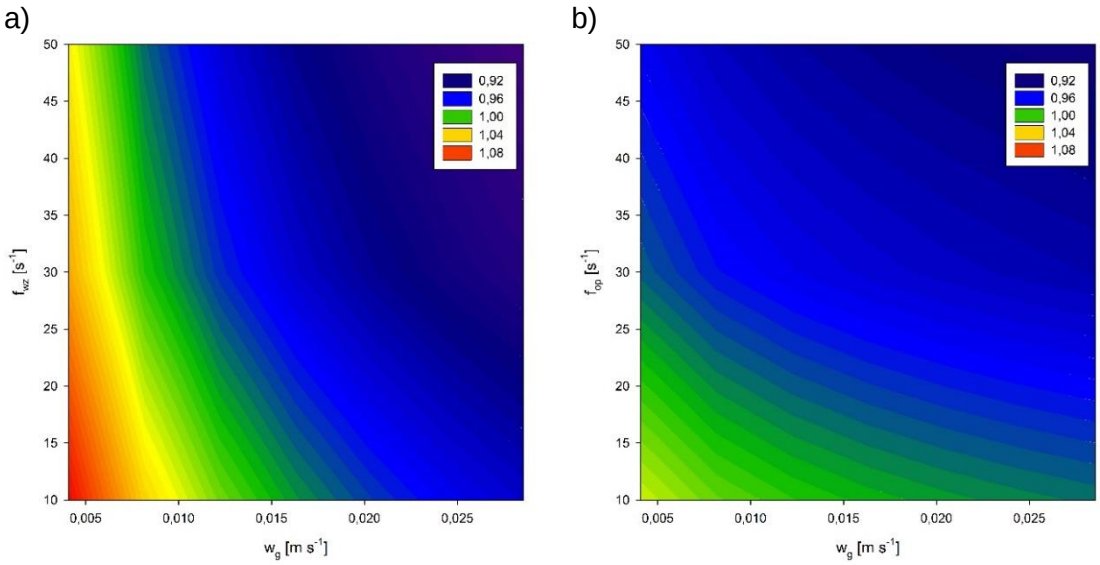
Zjawisko przyciągania pęcherzy przez pole magnetyczne wynika przede wszystkim z paramagnetycznego charakteru tlenu, który może być rozdzielany z mieszanin gazowych takich jak powietrze, poprzez silne oddziaływanie pola magnetycznego Jak podaje Iwasaka i in. [12], pole magnetyczne może być stosowane do kontroli przepływu substancji paramagnetycznych i diamagnetycznych w cieczach. W dostępnej literaturze przedmiotu wykazano, że statyczne pole magnetyczne może znacząco zwiększać rozpuszczalność tlenu w wodzie [18].

W celu oceny wpływu wirującego pola magnetycznego na czas i prędkość cyrkulacji, zaproponowano tzw. współczynnik efektywności E, który zdefiniowano zależnością (7):

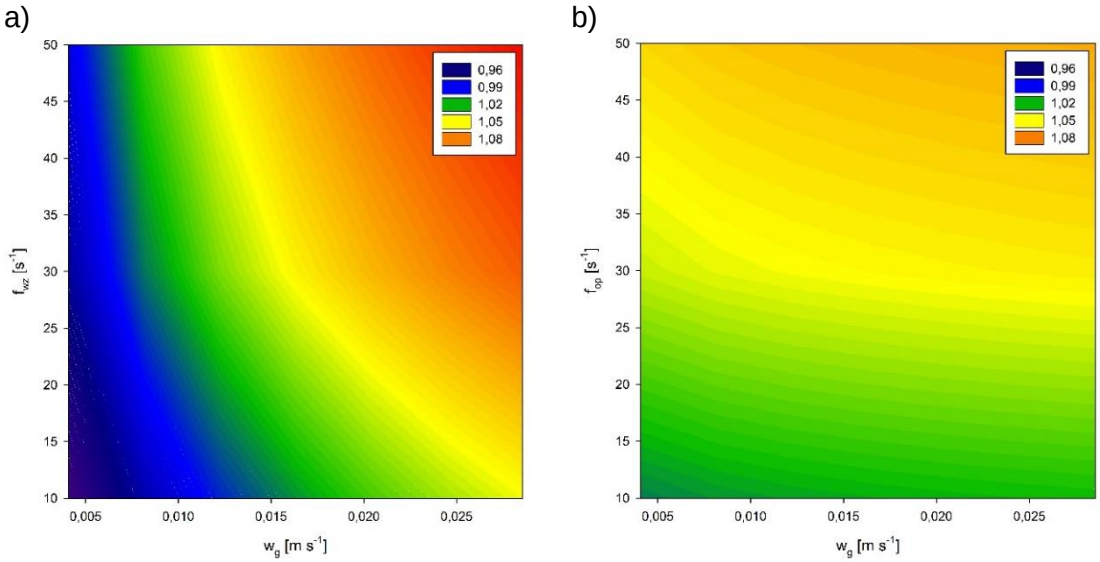
$$\mathrm{E} = \frac{|\Psi|_{WPM}}{|\Psi|_{WPM=0}} \tag{7}$$

gdzie: $|\psi|_{WPM}$ – wartości wielkości mierzonej pod wpływem wirującego pola magnetycznego, $|\psi|_{WPM=0}$ – wartości wielkości mierzonej bez wpływu wirującego pola magnetycznego.

Odpowiednie odniesienie wartości wielkości mierzonych wyznaczonych podczas ekspozycji wirującego pola magnetycznego do wartości bez wpływu pola pozwoliło na opracowanie rozkładów wartości współczynników efektywności E w funkcji prędkości liniowej gazu w_g oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego f_{WPM}. Uzyskane wartości współczynnika E dla czasu cyrkulacji t_c oraz prędkości cyrkulacji U_c przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5 oraz 6. W celu wskazania wpływu lokalizacji ekspozycji wirującego pola magnetycznego, wartości współczynnika efektywności E w przypadku ekspozycji pola w strefie wznoszącej przedstawiono na rys. 5a i 6a oraz strefie opadającej na rys. 5b i 6b.



Rys. 5. Wartości współczynnika efektywności dla czasu cyrkulacji w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego podczas ekspozycji a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej



Rys. 6. Wartości współczynnika efektywności dla prędkości cyrkulacji cieczy w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości wirującego pola magnetycznego podczas ekspozycji a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej

Analizując przedstawione powyżej wykresy można zauważyć, że ekspozycja wirującego pola magnetycznego w strefie wznoszącej powoduje znaczny wzrost prędkości cyrkulacji cieczy (oraz spadek czasu cyrkulacji) w obrębie wysokich prędkości przepływu. Zwiększenie prędkości cyrkulacji U_c osiągane jest przez wzrost prędkości liniowej gazu w_g oraz w wyniku oddziaływania pola. Przedstawione na rys. 5b i 6b rozkłady współczynnika efektywności E wykazują, że pozytywny wpływ pola magnetycznego na wzrost prędkości U_c i spadek czasu t_c cyrkulacji jest osiągany w szerokim zakresie prędkości liniowych gazu. Widoczny jest efekt

ujednolicenia wpływu pola w całym zakresie prędkości w_g. Podobnie jak w przypadku ekspozycji pola w strefie wznoszącej, również w strefie opadającej wzrost częstotliwości WPM powoduje wzrost intensywności cyrkulacji cieczy w reaktorze airlift. Jest to ściśle związane ze wzrostem różnic hold-up, które widoczne są na rys. 2. Przypuszcza się, że obserwowane ujednolicenie wpływu pola w strefie opadającej wynika z mniej burzliwego przepływu płynów w strefie opadającej w porównaniu do strefy wznoszącej. Strefa wznosząca charakteryzuje się wysoce burzliwym przepływem, ponieważ w strefie tej wprowadzany jest strumień gazu o dużej prędkości liniowej. Jak wspomniano, to powoduje duży hold-up w tej strefie reaktora, zwiększony dodatkowo przez oddziaływanie WPM. Do strefy opadającej porywane są jedynie pęcherze o mniejszych średnicach, dodatkowo przyciągane przez pole magnetyczne. Wzrost objętościowego strumienia gazu powoduje skłonność do koalescencji pęcherzy gazowych o dużych prędkościach wznosu. Wzrostowi prędkości cyrkulacji towarzyszy zwiększenie szybkości odgazowania cieczy w strefie separacji i utrata zwłaszcza dużych pęcherzy. Natomiast jak wiadomo, za wzrost powierzchni międzyfazowej odpowiadają przede wszystkim pęcherze o małych średnicach, podatne na oddziaływanie WPM.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawione w pracy wyniki badań potwierdziły, że stopień zatrzymania gazu w cieczy, czas i prędkość cyrkulacji zależą przede wszystkim od prędkości liniowej strumienia gazu w strefie wznoszącej. Stwierdzono również, że ekspozycja pola magnetycznego ma istotny wpływ na wartości wielkości mierzonych. Wykazano wpływ zarówno częstotliwości, jak i lokalizacji miejsca ekspozycji wirującego pola magnetycznego na proces cyrkulacji cieczy. Stwierdzono, że ekspozycja WPM w strefie wznoszącej powoduje zwiększenie intensywności cyrkulacji cieczy zwłaszcza w obszarze wysokich prędkości liniowych strumienia gazu i częstotliwości WPM. Natomiast ekspozycja WPM w strefie opadającej charakteryzuje się ujednoliceniem wpływu WPM na cyrkulację cieczy w szerokim zakresie zmiennych procesowych.

Zaobserwowane różnice w sposobie oddziaływania pola magnetycznego w strefie wznoszącej i opadającej prawdopodobnie wynikają z różnic w burzliwości przepływu płynów w tych strefach. Strefa wznosząca cechuje się wysokim stopniem zatrzymania gazu w cieczy oraz doprowadzeniem energii ze strumieniem gazu. Strefa opadająca z kolei charakteryzuje się obecnością mniejszej ilości drobnych pęcherzy i mniej intensywnym przepływem.

Źródła literaturowe dowodzą, że tlen znajdujący się w dostarczanym strumieniu powietrza ma właściwości paramagnetyczne i wykazuje podatność na oddziaływanie pola magnetycznego. Na tej podstawie stwierdzono, że ekspozycja wirującego pola magnetycznego może zapewnić zwiększenie dyspersji tlenu w cieczy, co jest kluczowym zagadnieniem w aspekcie zastosowania reaktorów airlift w procesach biochemicznych w obecności materii ożywionej.

LITERATURA

[1] Al-Qodah Z., Al-Hassan M. Phase holdup and gas-to-liquid mass transfer coefficient in magneto stabilized GLS airlift fermenter. *Chemical Engineering Journal* 79 (2000), 41–52.
[2] Al-Qodah Z. Continuous production of antibiotics in an airlift fermentor utilizing a transverse magnetic field. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 87 (2000), 37–55.
[3] Al-Qodah Z. Hydrodynamic behavior of a magneto airlift column in a transverse magnetic field. The Canadian Journal of Chemical Engineering 78 (2000), 458–467.
[4] Al-Qodah Z., Lafi W. Modeling of antibiotics production in magneto three-phase airlift fermenter. *Biochemical Engineering Journal* 7 (2001), 7–16.
[5] Chisti M.Y. *Air-lift bioreactors*. Elsevier Science Publishers LTD, 1989.
[6] Grzywacz R. *Właściwości stacjonarne bioreaktorów barbotażowych typu air-lift*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2012.
[7] Hamood-Ur-Rehman M. Mixing characteristics of external loop airlift bioreactor using electrical resistance tomography. Ryerson University, 2012. Theses and dissertations. Paper 778.
[8] Hobler T. *Ruch ciepła i wymienniki*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1979.
[9] Hristov J. External loop airlift with magnetically controlled liquid circulation. Powder Technology 149 (2005),180–194.
[10] Hristov J. External-loop airlift magnetically stabilized bed-minimum stabilization and fluidization conditions. *China Particuology* 3 (2005), 197–203.
[11] Hristov J.Y. Liquid velocity control in an external loop airlift by means of magnetizable particles. *Transport Phenomena in Two-Phase Flow* 3 (1998), 27–34.
[12] Iwasaka M., Ikehata M., Miyakoshi J., Ueno S. Strong static magnetic field effects on yeast proliferation and distribution. *Bioelectrochemistry* 65 (2004), 59–68.
[13] Karcz J., Bitenc M., Kacperski Ł. Badania hydrodynamiki w kolumnie air-lift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 49 (2010), 57–58.
[14] Li Z.Y., Guo S.Y., Li L., Cai M.Y. Effects of electromagnetic field on the batch cultivation and nutritional composition of Spirulina platensis in an air-lift photobioreactor. *Bioresource Technology* 98 (2007), 700–705.
[15] Merchuk J., Gluz M. *Bioreactors, Air-lift Reactors*. W: Encyclopedia of Bioprocess Technology. Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel, 2002.
[16] Raja Rao T.R., Sonolikar R.L., Saheb S.P. Influence of magnetic field on the performance of bubble columns and airlift bioreactor with submersed microorganisms. *Chemical Engineering Science* 52 (1997), 4155–4160.
[17] Rakoczy R. Analiza teoretyczno-doświadczalna wpływu wirującego pola magnetycznego na wybrane operacje i procesy inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2011.
[18] Rakoczy R., Lechowska J., Kordas M., Konopacki M., Fijałkowski K., Drozd R. Effects of rotating magnetic field on gas-liquid mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Journal* 327 (2017), 608–617.
[19] Szewczyk K.W. *Technologia biochemiczna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995.
[20] Villadsen J. *Fundamental Bioengineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2016.
[21] Weng D.C., Cheng L.M., Han Y., Zhu W., Xu S.M., Ouyang F. Continuous ethanol fermentation in a three-phase magnetic fluidized bed bioreactor. *Journal of American Institute of Chemical Engineers* 88 (1992), 107–115.

Jakub ŁOPIŃSKI, Ewelina BEK, Krzysztof KOWALCZYK

POWŁOKI OGNIOCHRONNE MODYFIKOWANE HALOIZYTEM

INTUMESCENT COATINGS MODIFIED WITH A HALLOYSITE

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

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu nanonapełniaczy haloizytowych na właściwości epoksydowych powłok pęczniejących. W badaniach wstępnych wytypowano rodzaj substancji błonotwórczej; przetestowano trzy żywice dianowe, tj. stałą (Epidian 2) oraz dwie ciekłe (Epidian 4 oraz Epidian 6) które utwardzano tetraetylenopentaminą (TEPA), izoforonodiaminą (IDA) lub ksylilenodiaminą (XDA). Powłoki pęczniejące zawierały klasyczne składniki układów przeciwpożarowych tj. pentaerytryt (źródło węgla), polifosforan amonu (źródło kwasu), melaminę (porofor), a także napełniacze i substancje pomocnicze. Na podstawie badań ogniochronności i stopnia spęcznienia wytworzonych powłok wytypowano układ bazujący na Epidianie 2 i IDA jako wzorcowy i poddano modyfikacji nanonapełniaczami haloizytowymi (płytkowym oraz rurkowym), które wprowadzono w ilości 0,5, 1 lub 2 cz. mas. w przeliczeniu na 100 cz. suchej masy kompozycji powłokowej. Stwierdzono, że najmniejszy dodatek minerału spowodował obniżenie zarówno twardości powłok (o około 50%) jak i ich cech ogniochronnych. Większe stężenie nanonapełniacza (zarówno typu płytkowego jak i rurkowego) spowodowało jednak wzrost twardości i obniżenie ogniochronności . Podobną zależność zaobserwowano dla stopnia spęcznienia karbonizatów powłok zawierających haloizyt rurkowy (dodatek 0,5 cz. mas. spowodował wzrost, natomiast, większy udział nanonapełniacza w powłoce skutkował obniżeniem stopnia spęcznienia). W wypadku układów z haloizytem płytkowym stwierdzono ogólne zmniejszenie spęcznienia w odniesieniu do powłoki niemodyfikowanej. Niemniej jednak zastosowanie nanonapełniaczy haloizytowych wpłynęło pozytywnie na wytrzymałość mechaniczną karbonizatów. Zanotowano znaczący wzrost wytrzymałości na ściskanie pian z powłok zawierających 0,5 lub 1 cz. mas. dowolnego minerału.

Słowa kluczowe: powłoka pęczniejąca, haloizyt, nanonapełniacz, stopień spęcznienia.
Keywords: intumescent coating, halloysite, nanofiller, intumescent factor.

WPROWADZENIE

Powłoki pęczniejące (PPE) są stosowane od niemal 50 lat do ochrony termicznej podłoży stalowych. Jednak nieustannie prowadzone są badania mające na celu poprawę ich właściwości ogniochronnych poprzez optymalizację składu chemicznego (poprawa trwałości i wytrzymałości mechanicznej karbonizatu), a także zrozumienie interakcji pomiędzy głównymi składnikami wymalowań podczas procesu tworzenia warstwy spienionej [1]. Wyróżniamy kilka podstawowych składników farb/powłok pęczniejących, tj. substancję błonotwórcza, tzw. źródło kwasu (środek odwadniający), źródło węgla oraz substancję spieniającą (porofor). Obecność środka odwadniającego (najczęściej stosowane źródło kwasu to polifosforan amonu, APP) jest kluczowa dla efektywnej pirolizy związku będącego źródłem węgla, oraz samej substancji błonotwórczej, w efekcie czego w podwyższonej temperaturze formowana jest warstwa

zwęglona (karbonizat). Jako źródło węgla najczęściej stosowane są poliole, głównie pentaerytryt (PER) i dipentaerytryt.. Natomiast kluczowym dla procesów spęczniania tworzonego karbonizatu jest porofor, czyli substancja, która na skutek rozkładu termicznego generuje niepalne gazy spieniające zwęgloną powłokę. Najczęściej w tym celu stosuje się organiczne związki azotu, głównie melaminę (MEL). Właściwy dobór składników PPE zależy przede wszystkim od ich właściwości termicznych; prawidłowy/efektywny proces powstawania karbonizatu przebiega tylko przy określonej sekwencji procesów rozkładu termicznego składników wymalowania. Dopiero w takim przypadku wypienianie PPE jest w pełni skuteczne i zapewnia odpowiednią ochronę termiczną podłoża. Generalnie, substancja błonotwórcza PPE powinna mięknąć i ulegać rozkładowi termicznemu w temperaturze poniżej temperatury rozkładu substancji spieniającej. Musi ona być również niepalna. Pierwszymi substancjami spełniającymi wymienione kryteria były układy chloroakrylowe [2]. Jednak szybko zaczęto szukać dla nich bezchlorowych zamienników. Obecnie stosuje się polimery i kopolimery akrylowe i winylowe, poliuretany, żywice melaminowo- i fenolowo-formaldehydowe oraz epoksydowe [3–5]. W celu modyfikacji właściwości ogniochronnych PPE niezbędne jest stosowanie odpowiednich dodatków, takich jak: mikro- i nanonapełniacze, Często, komponowane PPE cechują się przekroczoną wartością krytycznego stężenia objętościowego napełniaczy, co ma na celu maksymalne zwiększenie pojemności cieplnej powłoki [6]. Negatywnym skutkiem stosowania tego zabiegu jest obniżenie właściwości mechanicznych i dekoracyjnych, co prowadzi do konieczności stosowania dodatkowej (niepęczniejącej) warstwy wierzchniej. Najpowszechniej stosowanym napełniaczem/pigmentem w układach pęczniejących – ze względu na nietoksyczność, niepalność, stabilność termiczną, nierozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych – jest rutylowa forma ditlenku tytanu. Podstawowym celem jego stosowania jest jednak zapewnienie możliwości tworzenia związków typu Ti-P (wzmacniających karbonizat) w wyniku wysokotemperaturowej reakcji bieli tytanowej z polifosforanem amonu. Niemniej jednak prowadzone są badania w zakresie stosowania innych napełniaczy w PPE. Dla przykładu, odnotowano poprawę właściwości ogniochronnych PPE modyfikowanych: tlenkiem i wodorotlenkiem glinu, krzemionką koloidalną [7], tlenkami molibdenu i żelaza [8], wermikulitem [9], wolastonitem [10]. W ostatnich latach coraz bardziej na znaczeniu zyskują nanonapełniacze. Swoją atrakcyjność zawdzięczają temu, że często ich niewielki dodatek powoduje istotne zmiany właściwości produktu finalnego. Nanonapełniacze takie jak nanocząstkowy tlenek cynku, krzemiany warstwowe i nanorurki węglowe mogą znacząco poprawić właściwości barierowe, odporność termiczną i chemiczną oraz odporność na zarysowanie, ścieranie i na promieniowanie UV różnego rodzaju wymalowań [11]. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu nanonapełniaczy haloizytowych na ogniochronne właściwości epoksydowych PPE, a także bezpośrednio na cechy utworzonych z nich karbonizatów (stopień spęcznienia, wytrzymałość na ściskanie). Przed właściwymi testami na podstawie wyników badań ogniochronności wytypowano rodzaj substancji błonotwórczej, tj. rodzaj żywicy epoksydowej oraz utwardzacza aminowego.

CZĘŚĆ ESPERYMENTALNA

Farby, zastosowane do wytworzenia PPE, przygotowano z następujących komponentów:
– stała dianowa żywica epoksydowa, liczba epoksydowa 0,25 mol/100g (Epidian 2; Z.Ch. „Ciech-Sarzyna", Nowa Sarzyna);
– wysokolepka dianowa żywica epoksydowa, liczba epoksydowa 0,43 mol/100g (Epidian 4; Z.Ch. „Ciech-Sarzyna");
– ciekła dianowa żywica epoksydowa, lepkość ok. 12,5 Pa·s, liczba epoksydowa 0,52 mol/100g (Epidian 6; Z.Ch. „Ciech-Sarzyna");
– poliwinylobutyral (PVB) zawierający ≥97,5% substancji nielotnych (Mowital B30HH; „Kuraray", Japonia);
– tetraetylenopentamina (TEPA) m. mol. 189,3 g/mol, liczba wodorów aminowych w cząsteczce L_h = 7 („Chemika", Rybnik);
– izoforonodiamina (IDA), m. mol. 170,3 g/mol, L_h = 4 („Fluka", Niemcy);
– ksylilenodiamina (XDA) m. mol. 136.2 g/mol, L_h = 4 („Fluka");
– polifosforan amonu (typu II), średnia średnica cząstek 18 μm (FR Cross 487; „Budenheim", Niemcy);
– melamina (MEL) średnia średnica cząstek 40 μm (Melafine; „OCI Nitrogen", Niemcy);
– pentaerytryt (PER) średnia średnica cząstek 32 μm („D&R", Włocławek);
– ditlenek tytanu (TiO_2 – odmiana polimorficzna o strukturze rutylu) średnia średnica cząstek 290 nm (Tytanpol R-001; GA Z.Ch. „Police", Police);
– boran cynku siedmiowodny, średnia średnica cząstek 32 μm („POCH", Gliwice);
– haloizyt płytkowy HP (FNNTW; „NBD Farben", Krotoszyn);
– haloizyt rurkowy HR (Halloysite Nanoclay; „Sigma-Aldrich", Niemcy);
– dodatek dyspergujący na bazie estru kwasu karboksylowego (Disperbyk 108; „BYK-Chemie", Niemcy);
– odpieniacz silikonowy (Byk-066N; „BYK-Chemie");
– ksylen („Chempur", Piekary Śląskie);
– 1-butanol („Chempur");
– keton diizobutylowy (DIBK; „Sigma-Aldrich").

Tabela 1. Receptury farb niemodyfikowanych

Symbol farby	E2/TEPA	E2/IDA	E2/XDA	E4/TEPA	E4/IDA	E4/XDA	E6/TEPA	E6/IDA	E6/XDA
Żywica epoksydowa	Epidian 2[1]			Epidian 4[1]			Epidian 6		
	14,75	15,27	14,46	21,69	22,03	22,09	23,47	23,61	23,61
Mowital[2]	1,77	1,84	1,81	1,7	1,83	1,78	1,69	1,87	1,71
FR Cros 487	28,44	29,61	29,07	27,45	29,43	28,66	27,27	30,15	27,54
Melafine	14,22	14,81	14,54	13,73	14,72	14,33	13,64	15,08	13,77
Pentaerytryt	9,48	9,87	9,69	9,15	9,81	9,55	9,09	10,05	9,18
Tytanpol R-001	3,65	3,8	3,73	3,52	3,78	3,68	3,5	3,87	3,54

Boran cynku	3,65	3,8	3,73	3,52	3,78	3,68	3,5	3,87	3,54
Disperbyk 108	1,49	1,55	1,52	1,43	1,54	1,5	1,43	1,58	1,44
Byk 066N	0,15	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15	0,14	0,16	0,14
Utwardzacz	1,05	1,67	1,34	1,68	2,68	2,15	2,03	3,28	2,48
Rozpuszczalnik[3]	12,63	9,29	10,81	15,99	10,25	12,43	22,99	14,82	22,2
Suma [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100

1–70% mas. – roztwór żywicy w rozpuszczalniku; 2-10% mas. – roztwór w rozpuszczalniku; 3 – mieszanina ksylenu, butanolu i diizobutyloketonu w stosunku masowym 1 : 0,2 : 0,1

Tabela 2. Receptury farb modyfikowanych haloizytem

Symbol farby	E2/IDA-P05	E2/IDA-P1	E2/IDA-P2	E2/IDA-R05	E2/IDA-R1	E2/IDA-R1
Rodzaj haloizytu		HP			HR	
Dodatek haloizytu [cz,wag,]	0,5	1	2	0,5	1	2
Epidian 2[1]	15,47	15,51	15,82	15,62	15,33	15,36
Mowital[2]	0,17	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
FR Cros 487	27,72	27,78	28,35	27,99	27,46	27,51
Melafine	13,86	13,89	14,18	14	13,73	13,76
Pentaerytryt	9,24	9,26	9,45	9,33	9,15	9,17
Tytanpol R-001	3,56	3,57	3,64	3,59	3,53	3,53
Boran cynku	3,56	3,57	3,64	3,59	3,53	3,53
Haloizyt	0,38	0,77	1,57	0,39	0,76	1,52
Disperbyk 108	1,46	1,45	1,48	1,46	1,43	1,44
Byk 066N	0,15	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14
IDA	1,55	1,58	1,60	1,56	1,55	1,55
Rozpuszczalnik[3]	22,88	22,31	19,94	22,15	23,22	22,32

1–70% mas. – roztwór żywicy w rozpuszczalniku; 2-10% mas. – roztwór w rozpuszczalniku; 3 – mieszanina ksylenu, butanolu i diizobutyloketonu w stosunku masowym 1 : 0,2 : 0,1

Dyspersję napełniaczy i substancji pomocniczych w roztworze żywicy epoksydowej otrzymano przy użyciu disolwera laboratoryjnego z tarczą do trudnego wprowadzania o średnicy 30 mm („VMA-Getzmann”, Niemcy). W tym celu do kubka disolwera odważono wszystkie składniki ciekłe (poza utwardzaczem) i mieszano przez 3 minuty (450 obr./min.). Następnie zwiększono obroty (1200 obr./min.) i wprowadzono napełniacze (i nanonapełniacz w przypadku powłok modyfikowanych). Całość dyspergowano przez 30 minut (3000 obr./min). Do otrzymanej dyspersji wprowadzano następnie utwardzacz aminowy i całość mieszano ręcznie za pomocą szpatułki przez 3 minuty. Skład przygotowanych farb przedstawiono w tabelach 1 (układy bez haloizytu) i 2 (układy z haloizytami). Po 30 min od zmieszania składników daną farbę aplikowano na odtłuszczone płytki stalowe (Q-Panel S46, Q-lab, Niemcy) o wymiarach

100 × 100 × 0,8 mm za pomocą aplikatora nastawnego. Po aplikacji pozostawiano je na 2 dni w temperaturze pokojowej, po czym dotwardzono przez 48 h w temperaturze 45°C. Pomiar grubości powłok wykonano miernikiem elektromagnetycznym Byko-test 8500 („Byk-Gardner", Niemcy) zgodnie z normą PN-EN ISO 2808. Twardość oznaczono przy użyciu twardościomierza Elcometer 3095 (metoda Bucholza) według normy PN-EN ISO 2815. W celu określenia właściwości ogniochronnych powłok przeprowadzono badanie w piecu ogrzewanym zgodnym ze znormalizowaną krzywą temperatura-czas, która odzwierciedla w pełni rozwinięty pożar celulozowy wewnątrz budynku. Piec wyposażono w 6 termopar. Po dwie umieszczono w środkowej części dwóch gniazd i rejestrowano temperaturę podłoża stalowego pokrytego PPE (dwie próbki). Pozostałe służyły do mierzenia temperatury w piecu. Krzywe temperatura-czas dla badanych próbek zostały zarejestrowane z użyciem komputera sprzężonego z termoparami. Test prowadzono do momentu osiągnięcia przez pomalowane podłoże stalowe założonej temperatury krytycznej (450°C). Na podstawie badań wyznaczono:

– ogniochronność powłok (OC, tj. czas do osiągnięcia temperatury krytycznej, min);
– indeks ogniochronności (I-OC, będący ilorazem ogniochronności danej powłoki i jej początkowej grubości, min/mm),
– stopień spęcznienia (SS, będący ilorazem grubości powłoki po i przed testem ogniochronności, j.u.).

Badania wytrzymałości mechanicznej karbonizatów polegały na wciskaniu w spienioną powłokę stalowego wgłębnika (w kształcie walca o średnicy 20 mm). Szybkość wciskania wynosiła 10 mm/min. Badanie zostało przeprowadzone za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z010 (Niemcy). Jako wynik końcowy przyjęto średnią wartość siły niezbędnej do wywołania odkształcenia względnego spienionej próbki wynoszącego 5, 10, 15 i 20%.

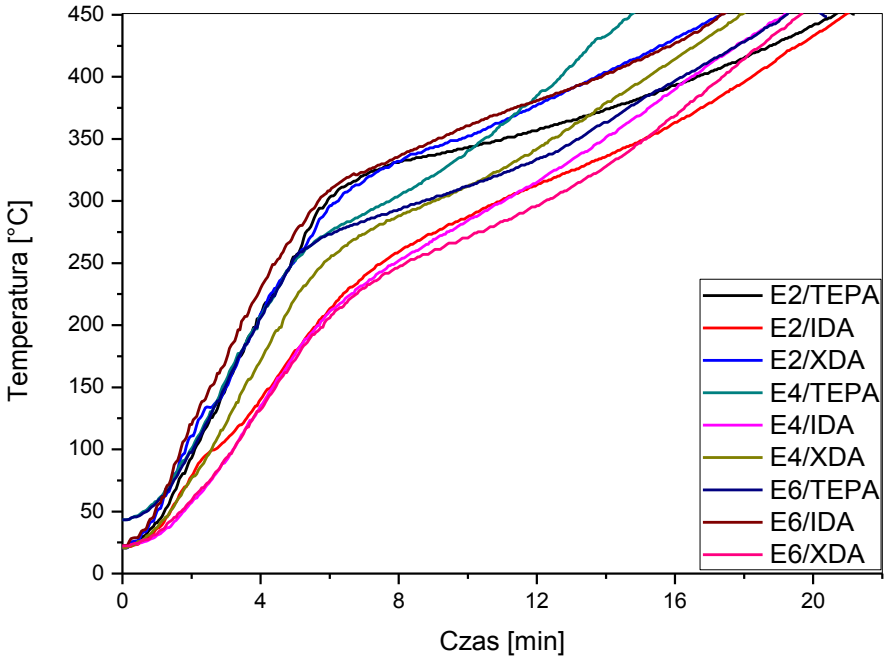
WYNIKI I DYSKUSJA

Początkowo przeprowadzone badania skupiały się na wybraniu odpowiedniego składu powłoki pęczniejącej niezawierającej nanonapełniacza haloizytowego (tj. wyselekcjonowaniu rodzaju żywicy epoksydowej i utwardzacza aminowego). Dopiero w kolejnych etapach pracy określono wpływ minerału na cechy wymalowań ogniochronnych. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe temperaturowe dla powłok niezawierających haloizytu (zarejestrowane podczas testów z wykorzystaniem programowalnego pieca). Wartości ogniochronności, indeksu ogniochronności oraz stopnia spęcznienia powłok zestawiono w tabeli 3. Dodatkowo przedstawiono także czas niezbędny do osiągnięcia przez podłoże stalowe (pokryte daną powłoką) temperatury rzędu 100, 200 i 300°C.

Tabela 3. Właściwości ogniochronne powłok niemodyfikowanych

Symbol powłoki	Czas[1] [min]			OC [min]	I-OC [min/mm]	SS [j.u.]
	100°C	200°C	300°C			
E2/TEPA	2,2 ± 0,1	4,0 ± 0,3	6,8 ± 1,1	20,0 ± 1,0	25,2 ± 5,0	9,8 ± 2,3
E2/IDA	2,2 ± 0,7	4,5 ± 1,5	8,7 ± 3,3	19,6 ± 1,9	25,2 ± 2,9	12,4 ± 4,3
E2/XDA	1,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	6,2 ± 0,1	17,4 ± 0,0	22,3 ± 1,2	9,2 ± 0,6
E4/TEPA	2,0 ± 0,0	3,9 ± 0,0	7,8 ± 0,0	14,8 ± 0,0	14,8 ± 0,0	6,6 ± 0,0
E4/IDA	2,5 ± 1,1	4,5 ± 1,7	8,2 ± 4,0	17,5 ± 2,3	20,7 ± 5,0	8,4 ± 0,1
E4/XDA	2,3 ± 0,4	4,1 ± 0,7	7,4 ± 2,2	18,6 ± 1,0	20,8 ± 2,5	9,0 ± 0,9
E6/TEPA	2,4 ± 0,4	4,3 ± 0,5	9,1 ± 0,5	17,2 ± 3,0	23,3 ± 4,3	9,6 ± 1,8
E6/IDA	2,0 ± 0,4	3,8 ± 0,5	6,6 ± 1,4	17,2 ± 0,3	20,5 ± 3,1	7,2 ± 0,9
E6/TEPA	2,7 ± 0,7	5,0 ± 1,1	10,2 ± 3,0	18,1 ± 2,2	20,7 ± 0,4	7,3 ± 1,0

1 – czas do osiągnięcia przez podłoże temperatury 100, 200, 300°C



Rys. 1. Krzywe temperaturowe podłoża pokrytego powłokami niemodyfikowanymi

Jak można zauważyć krzywe prezentujące temperaturę podłoża mają podobny kształt (do temperatury około 200–250°C). Zauważalne różnice zaczynają się pojawiać dopiero po przekroczeniu tej temperatury i wynikają z faktu rozpoczęcia początkowych procesów pęcznienia (degradacja substancji błonotwórczej, rozkład APP i MEL). Wartym odnotowania jest także fakt, że szybkość przyrostu temperatury ochranianego podłoża ulega znaczącemu obniżeniu dopiero po rozpoczęciu procesu spieniania powłoki. Można też zauważyć istnienie korelacji pomiędzy stopniem spęcznienia, a ogniochronnością. Dłuższy czas izolacji termicznej powiązany jest z wyższym stopniem spęcznienia, co prawdopodobnie wynika z faktu, iż ciepłe powietrze jest odizolowane grubszą powłoką spienioną. Generalnie, najwyższą ogniochronność

oraz indeks ogniochronności zanotowano dla powłok bazujących na żywicy Epidian 2. Spośród tych układów najdłuższą ochronę ogniową zapewniały powłoki utwardzone za pomocą TEPA lub IDA (po 25,2 min/min). Biorąc jednak pod uwagę mniejsze odchylenie standardowe analizowanych parametrów, kompozycję E2/IDA wytypowano do dalszych badań w zakresie modyfikacji nanonapełniaczami haloizytowymi. Analizę wpływu haloizytu na cechy układu pęczniejącego, bazującego na Epidianie 2 oraz izoforonodiaminie (E2/IDA), rozpoczęto od oceny twardości wymalowań (tab. 4). Zastosowanie nanonapełniacza spowodowało obniżenie twardości powłok (o około 50% przy dodatku 0,5 cz. mas.), jednakże wraz ze wzrostem stężeniu minerału w układzie twardość rosła, zarówno w przypadku haloizytu o strukturze płytkowej, jak i rurkowej. Twardość powłok zawierających 2 cz. wag, haloizytu była zbliżona lub nieznacznie wyższa niż twardość powłoki odniesienia.

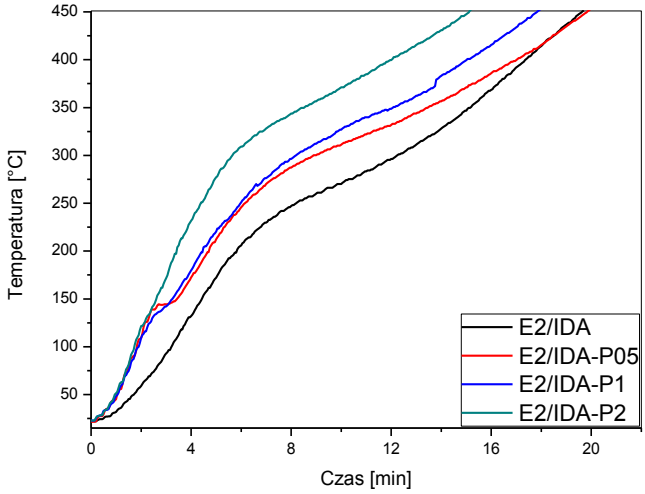
Tabela 4. Twardości oraz właściwości ogniochronne powłok pęczniejących modyfikowanych haloizytem

Symbol powłoki	Twardość [j.u.]	Czas[1] [min]			OC	I-OC [min/mm]	SS [j.u.]
		100°C	200°C	300°C			
E2/IDA	73 ± 7	2,2	4,5	8,7	19,6	25,2	12,4
E2/IDA-P05	37 ± 6	1,9	4,7	8,9	19,9	25,7	14,8
E2/IDA-P1	49 ± 10	1,9	4,5	8,2	17,9	23,1	6,1
E2/IDA-P2	60 ± 11	1,8	3,4	5,7	15,1	16,9	9,4
E2/IDA-R05	36 ± 9	1,8	4,0	6,9	20,2	22,2	9,2
E2/IDA-R1	52 ± 4	1,8	3,7	6,4	19,6	21,2	9,4
E2/IDA-R2	79 ± 14	1,6	3,9	6,5	15,3	20,3	9,0

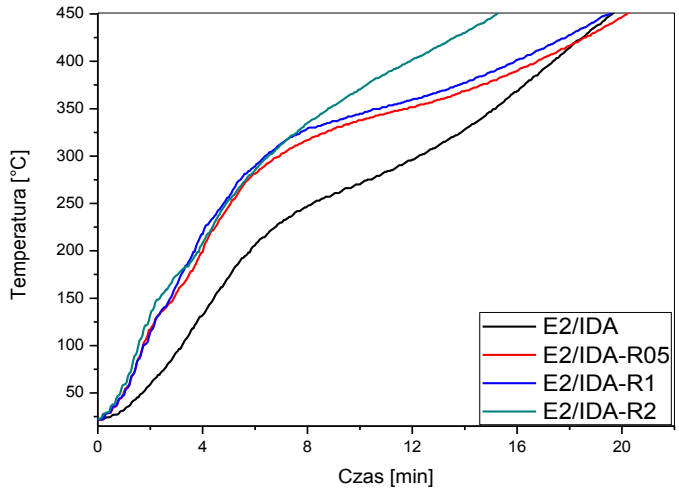
1–czas do osiągnięcia przez podłoże temperatury 100, 200, 300°C

Wyniki przedstawione w tabeli 5 wskazują, że wprowadzenie haloizytu płytkowego (0,5 cz. mas.) powoduje tylko nieznaczne podwyższenie wartości OC i I-OC, a także stopnia spęcznienia (o ok. 2,4 j.u.). Z kolei dodatek większej ilości HP (tj. 1 lub 2 cz. mas.) skutkuje już znaczącym skróceniem czasu ogniochronności względem powłoki wzorcowej (o 1,7 min. przy dodatku 1 cz. mas. i o 4,5 min przy 2 cz. mas.). Także stopień spęcznienia był znacząco niższy w porównaniu do E2/IDA (redukcja z 12,4 j.u. do 6,1 j.u. dla E2/IDA-P1 oraz do 9,4 j.u. dla E2/IDA-P2). Nieco inaczej wygląda sytuacja w przypadku powłok modyfikowanych haloizytem rurkowym; dodatek 0,5 cz. mas. HR spowodował jedynie podwyższenie OC (do 20,2 min), natomiast wprowadzenie 1 cz. mas. skutkowało już nieznacznym obniżeniem OC (do 19,6 min). W obu przypadkach nastąpiło obniżenie I-OC (odpowiednio o 3 i 4 min/mm). Wprowadzenie maksymalnej ilości tego haloizytu spowodowało już drastyczne pogorszenie właściwości ogniochronnych, tak jak w przypadku układów z haloizytem płytkowym. Z kolei stopień spęcznienia wszystkich układów zawierających haloizyt rurkowy wynosił ok. 9 j,u, i był niższy w stosunku do powłoki odniesienia. W przypadku powłok modyfikowanych haloizytem nie da się potwierdzić korelacji pomiędzy stopniem spęcznienia, a właściwościami ogniochronnymi

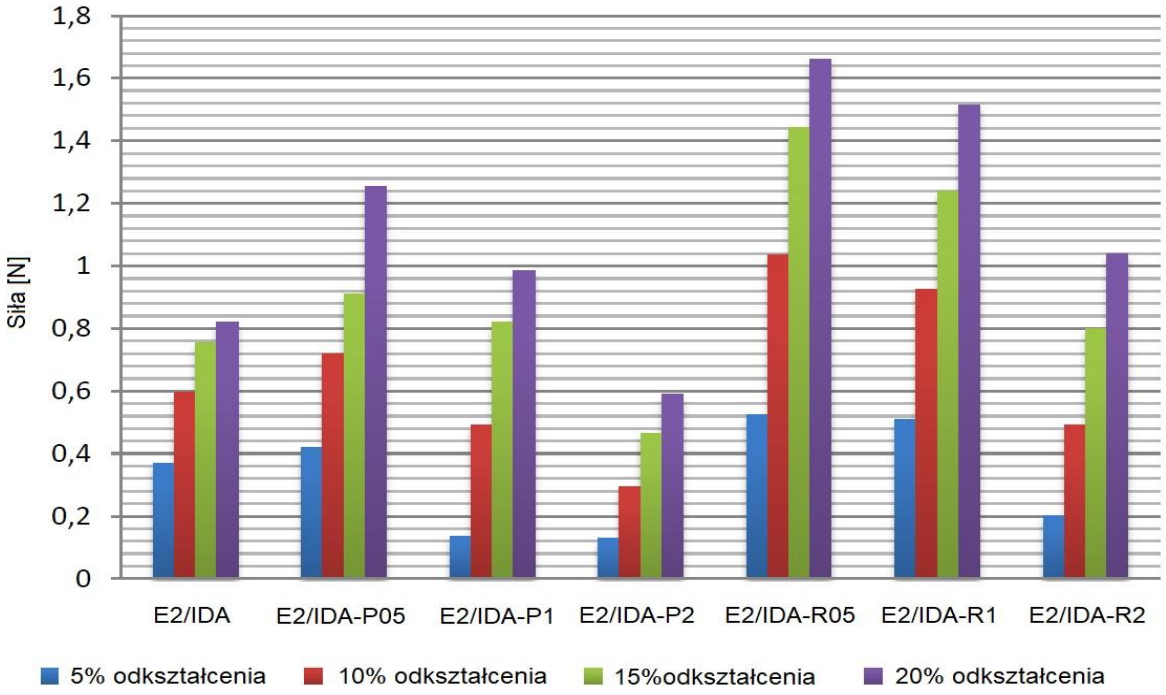
(zaobserwowanej w przypadku powłok niemodyfikowanych). Brak poprawy właściwości ogniochronnych powłok z haloizytem może wynikać, jak wskazano w pracy [12] z antagonistycznego działania haloizytu z APP w zakresie temperatur 350–650°C. Krzywe ogniochronności powłok modyfikowanych (rys. 2 oraz rys. 3) mają zbliżony kształt jednak warte odnotowania są pewne różnice. W przypadku powłok modyfikowanych wyraźne spowolnienie tempa nagrzewania podłoża z powłoką, które przypisywane jest rozpoczęciu pęcznienia rozpoczyna się w nieco wyższej temperaturze, co z kolei nasuwa wniosek, że być może dodatek haloizytu powoduje pogorszenie właściwości ogniochronnych powłok poprzez zaburzenie procesu pęcznienia, a jak wspomniano we wprowadzeniu kluczowe jest, aby poszczególne etapy rozkładu zachodziły w odpowiedniej kolejności. W przypadku powłoki zawierającej 2 cz. mas. haloizytu rurkowego zmniejszenie tempa nagrzewania podłoża praktycznie nie występuje, a stopień spęcznienia jest najniższy wśród powłok modyfikowanych haloizytem rurkowym. Ogólnie stopień spęcznienia jest niższy dla wszystkich powłok modyfikowanych z wyjątkiem E2/IDA-P05. W przypadku powłok modyfikowanych haloizytem płytkowym również można zaobserwować wymienione różnice, jednak przebieg krzywej reprezentującej nagrzewanie się płytki stalowej pokrytej powłoką E2/IDA-P2 nie odbiega tak znacząco od krzywych zarejestrowanych dla powłok zawierających mniejszą ilości nanonapełniacza. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie karbonizatów otrzymanych z powłoki wzorcowej oraz z powłok modyfikowanych haloizytem.



Rys. 2. Krzywe temperaturowe podłoża pokrytego powłokami modyfikowanymi haloizytem płytkowym



Rys. 3. Krzywe temperaturowe podłoża pokrytego powłokami modyfikowanymi haloizytem rurkowym



Rys. 4. Podatność karbonizatów na odkształcenie (podczas próby ściskania)

Porównując uzyskane wyniki badań warto zauważyć, że dodatek 0,5 cz. mas. haloizytu (HP i HR) powoduje znaczący wzrost wytrzymałości mechanicznej karbonizatów. Natomiast wzrost zawartości nanonapełniaczy w powłoce skutkuje już obniżeniem odporności na ściskanie karbonizatu względem E2/IDA-P05 i E2/IDA/R05. Można również zauważyć, że dodatek haloizytu rurkowego powoduje znacznie większy przyrost wytrzymałości niż dodatek haloizytu płytkowego. Ponadto, dostrzec można pewną korelację pomiędzy wynikami badania ogniochronności, a wytrzymałością mechaniczną, tzn. największą odpornością mechaniczną (spośród powłok modyfikowanych haloizytem płytkowym) cechowały się karbonizaty powstałe z powłok o najdłuższym czasie izolacji termicznej. Prawidłowość ta występuje także w przypadku powłok

modyfikowanych haloizytem rurkowym. Wytrzymałość mechaniczna jest bardzo istotnym parametrem, gdyż podczas pożaru mają miejsce bardzo intensywne ruchy mas gorącego powietrza mogące uszkodzić powierzchnię powstającego karbonizatu, a tym samym ograniczyć lub nawet uniemożliwić skuteczną ochronę ogniową.

WNIOSKI

W literaturze można znaleźć publikacje dotyczące wpływu wprowadzania nanorurek haloizytowych na właściwości powłok pęczniejących, jednak przedstawiają skrajnie różne wyniki i nie obejmują wpływu wprowadzania haloizytu w postaci płytkowej. Celem pracy było zweryfikowanie celowości wprowadzania haloizytu rurkowego do epoksydowych powłok pęczniejących, a także zbadanie wpływu obecności haloizytu płytkowego na ich właściwości ogniochronne i mechaniczne. Przeprowadzone badania wskazały, że powłoki zawierające stałą żywicę epoksydową Epidian 2 (utwardzoną izoforonodiaminą) cechują się ogólnie najlepszymi właściwościami ogniochronnymi. Natomiast haloizyt (zarówno płytkowy jak i rurkowy) generalnie nie wpływa w sposób pozytywny na te cechy. Jego zastosowanie tylko nieznacznie poprawiło ogniochronność wymalowań (przy dodatku 0,5 cz. mas./100 cz. mas. suchej masy farby). Haloizyt podwyższył jednakże wytrzymałość mechaniczną karbonizatu, co może wskazywać na celowość prowadzenia dalszych badań nad zastosowaniem tego minerału w roli napełniacza wzmacniającego powłoki pęczniejące.

LITERATURA

1. Malucelli G., Carosio F., Alongi J. Materials engineering for surface-confined flame retardancy. *Mater. Sci. Eng.* 84 (2014) 1–20.
2. Benitez J., Giudice C. Phosphorous-based intumescent coatings: The fundamental role of these systems concerning fire-proofing treatment. *Surf. Coat. J. 1–2* (1998) 52–59.
3. Troitzsch J. Methods for the fire protection of plastics and coatings by flame retardant and intumescent systems. *Prog. Org. Coat*. 11 (1983) 41–69.
4. Huffman L. Coatings for fire resistance in industrial applications: An introduction. *J. Prot. Coat. Lin*. 18 (2001) 60–63.
5. Ward T., Greigger P., Matheson R. Epoxy intumescent coatings. *PCE* 12 (1996) 16–23.
6. Zubielewicz M. Powłoki pęczniejące do przeciwogniowego zabezpieczania konstrukcji stalowych. *Ochr. Kor*. 52 (2009) 234–237.
7. Mohamed W., Ahmad F., Ullah S. Effect of inorganic fillers on thermal performance and char morphology of intumescent fire retardant coating. *Asian J. Sci. Re*. 6 (2013) 263–271.
8. Li G., Yang J., He T. An investigation of the thermal degradation of the intumescent coating containing MoO_3 and Fe_2O_3. *Surf. Coat. Technol*. 202 (2008) 3121–3128.
9. Xue Y., Zhang S., Yang W. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures. *J. Coat. Technol. Res*. 12 (2015) 357–364.
10. Zia-ul-Mustafa M., Ahmad F., Megat-Yusoff P. The effect of wollastonite filler on thermal performance of intumescent fire retardant coating. *Adv. Mat. Res*. 970 (2014) 328–331.
11. Kowalczyk K., Spychaj T. Protective epoxy dispersion coating materials modified a posteriori with organophilized montmorillonites. *Surf. Coat. Technol*. 204 (2009) 635–641.
12. Fan F.Q., Xia Z. Bin, Li Q.Y., Li Z. Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. *Prog. Org. Coat*. 76 (2013) 844–851.

Edyta MAKUCH[1], Daria KĄDZIOŁKA[2]

FRAKCJE ROŚLINNE ZAWIERAJĄCE ZWIĄZKI AKTYWNE BIOLOGICZNIE A ICH DZIAŁANIE PRZECIWGRZYBOWE

FRACTIONS OF PLANT CONTAINING OF THE BIOLOGICAL ACTIVE COMPOUNDS AND THEIR ANTIFUNGAL ACTIVITY

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

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

Streszczenie. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono procesy destylacji surowców roślinnych (pąków oraz łodyg goździkowca wonnego) metodą z użyciem aparatu Derynga. W celu określenia substancji znajdujących się we wszystkich uzyskanych frakcjach, identyfikowano je metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Następnie przeprowadzono badania właściwości antymikrobiologicznych uzyskanych frakcji, wykorzystując następujące grzyby strzępkowe: *Cladosporium* sp., *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria alternata*, *Fusarium* sp., *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niger*. Przeprowadzona metodą GC-MS identyfikacja jakościowa wykazała, że w procesie destylacji surowców roślinnych otrzymano frakcje charakteryzujące się zarówno różnym składem chemicznym, jak i odmienną zawartością procentową związków. Łącznie we wszystkich badanych frakcjach zidentyfikowano 11 związków takich, jak: aldehyd furfurylowy, alkohol benzylowy, salicylan metylu, 4-allilofenol, eugenol, kopaen, alfa-kariofilen (humulen), beta-kariofilen, octan eugenolu, tlenek kariofilenu i kwas n-heksadekanowy. Jednak głównym składnikiem badanych frakcji był eugenol, którego zawartość procentowa była wysoka i mieściła się w zakresie od 88,82 do 100,00. Przeprowadzone badania mikrobiologiczne wykazały, że działanie przeciwgrzybowe frakcji uzyskanych podczas prowadzenia procesu destylacji surowców roślinnych jest zróżnicowane i zależy od: rodzaju frakcji, gatunku grzyba oraz czasu prowadzenia doświadczenia.

Słowa kluczowe: destylacja surowców roślinnych, związki aktywne biologicznie, działanie przeciwgrzybowe, metoda in vitro.
Keywords: distillation of raw materials, biologically active compounds, antifungal activity, methods in vitro.

WSTĘP

Grzyby z rodzaju: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium, Fusarium* oraz *Alternaria* należą do grzybów strzępkowych, pleśni. Fragmenty strzępek grzybni oraz obecne w powietrzu niewielkich rozmiarów zarodniki tych grzybów (2–4 mm – rodzaje *Aspergillus, Penicillium*, 4 –10 mm – rodzaje *Cladosporium,* >10 mm – rodzaje *Fusarium, Alternaria*) [1] posiadają na swojej powierzchni aktywne biologicznie związki, m.in.: 1,3-b-glukan, białka alergenne i miko-

Adres do korespondencji: Edyta Makuch, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, edyta.makuch@zut.edu.pl, Daria Kądziołka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, daria.kadziolka@zut.edu.pl.

toksyny, które stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Nie sposób uniknąć kontaktu z poszczególnymi elementami grzybni, przede wszystkim z zarodnikami tych grzybów. Grzyby strzępkowe występują w całym otaczającym nas środowisku: w powietrzu atmosferycznym, wewnątrz budynków, w sierści zwierząt, w pożywieniu, na skórze oraz na włosach ludzkich. Niewielka ich ilość nie jest dla nas szkodliwa, ponieważ organizm człowieka wyposażony jest w mechanizmy obrony przeciwgrzybowej. Do mechanizmów tych należy m.in.: działanie lizozymu, laktoferyny, laktoperoksydazy czy fagocytozy. W ochronie organizmu znaczącą rolę ochronną pełni wyścielony rzęskami i śluzem nabłonek oddechowy [2]. Jednak, gdy zanieczyszczenie powietrza grzybami pleśniowymi jest wysokie a czas przebywania długotrwały, dochodzi do zachwiania funkcji obronnych organizmu oraz do osłabienia systemu odpornościowego organizmu. W takiej sytuacji grzyby pleśniowe negatywnie oddziaływują na organizm człowieka, powodując w głównej mierze reakcje alergiczne (nieżyt błony śluzowej nosa, zapalenie spojówek), a w cięższych przypadkach astmę oskrzelową. U pacjentów z astmą oskrzelową znane są przypadki kolonizacji grzybów strzępkowych (np. z rodzaju *Aspergillus*), która w konsekwencji doprowadziła do grzybicy płuc (ABPA) [3].

Wytwarzane przez grzyby pleśniowe mikotoksyny, to toksyczne produkty przemiany materii. Spektrum oddziaływania biologicznego mikotoksyn jest bardzo szerokie i obejmuje między innymi działanie: genotoksyczne, mutagenne, teratogenne, rakotwórcze, estrogenne, cytotoksyczne oraz immunosupresyjne. W efekcie dłuższa ekspozycja na działanie mikotoksyn może powodować powstawanie różnych schorzeń organizmu, na przykład: spadek produkcji krwinek, zmniejszenie krzepliwości i nowotwory krwi, a także nowotwory organów ludzkich. Za najgroźniejsze dla zdrowia człowieka uważa się aflatoksyny i fumonizyny o działaniu kancerogennym, uszkadzającą nerki ochratoksynę oraz trichoteceny wywołujące toksyczną aleukemie żywieniową [4, 5].

Zwalczanie i zapobieganie rozwojowi grzybów strzępkowych jest trudne, pracochłonne i często kosztowne. Podstawowym sposobem kontroli ich występowania jest stosowanie syntetycznych środków grzybobójczych (np. Topsin). Środki te charakteryzuje szerokie spektrum działania i często wysoka skuteczność. Jednak obserwuje się uodparnianie się szczepów, trudności z biodegradacją oraz szkodliwość pozostałości tych substancji dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz dla środowiska naturalnego. Stąd uzasadnione jest poszukiwanie alternatywnych sposobów walki z patogenami [6,7]. Naturalne substancje roślinne pozbawione są wad wykazywanych przez środki syntetyczne, uważane są za bezpieczne, ale też odznaczają się większą specyfiką działania, dlatego ważne jest zestawienie par „mikroorganizm : substancja roślinna” [8].

Nierozwinięte pąki kwiatowe drzewa goździkowca wonnego (*Eugenia caryophyllata*) – goździki, stanowią surowiec roślinny w badaniach przeciwdrobnoustrojowych w wielu ośrodkach naukowych. Bowiem otrzymywany w procesie destylacji goździków olejek eteryczny jest metabolitem wtórnym o silnym działaniu biologicznym (antyseptycznym, przeciwbólowym oraz grzybobójczym). W literaturze znajdziemy wiele informacji na temat działania przeciwbakteryjnego i przeciwwirusowego olejku goździkowego. Jego prozdrowotne właściwości od dawna wykorzystywane są w leczeniu takich schorzeń, jak: bóle zębów, bóle głowy, dolegliwości dyspeptyczne czy problemy trawienne. Ponadto preparaty zawierające w swoim składzie olejek goździkowy poprawiają samopoczucie, pielęgnują ciało oraz wzmacniają odporność naszego organizmu [9, 10, 11].

W zależności od pochodzenia i części morfologicznej rośliny, okresu jej wegetacji, warunków atmosferycznych, pory dnia czy wilgotności powietrza, skład olejku goździkowego, a przez co i jego właściwości są różne. Choć wyróżniono ponad 100 składników znajdujących się w

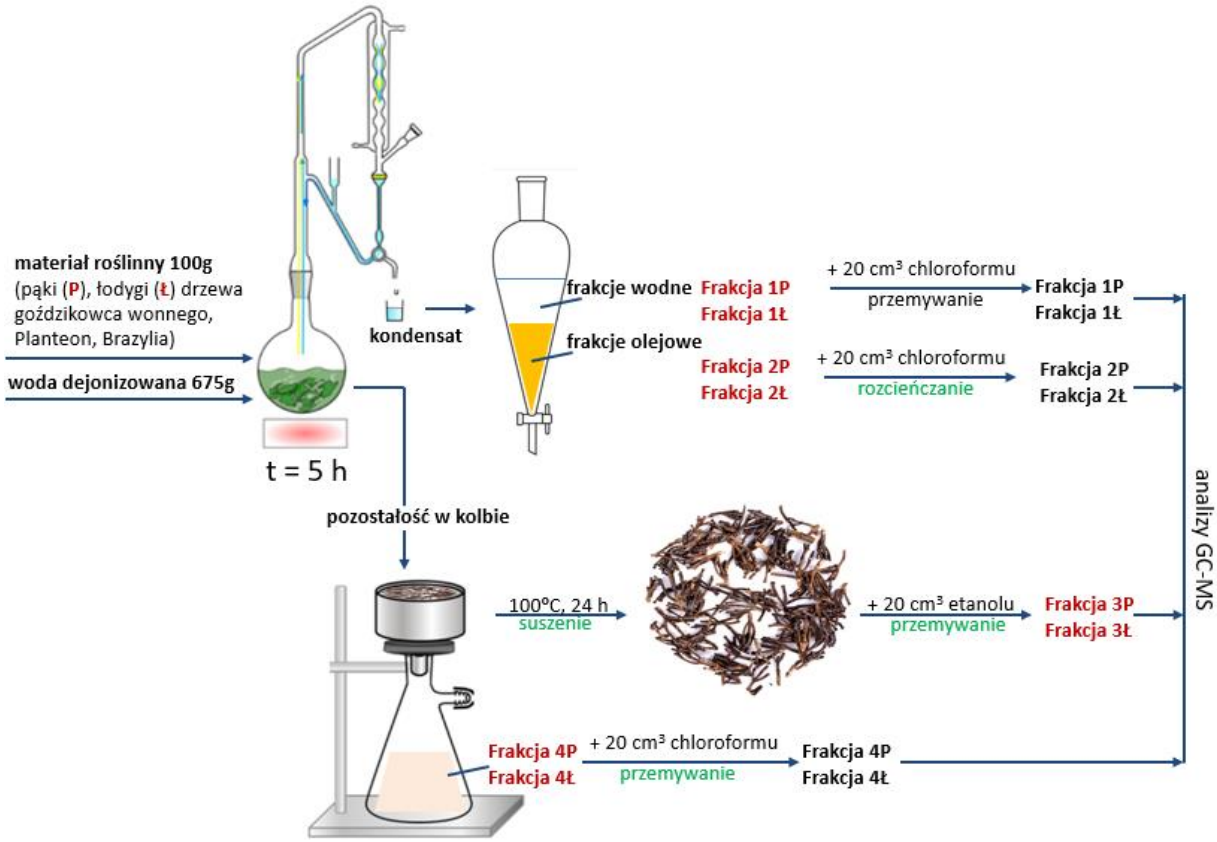
olejku goździkowym, to jego głównym składnikiem jest eugenol, którego procentowa zawartość mieści się w przedziale od 30 do 95%. Pozostałe substancje zawarte w olejku goździkowym to m.in.: heptan-2-on, kariofilen, alfa-humulen, delta-kadinen, octan eugenolu czy aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy [9, 10, 11]. W literaturze przedmiotu brakuje informacji dotyczących składu chemicznego pozostałych frakcji stanowiących odpad po przeprowadzonym procesie destylacji pąków goździkowca wonnego. Brakuje danych literaturowych wykorzystujących jako materiał roślinny łodygi drzewa goździkowego, w celu uzyskania olejku eterycznego. Ponadto, niewiele jest informacji dotyczących działania przeciwdrobnoustrojowego olejku goździkowego wobec grzybów strzępkowych. Brak tych danych dało asumpt do podjęcia niniejszej tematyki badawczej.

Celem niniejszej pracy było: przeprowadzenie procesów destylacji surowców roślinnych (pąków oraz łodyg goździkowca wonnego) po to, by otrzymać frakcje o potencjalnych właściwościach antygrzybowych; określenie składu chemicznego uzyskanych frakcji metodą GC-MS oraz wskazanie frakcji wykazujących najwyższe wartości stref zahamowania wzrostu grzybów strzępkowych (z rodzaju: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria* oraz *Cladosporium*) wokół krążków.

METODYKA ORAZ UZYSKANE WYNIKI BADAŃ

Destylacja surowców roślinnych metodą z użyciem aparatu Derynga

W pierwszej kolejności przeprowadzono procesy destylacji surowców roślinnych (pąków (P) oraz łodyg (Ł) goździkowca wonnego) metodą z użyciem aparatu Derynga – rys. 1. Do kolby szklanej o pojemności 1000 cm^3 wprowadzono 100 g odpowiedniego materiału roślinnego (P lub Ł) oraz 675 g wody dejonizowanej, a następnie na kolbę szklaną nałożono aparat Derynga. Zawartość kolby destylacyjnej utrzymywano w stanie wrzenia. Proces destylacji surowców roślinnych prowadzono przez 5 godzin, a po zakończeniu zebrany w odbieralnikach kondensat rozdzielano (za pomocą rozdzielacza) uzyskując górne frakcje – wodne (Frakcja 1P, Frakcja 1Ł) oraz dolne frakcje – olejowe (Frakcja 2P, Frakcja 2Ł). Pozostałość w kolbie stanowiącą surowiec roślinny oraz wodę podestylacyjną (Frakcja 4P, Frakcja 4Ł) oddzielano od siebie na lejku Buchnera, po czym materiał roślinny suszono w suszarce przez 24 godziny (w temperaturze 100ºC), a następnie przemywano 20 cm^3 etanolu (Frakcja 3P, Frakcja 3Ł).



Rys. 1. Frakcje otrzymane podczas prowadzenia procesów destylacji surowców roślinnych

Identyfikacja frakcji otrzymanych podczas prowadzenia destylacji surowców roślinnych

W celu określenia substancji znajdujących się we frakcjach otrzymanych w procesach destylacji surowców roślinnych (tj. we Frakcji 1Ł, 2Ł, 3Ł, 4Ł, 1P, 2P, 3P oraz 4P) w pierwszej kolejności frakcje górne z rozdzielacza – tj. frakcje wodne (Frakcja 1Ł, 1P) oraz wodę podestylacyjną (Frakcja 4Ł, 4P) przemyto 20 cm^3 chloroformu, natomiast frakcje dolne z rozdzielacza – tj. frakcje olejowe (Frakcja 2Ł, 2P) rozpuszczano w 20 cm^3 chloroformu – rys. 1. Następnie otrzymane próbki analizowano metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Analizy chromatograficzne wykonano na aparacie TRACE GC series z detektorem masowym VOYAGER przy zastosowaniu kolumny kapilarnej DB5 (30m × 0,25µm × 05µm). Do analiz zastosowano następujące parametry rozdziału:

– przepływ helu 1,0 ml/min,

– temperatura komory próbek 240°C,

– napięcie detektora 350 V,

– temperatura termostatu narastała według następującego programu: izotermicznie 50°C przez 1 minutę, wzrost temperatury z szybkością 8°C/min, izotermicznie 260°C przez 5 minut i chłodzenie do 50°C,

– współczynnik podziału próbki w dozowniku 20,

– objętość dozowanej próbki 0,3 µl,

– zakres masy jonów 25–350 m/z.

W tab. 1 przedstawiono skład frakcji uzyskanych podczas prowadzenia destylacji surowców roślinnych oznaczony metodą GC-MS, natomiast procentową zawartość zidentyfikowanych związków przedstawiono w tab. 2.

Tabela 1. Skład frakcji uzyskanych podczas prowadzenia destylacji surowców roślinnych oznaczony metodą spektrometrii masowej, sprzężonej z chromatografią gazową (GC-MS)

Część goździkowca wonnego poddana destylacji	Nazwa frakcji	Skład frakcji oznaczony metodą GC-MS
ŁODYGA (Ł)	**1Ł** frakcja wodna uzyskana po destylacji łodyg	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10
	2Ł olejek goździkowy otrzymany z łodyg metodą destylacji	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
	3Ł etanolowy roztwór uzyskany po przemyciu podestylacyjnych łodyg	2, 4, 5, 7, 8, 9, 10
	4Ł pozostałość w kolbie po destylacji łodyg	5
PĄKI (P)	**1P** frakcja wodna uzyskana po destylacji pąków	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9
	2P olejek goździkowy otrzymany z pąków metodą destylacji	4, 5, 7, 9
	3P etanolowy roztwór uzyskany po przemyciu podestylacyjnych pąków	2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11
	4P pozostałość w kolbie po destylacji pąków	2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11

1. aldehyd furfurylowy
2. alkohol benzylowy
3. salicylan metylu
4. 4-allilofenol
5. eugenol
6. kopaen
7. alfa-kariofilen (humulen)
8. beta-kariofilen
9. octan eugenolu
10. tlenek kariofilenu
11. kwas n-heksadekanowy

Tabela 2. Średnia zawartość procentowa [%] związków znajdujących się w identyfikowanych metodą GC-MS próbkach

Nazwa badanej frakcji	Średnia zawartość składników wyznaczona z udziałów procentowych poszczególnych pików na chromatogramie [%]										
	1	2	3	4	**5**	6	7	8	9	10	11
1Ł	0,13	0,05	0,29	0,22	**89,21**	0,00	7,61	1,27	0,87	0,35	0,00
2Ł	0,00	0,00	0,10	0,20	**88,82**	0,23	8,50	1,38	0,57	0,19	0,00
3Ł	0,00	1,98	0,00	0,62	**92,05**	0,00	2,41	0,36	2,25	0,33	0,00
4Ł	0,00	0,00	0,00	0,00	**100,00**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1P	0,98	0,32	0,27	0,41	**94,45**	0,00	1,21	0,20	2,14	0,00	0,00
2P	0,00	0,00	0,00	0,31	**97,69**	0,00	0,77	0,00	1,23	0,00	0,00
3P	0,00	0,45	0,00	0,28	**89,82**	0,00	3,39	0,62	4,81	0,25	0,37
4P	0,00	1,06	0,00	0,44	**95,04**	0,00	1,41	0,30	1,26	0,48	0,17

1. aldehyd furfurylowy
2. alkohol benzylowy
3. salicylan metylu
4. 4-allilofenol
5. eugenol
6. kopaen
7. alfa-kariofilen (humulen)
8. beta-kariofilen
9. octan eugenolu
10. tlenek kariofilenu
11. kwas n-heksadekanowy.

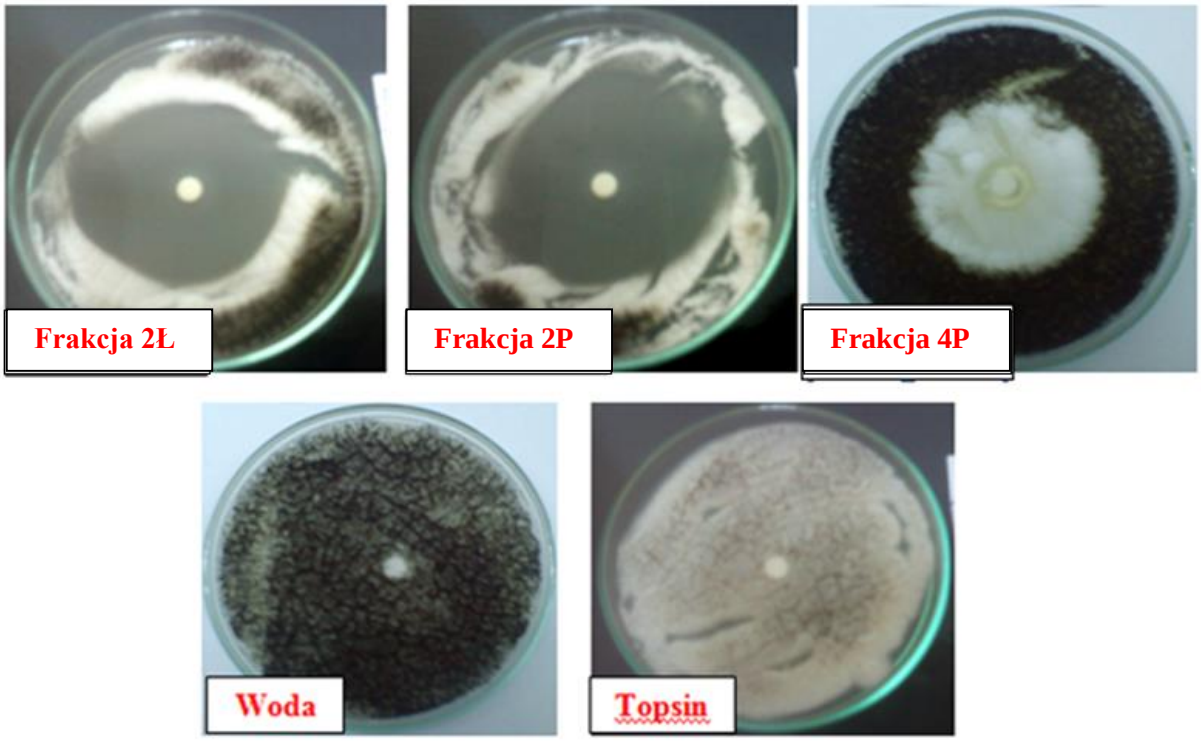
Właściwości antymikrobiologiczne frakcji otrzymanych podczas destylacji materiałów roślinnych

W badaniach aktywności przeciwdrobnoustrojowej frakcji uzyskanych podczas destylacji surowców roślinnych wykorzystano 6 szczepów grzybów strzępkowych (*Cladosporium sp.*, *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria alternata*, *Fusarium sp.*, *Aspergillus versicolor* oraz *Aspergillus niger*), pochodzących z kolekcji Zakładu Biotechnologii, Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Zawiesinę zarodników poszczególnych grzybów sporządzono w temperaturze 25°C, wykorzystując siedmiodniowe kultury oraz skosy agarowe z pożywką Malt Extract Agar (MEA, Merck, Niemcy) [12]. Zarodnikujące kolonie zalewano 10 cm^3 jałowego 0,9% roztworu NaCl i wytrząsano przez 10 minut na wytrząsarce. W 1 cm^3 zawiesiny, stężenie

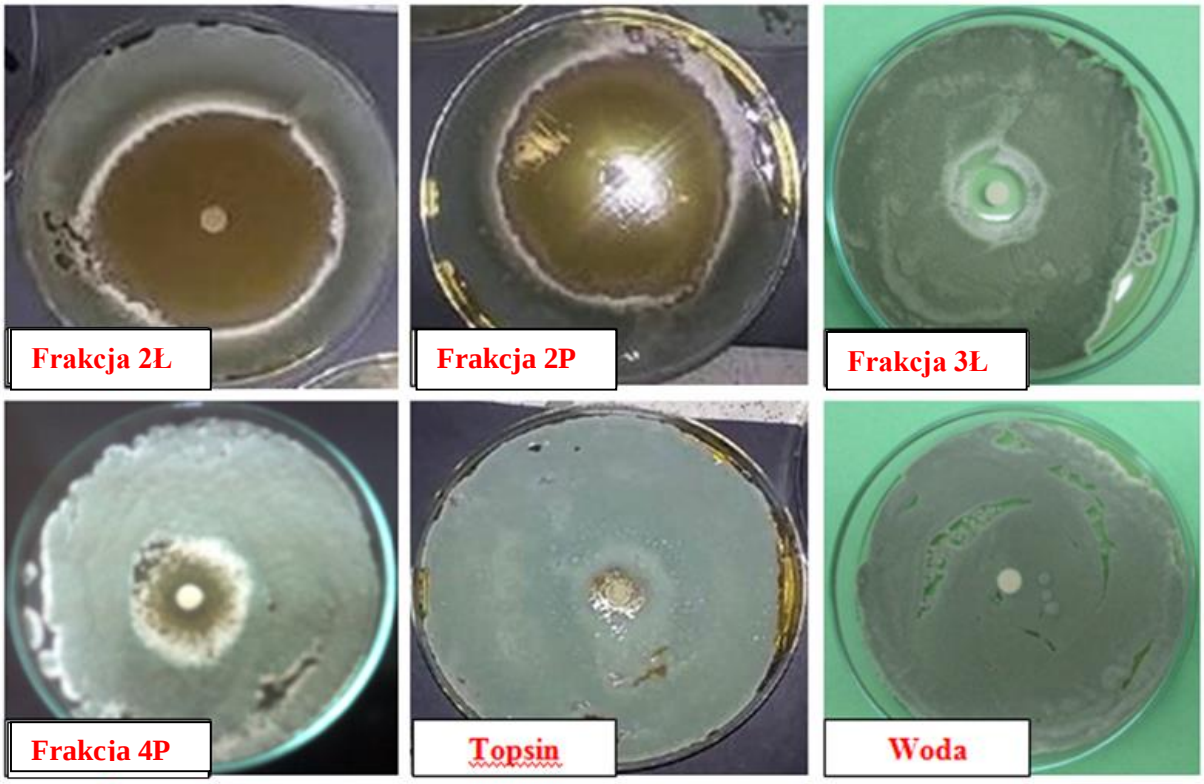
zarodników badanych szczepów grzybów wynosiło 10^6–10^7 (wartość 5 w skali McFarlanda). Ocenę wpływu otrzymanych frakcji na wzrost testowanych grzybów strzępkowych przeprowadzono w warunkach in vitro, wykorzystując metodę dyfuzyjno-krążkową [13, 14]. Oznaczanie prowadzono na jałowym podłożu agarowych MEA, które rozlewano na płytki Petriego. Na powierzchnię zestalonego podłoża nanoszono 0,25 ml inokulum odpowiedniego mikroorganizmu, a po upływie 30 minut nanoszono sterylne krążki bibułowe (Whatman) o średnicy 5 mm. Następnie na każdy krążek nanoszono 10 µl odpowiedniej frakcji. Równolegle przeprowadzono hodowlę kontrolną, nasączając krążek bibułowy wodą destylowaną lub 10 µl Topsinu. Przygotowane w ten sposób płytki Petriego inkubowano przez 14 dni w temperaturze optymalnej dla wzrostu grzybów strzępkowych tj. w 25°C. Strefy zahamowania wzrostu [mm] grzybów wokół krążków mierzono po 3, 7 i 14 dobach. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 3. Ponadto wykonano dokumentację fotograficzną, którą przedstawiono na rysunkach 2–3.

Tabela 3. Strefy zahamowania wzrostu [mm] zastosowanych mikroorganizmów przez poszczególne frakcje uzyskane podczas prowadzenia destylacji surowców roślinnych

Mikroorganizm	Czas inkubacji	Badana frakcja – strefy zahamowania wzrostu [mm]								Kontrola [mm]	
		1Ł	**2Ł**	**3Ł**	**4Ł**	**1P**	**2P**	**3P**	**4P**	Topsin	Woda
Cladosporium sp.	3 dni	0	**53**	**12**	0	0	**55**	0	0	0	0
	7 dni	0	**53**	0	0	0	**52**	0	0	0	0
	14 dni	0	**43**	0	0	0	**50**	0	0	0	0
Penicillium chrysogenum	3 dni	0	**38**	**18**	0	0	**43**	0	**10**	0	0
	7 dni	0	**38**	0	0	0	**43**	0	0	0	0
	14 dni	0	**38**	0	0	0	**42**	0	0	0	0
Alternaria alternata	3 dni	0	**72**	0	**90**	**63**	**75**	**54**	0	0	0
	7 dni	0	**70**	0	**90**	**50**	**75**	0	0	0	0
	14 dni	0	**69**	0	**90**	**39**	**70**	0	0	0	0
Fusarium sp.	3 dni	0	**50**	0	0	0	**90**	0	0	0	0
	7 dni	0	**44**	0	0	0	**86**	0	0	0	0
	14 dni	0	**41**	0	0	0	**80**	0	0	0	0
Aspergillus versicilor	3 dni	0	**47**	**11**	0	0	**85**	0	**11**	0	0
	7 dni	0	**45**	0	0	0	**72**	0	0	0	0
	14 dni	0	**37**	0	0	0	**65**	0	0	0	0
Aspergillus niger	3 dni	0	**62**	0	0	0	**58**	0	**13**	0	0
	7 dni	0	**57**	0	0	0	**53**	0	0	0	0
	14 dni	0	**55**	0	0	0	**15**	0	0	0	0



Rys. 2. Wpływ badanych frakcji na wzrost *Aspergillus niger* w 3 dobie prowadzenia doświadczenia z uwzględnieniem badań kontrolnych



Rys. 3. Wpływ badanych frakcji na wzrost *Penicillium chrysogenum* w 3 dobie prowadzenia doświadczenia z uwzględnieniem badań kontrolnych

Opracowanie wyników oraz wnioski

Identyfikacja jakościowa przeprowadzona metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) – tab. 1, umożliwiła uzyskanie frakcji zawierających łącznie 11 związków: aldehyd furfurylowy, alkohol benzylowy, salicylan metylu, 4-allilofenol, eugenol, kopaen, alfa-kariofilen, beta-kariofilen, octan eugenolu, tlenek kariofilenu oraz kwas n-heksadekanowy. Występowanie wymienionych związków i ich zawartość procentowa jest różna w zależności od badanej frakcji – tab. 2.

Ponadto otrzymane w procesie destylacji pąków oraz łodyg goździkowca korzennego olejki eteryczne (Frakcja 2Ł i 2P) różniły się nie tylko składem chemicznym (tab. 1), ale również zapachem i kolorem. Pierwszy z nich posiadał korzenny, przyjemny zapach oraz jasno żółtą barwę i zawierał następujące związki: 4-allilofenol, eugenol, alfa-kariofilen oraz octan eugenolu. Natomiast drugi olejek poza wymienionymi związkami zawierał dodatkowo: salicylan metylu, kopaen, beta-kariofilen oraz tlenek kariofilenu i charakteryzował się on ciemnym – pomarańczowobrązowym kolorem oraz ostrym, drzewiastym, a przez to i mało przyjemnym zapachem. Za korzenny zapach olejków goździkowych odpowiadają eugenol oraz octan eugenolu. W przypadku Frakcji 2Ł zawartość procentowa wymienionych związków wynosiła 89,39%, natomiast Frakcja 2P zawierała 98,92%. Natomiast nutę drzewiastego i mało przyjemnego zapachu nadają olejkom kariofileny oraz ich pochodne (np. tlenki kariofilenu). Pierwszy olejek zawierał 10,07% tych związków, drugi zaś ponad 13-krotnie mniej 0,77% [15].

Pomimo występowania różnic w składzie chemicznym (tab. 1) olejki goździkowe otrzymane zarówno z łodyg (Frakcja 2Ł), jak i z pąków (Frakcja 2P) goździkowca charakteryzowały się wysokim działaniem antygrzybowych wobec wszystkich badanych mikroorganizmów. Strefy zahamowania wzrostu grzybów wokół krążków wynosiły: od 15 do 90 mm w przypadku Frakcji 2P, od 37 do 72 mm w przypadku Frakcji 2Ł.

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku olejku eterycznego pozyskanego z pąków (Frakcja 2P) uzyskano średnio dwukrotnie większe wartości stref zahamowania wzrostu grzybów z rodzaju *Fusarium* sp. i *Aspergillus versicolor*., niż w przypadku olejku eterycznego pozyskanego z łodyg (Frakcja 2Ł). Wartości stref po 3, 7 i 14 dniach wynosiły odpowiednio: 90, 86, 80 mm i 85, 72, 65 mm (w przypadku Frakcji 2P), 50, 44, 41 mm i 47, 45, 37 mm (w przypadku Frakcji 2Ł). W przypadku pozostałych szczepów grzybów (tj. *Cladosporium sp., Penicillium chrysogenum, Alternaria alternata, Aspergillus niger*) wartości stref zahamowania wzrostu wokół nich były zbliżone – obydwa olejki goździkowe charakteryzowały się silnym działaniem inhibitującym wzrost tych grzybów.

Trzy frakcje: pozostałość w kolbie po destylacji łodyg (Frakcja 4Ł) oraz pąków (Frakcja 4P) i frakcja wodna uzyskana po destylacji pąków (Frakcja 1P) wykazały działanie inhibitujące wzrost wobec jednego badanego szczepu – *Alternaria alternata*. Wrażliwość tego szczepu była największa na działanie Frakcji 4Ł, która spowodowała całkowite zahamowanie jego wzrostu (90 mm) przez cały czas prowadzenia doświadczenia (rys. 3). Frakcja 4P hamowała wzrost *A. alternata* (54 mm) tylko w trzech pierwszych dobach obserwacji. Otrzymane wyniki świadczą o dużej wrażliwości *A. alternata* na działanie eugenolu (frakcja 4Ł – 100% eugenolu). Frakcja wodna uzyskana po destylacji łodyg (Frakcja 1Ł) nie wykazała działania przeciwdrobnoustrojowego wobec badanych szczepów grzybów strzępkowych. Pozostałe frakcje wykazywały słabe (10–13 mm) działanie hamujące – wzrost wybranych grzybów tylko w trakcie trzech

pierwszych dni prowadzenia obserwacji. Wydłużenie czasu prowadzenia doświadczenia powodowało zmniejszanie stref zahamowania wzrostu badanych mikroorganizmów.

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne wykazały, że działanie przeciwgrzybowe pozostałych frakcji uzyskanych podczas prowadzenia procesu destylacji pąków oraz łodyg goździkowca wonnego (tj. Frakcji 1Ł, 3Ł, 4Ł, 1P, 3P, 4P) jest zróżnicowane i zależy od: rodzaju frakcji, gatunku grzyba oraz czasu prowadzenia doświadczenia. Ponadto ich selektywne działanie przeciwdrobnoustrojowe wskazuję na konieczność rozszerzenia zakresu badań o inne grzyby strzępkowe oraz o drożdże i bakterie.

Wykonane próby kontrolne, przy użyciu wody dejonizowanej oraz Topsinu na krążek, nie wykazały działania inhibitującego wzrostu badanych mikroorganizmów.

LITERATURA

[1] Grajewski J., Twaruek M. Zdrowotne aspekty oddziaływania grzybów pleśniowych i mikotoksyn. *Alergia* 3 (2004) 45–49.

[2] Dynowska M. *Kliniczne aspekty zakażeń grzybami pleśniowymi*. W: Grajewski J.(red.) Mikotoksyny i grzyby pleśniowe – zagrożenie dla człowieka i zwierząt. Wydaw. Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Bydgoszcz (2006) 67–73.

[3] Bogacka E. Astma oskrzelowa u osób z alergią na grzyby. *XV Ogólnopolskie Sympozjum Szkoleniowe i Warsztaty Alergologiczne: Alergia pokarmowa i wziewna na pleśnie*. Dobieszków (2004) 8.

[4] Wiśniewska H. *Mikotoksyny w żywności i paszach*. Fitopatologia: zdrowe rosliny – zdrowi ludzie. Polskie Towarzystwo Fitopatologiczne, Bydgoszcz (2011) 18–22.

[5] Balińska-Miskiewicz W. The role of microscopic fungi in allergic diseases in children. *Mik. Le*. 18, 2 (2011) 102–107.

[6] Elbert W., Taylor P.E., Andreae M.O., Pöschl U. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmos. Chem. Pys*. 7 (2007) 4569–4588.

[7] Prester L. Indoor exsposure to mould allergens. *Arh Hig Rada Toksikol*. 62 (2011) 371–380.

[8] Kusewicz D. Naturalne substancje przeciwdrobnoustrojowe pochodzenia roślinnego. W: *Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym*, red. Z. Żakowska, H. Stobińska, Wyd. Politechniki Łódkiej, Łódź (2000).

[9] Kovács J., Horváth G., Kerényi M. A modified bioautographic method for antibacterial component screening against anaerobic and microaerophilic bacteria, *Journal of Microbiological Methods* 123 (2016) 13–17.

[10] Vazquez B.I., Fente C., Franco C.M., Vazquez M.J., Cepeda A. Inhibitory effects of eugenol and thymol on Penicillium citrinum strains in culture media and cheeseInternational. *Journal of Ford microbiology* 67 (2001) 157–163.

[11] Soto C.G., Burhanuddin: Clove oil as fish anaesthetic for measuring length and weight rabbifish (Siganus lineatus). *Aquaculture* 136 (1995) 149–152.

[12] Boyraz N., Özcan M. Inhibition of phytopathogenic fungi by essential oil, hydrosol, ground material and extract of summer savory (Satureja hortensis L.) growing wild in Turkey. *International Journal of Food Microbiology* 107 (2006) 238–242.

[13] Gulluce M., Sahin F., Sokmen M., Ozer H., Daferera D., Sokmen A., Polissiou M., Adiguzel A., Özkan, Mentha H. Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from longifolia L. ssp. Longifolia. *Food Chemistry* 103 (2007) 1449–1456.

[14] Hussain A.I., Anwar F., Hussain Sherazi S.T., Przybylski R. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (Ocimum basilicum) essential oils depends on seasonal variations. *Food Chemistry* 108 (2008) 986–995.

[15] Nowak K., Ogonowski J., Jaworska M., Grzesik K. Olejek goździkowy – właściwości i zastosowanie. *Chemik* 66, 2 (2012) 145–152.

Karolina MOZELEWSKA

DWUSTRONNE TAŚMY SAMOPRZYLEPNE ROZPUSZCZALNE W WODZIE

DOUBLE-SIDED SELF-ADHESIVE TAPES SOLUBLE IN WATER

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

Streszczenie. W niniejszej pracy otrzymano poliakrylanowe kleje samoprzylepne, zbadano ich właściwości użytkowe, w tym rozpuszczalność w wodzie. Przeanalizowano różny skład mieszaniny reakcyjnej, oraz różny czas trwania reakcji oraz dozowania reagentów. Wykonano również modyfikację jednego z syntezowanych klejów w celu poprawy jego rozpuszczalności, oraz zbadano wpływ związku sieciującego acetyloacetonianu glinu na jego właściwości samoprzylepne i użytkowe.

Słowa kluczowe: dwustronne taśmy samoprzylepne, acetyloacetonian glinu, kleje rozpuszczalne w wodzie.
Keywords: double-sided self-adhesive tape, aluminium acetylacetonate, water-soluble adhesives.

WSTĘP

Współcześnie kleje samoprzylepne mają zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie życia człowieka. Trudnością jest znalezienie przedmiotu, podczas produkcji którego, klej nie miałby zastosowania. Klejenie jest to technika, którą stosuje się głównie wtedy, gdy musimy połączyć materiały różnoimienne. Skutecznie zastępuje ona tradycyjne metody łączenia, jak np. spawanie, lutowanie. Nie jest ona natomiast już tylko ,,opcją zastępczą" lub ,,alternatywą", lecz aktualnie ma stabilną pozycję i konkuruje z powodzeniem z innymi metodami łączenia materiałów. Technika ta oprócz możliwości łączenia elementów o różnych właściwościach i powierzchniach ma także wiele innych zalet, takich jak uszczelnienie, ochrona przed wilgocią i korozją, czy też brak potrzeby dodatkowej obróbki po aplikacji. Dynamiczny rozwój klejów i techniki klejenia zawdzięcza się głównie dynamicznemu postępowi takich branż, jak budownictwo, kosmonautyka, lotnictwo oraz przemysł samochodowy [1–3].

Kleje samoprzylepne (ang. *PSA – pressure-sensitive adhesives*) są to substancje lepne, które pod wpływem niewielkiego nacisku (w temperaturze pokojowej) przylegają do powierzchni. Ponadto kleje tego typu powinny zachowywać jak najlepszą równowagę pomiędzy kohezją (siła wytrzymałości wewnętrznej kleju) oraz adhezją (siła przyczepności kleju do powierzchni) [4]. Cechą charakterystyczną klejów samoprzylepnych jest również tack, czyli natychmiastowa samoprzylepność do danego podłoża [5]. Kleje samoprzylepne można scharakteryzować jako odkształcające się ciała stałe, miękkie, bezpieczne i łatwe w użyciu, co powoduje, że zastępują one konwencjonalne kleje. PSA dają możliwość zastosowania cieńszych materiałów, pozwalają skrócić czas montażu oraz dają szansę na łączenie ze sobą różnych

materiałów, w tym również zdolność przylegania do skomplikowanych powierzchni, takich jak ludzka skóra. Są nietoksyczne i bezpieczne w stosowaniu. Klej samoprzylepny został wynaleziony w roku 1935, przez Stantona Avery'ego, który zastosował go do mocowania drewnianych opakowań, w których przechowywano cygara [6, 7].

Obecnie kleje samoprzylepne są stosowane praktycznie we wszystkich dziedzinach życia. Oprócz oczywistych zastosowań, jak etykiety, czy artykuły biurowe, posiadają one także wiele innych interesujących zastosowań. Wykorzystywane są np. w budownictwie jako malarskie taśmy maskujące oraz jako folie ochronne do tymczasowej ochrony powierzchni szyb, elementów budowlanych oraz części samochodowych. W przypadku takich zastosowań ważne jest, aby usunąć je bez uszkodzenia klejonej powierzchni. Kleje samoprzylepne w postaci dwustronnych taśm i pianek mają również zastosowanie w mikroelektronice, jako alternatywne produkty do konwencjonalnych klejów. Rynek etykietowania i zastosowań zewnętrznych został praktycznie zdominowany przez kleje samoprzylepne. Nie można również zapomnieć o zastosowaniu klejów samoprzylepnych w branży wyrobów medycznych, w postaci jednostronnych i dwustronnych taśm do urządzeń medycznych, worków do diagnostyki, czy zarządzania odpadami. Bandaże, załączniki elektrody do skóry, materiały do zamykania ran, czy opatrunki chirurgiczne są produkowane z wykorzystaniem taśm samoprzylepnych [8,9].

Do produkcji klejów rozpuszczalnych w wodzie stosuje się głównie akrylany. Cechują się one wysoką kohezją, adhezją, dobrą przyczepnością do powierzchni, są odporne na starzenie i łatwo ulegają modyfikacji. Poprzez zmianę warunków syntezy, proporcji użytych monomerów, ich rodzaju, czasu dozowania, czy prowadzenia właściwej reakcji polimeryzacji można łatwo wpływać na ich końcowe właściwości. Oprócz tego istnieje możliwość polepszenia ich właściwości poprzez dodatek odpowiednich związków chemicznych [9–12].

Podczas badań właściwości samoprzylepnych i użytkowych ważny jest również proces sieciowania klejów samoprzylepnych. W przemyśle, klejom samoprzylepnym stawiane są często sprzeczne wymagania, przykładowo: powinny tworzyć spoinę o wysokiej kohezji w krótkim czasie, a jednocześnie posiadać małą lepkość w trakcie nakładania na podłoże. Tylko kleje, posiadające odpowiednią strukturę, dającą możliwość zajścia reakcji sieciowania, są w stanie podołać takim oczekiwaniom [13]. Akrylanowe kleje rozpuszczalne w wodzie, usieciowane tylko w wyniku wiązań wodorowych, charakteryzują się zbyt niską kohezją oraz nieodpowiednią wytrzymałością mechaniczno–termiczną, co powoduje ich dyskwalifikację jako kleje samoprzylepne. Jednak już niewielki dodatek środka sieciującego powoduje pozytywną zmianę ich właściwości [14].

Sieciowanie to proces, który opiera się na stworzeniu poprzecznych wiązań wewnątrzcząsteczkowych między strukturami makrocząsteczek, w wyniku czego otrzymuje się polimer o budowie przestrzennej. Jest to więc metoda ograniczenia swobody przemieszczania się łańcuchów względem siebie, jak również utrudnienia ruchów rotacyjnych polimeru. Występowanie oraz ilość wiązań utworzonych podczas sieciowania ma znaczący wpływ na właściwości utworzonych struktur. Te, które są słabo usieciowane są miękkie i sprężyste, natomiast te silnie usieciowane są twarde i kruche, w wyniku gęstej sieci wiązań kowalencyjnych [15–17].

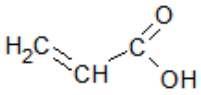
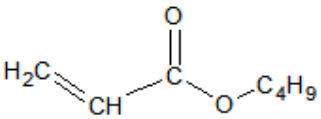
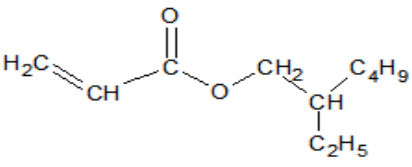
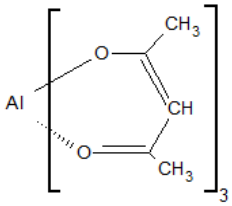
Właściwości mechaniczne, fizykochemiczne (w tym rozpuszczalność w wodzie) oraz zastosowania klejów samoprzylepnych w dużej mierze zależą od rodzaju środka sieciującego, jego

ilości oraz od wybranego sposobu sieciowania. Sieciowanie kleju samoprzylepnego, rozpuszczalnego w wodzie można uzyskać poprzez niewielki dodatek odpowiedniego związku chemicznego lub poprzez naświetlanie warstwy samoprzylepnej fotoreaktywnego kleju promieniowaniem ultrafioletowym [18].

OTRZYMYWANIE PSA

W niniejszej pracy zsyntezowano akrylanowe kleje samoprzylepne, rozpuszczalne w wodzie. Badania wykonywano pod kątem ich potencjalnego zastosowania w przemyśle papierniczym do łączenia różnych rodzajów papieru, choć kleje tego typu są stosowane w szerokim zakresie, np. w produkcji etykiet rozpuszczalnych w wodzie, taśm samoprzylepnych, lub w medycynie jako taśmy operacyjne lub samoprzylepne bioelektrody [19–21]. Aby otrzymać rozpuszczalne w wodzie akrylanowe kleje samoprzylepne wykonano polimeryzację wolnorodnikową mieszaniny monomerów złożonej z kwasu akrylowego, akrylanu butylu i akrylanu 2-etyloheksylu. Każdy z monomerów charakteryzował się inną funkcją: kwas akrylowy miał poprawić rozpuszczalność w wodzie, akrylan butylu odpowiadał za kleistość, natomiast akrylan 2-etyloheksylu za adhezję. Inicjatorem polimeryzacji był azobis(izobutyronitril), natomiast jako medium polimeryzacyjne użyto octanu etylu (tab. 1).

Tabela 1. Surowce zastosowane w pracy

Nr	Nazwa handlowa (Producent)	Wzór chemiczny	Symbol
1	Kwas akrylowy (BASF)		AA
2	Akrylan butylu (BASF)		*BA*
3	Akrylan 2-etyloheksylu (BASF)		2-EHA
4	Acetyloacetonian glinu (Wacker Chemie)		AlACA

Podczas badań zmieniano czas dozowania monomerów, oraz zawartość polimeru w celu sprawdzenia, w jaki sposób parametry te wpłyną na właściwości samoprzylepne oraz rozpuszczalność w wodzie otrzymanych klejów (tab. 2). Polimeryzację wolnorodnikową prowadzono w szklanym reaktorze (zanurzonym w łaźni olejowej), zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i układ dozujący. Proces polimeryzacji prowadzono w temperaturze około 77°C, czyli w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Polimeryzacje 1 i 2 różnią się między sobą czasem dozowania monomerów, natomiast reakcja 3 również składem mieszaniny reakcyjnej.

Tabela 2. Skład zsyntezowanych klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów

Nazwa	Monomery	Medium polimeryzacyjne	Inicjator	Czas dozowania [min]	Czas reakcji [h]
Polimeryzacja 1	AA 25 % wag. 2-EHA 25 % wag. BA 50 % wag.	octan etylu 50 g	AIBN 0,1 % wag.	30	2
Polimeryzacja 2	AA 25 % wag. 2-EHA 25 % wag. BA 50 % wag.	octan etylu 50 g	AIB 0,1 % wag.	1	3
Polimeryzacja 3	AA 25 % wag. BA 75 % wag.	octan etylu 50 g	AIBN 0,1 % wag.	60	2

MODYFIKACJE OTRZYMANYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

W celu osiągnięcia całkowitej rozpuszczalności w wodzie, uzyskane kleje samoprzylepne modyfikowano acetyloacetonianem glinu AIACA (związek sieciujący). Podczas modyfikacji poliakrylanowych samoprzylepnych klejów skoncentrowano się na wpływie stężenia AIACA na właściwości samoprzylepne kleju. Materiałem pomocniczym w pracy była włóknina papierowa produkowana przez firmę Crompon (gramatura 12 g/m^2), oraz papier silikonowany firmy Laufenberg o gramaturze 90 g/m^2.

OTRZYMYWANIE DWUSTRONNYCH TAŚM SAMOPRZYLEPNYCH

Poliakrylanowy, zmodyfikowany klej samoprzylepny powlekano na papierze dehezyjnym w celu otrzymania dwustronnej taśmy samoprzylepnej, przy użyciu skonstruowanej w Międzynarodowym Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych półautomatycznej powlekarki. Następnie powleczony film klejowy suszono 10 min w kanale suszącym w temperaturze 110°C. Usieciowaną warstwę poliakrylowego kleju samoprzylepnego transferowano obustronnie na włókninę papierową, w wyniku czego otrzymano gotowy produkt w postaci dwustronnej taśmy samoprzylepnej, zabezpieczonej z obu stron papierem silikonowanym. W celu zbadania właściwości, otrzymane taśmy samoprzylepne pocięto na paski o szerokości 2,5 cm, które następnie poddano odpowiednim badaniom.

METODY BADAŃ

W celu porównania otrzymanych taśm samoprzylepnych wykonano badania podstawowych ich właściwości: tacku, adhezji oraz kohezji. Ważnym aspektem aplikacyjnym była również rozpuszczalność w wodzie otrzymanych filmów klejowych.

Termin ,,tack" nie ma właściwego odpowiednika w języku polskim. Stosuje się takie określenia jak: kleistość i lepność, ale nie definiują one w pełni istoty tej właściwości. Pojęcie tack określa zdolność kleju samoprzylepnego do tworzenia wiązania podczas krótkiego, beznaciskowego kontaktu z inną powierzchnią. Nazwany jest on również początkową adhezją. Pomiar metodą pętli prowadzi się zgodnie z metodą AFERA 4015. Zgodnie z tą metodą bada się siłę, która jest niezbędna do rozdzielenia (z określoną prędkością) płytki o określonej powierzchni i pętli, pokrytej klejem. Badanie tacku zostało przeprowadzone za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z010. Próbkę kleju samoprzylepnego umieszczano w szczęce maszyny wytrzymałościowej, która obniżając się powodowała kontakt z metalową płytką. Pasek taśmy samoprzylepnej odrywano od płytki z prędkością 300 mm/min [22].

Adhezja jest jednym z podstawowych zjawisk, która ma bardzo duże znaczenie technologii klejenia. Definiuje się ją poprzez wzajemne oddziaływanie powierzchni warstw ciał fizycznych lub faz, które pozwala na przeniesienie obciążeń pomiędzy nimi. Inaczej mówiąc adhezja wiąże się z działaniem sił przyciągania między fazami na powierzchni styku materiałów [23, 24]. Pomiar adhezji przeprowadzono za pomocą metody AFERA 4001: badano przyczepność przy odrywaniu filmu klejowego od powierzchni płytki stalowej z prędkością 300 mm/min (rys. 5) pod kątem 180°. Wynikiem badania jest wartość siły oddzierania próbki od płytki. Materiał samoprzylepny o szerokości 25 mm i długości co najmniej 127 mm naklejano na płytkę stalową, następnie umieszczano w szczękach maszyny wytrzymałościowej i oddzierano próbkę od płytki. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z010 [22, 24].

Zjawisko, które polega na stawianiu oporu przez ciała, przy rozrywaniu ich na części nazywa się kohezją. Jest najistotniejszą właściwością klejów samoprzylepnych, która decyduje o ich późniejszej aplikacji, ponieważ odpowiada za spójność i wytrzymałość spoiny klejowej. Na kohezję wpływają następujące elementy: rodzaj użytego monomeru i polimeru, ciężar cząsteczkowy kleju i grubość warstwy samoprzylepnej, stężenie i rodzaj związków sieciujących oraz wartość temperatury podczas badań. Wytrzymałość wewnętrzną spoiny klejowej określano za pomocą metody FINAT FTM 8: wytrzymałość na ścinanie od standardowej powierzchni. Polega ona na pomiarze czasu trwałości spoiny kleju, utrzymywanej w temperaturze pokojowej oraz w 70°C, pod obciążeniem 10 N. Aby wykonać badanie naklejano pasek materiału samoprzylepnego na płytkę stalową. Powierzchnia kontaktu kleju i płytki wynosiła 25 mm na 25 mm. Po upływie ok. 10 minut, drugi koniec paska obciążano kilogramowym ciężarkiem. Wynikiem tego badania jest czas, po którym próbka odklei się (odpadnie) od płytki [25].

Ostatnią badaną właściwością była rozpuszczalność w wodzie dwustronnych taśm samoprzylepnych. Próbkę o wymiarach 25 mm × 25 mm umieszczano w zlewce z wodą destylowaną o określonym pH. Badanie polegało na zmierzeniu czasu, po którym próbka kleju rozpu-

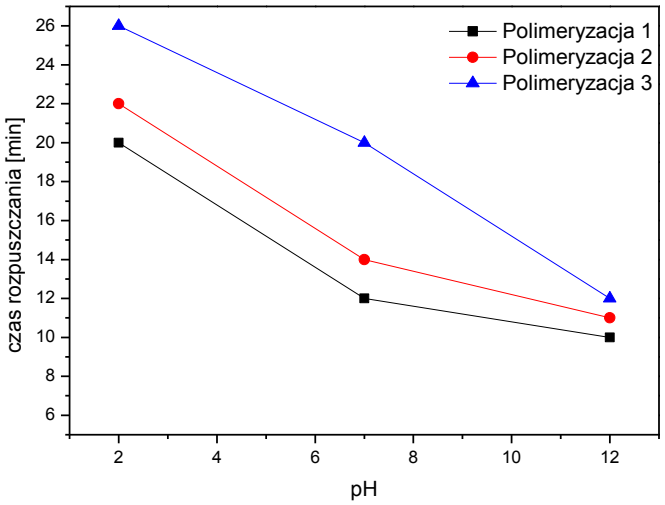
ści się, co możliwe było dzięki zastosowaniu barwnika (Luconyl Grün 9360, firmy BASF) i dyspergowanej w wodzie włókniny papierowej. Próbkę kleju z wodą mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego z prędkością 300 obrotów na minutę [2]. Dodanie barwnika umożliwiało łatwiejszą obserwację kleju w wodzie oraz pozwalało na dokładne zmierzenie czasu po jakim klej się rozpuści.

WYNIKI

W tabeli 3 przedstawiono wyniki właściwości samoprzylepnych klejów: adhezji, tacku i kohezji w temperaturze 20 i 70°C. Właściwości te są zadowalające, jednak zbyt niskie, aby można było myśleć o ewentualnym zastosowaniu. Adhezję, tack oraz kohezję można poprawić wykonując modyfikacje zsyntezowanego kleju samoprzylepnego. Wszystkie otrzymane dwustronne taśmy samoprzylepne były rozpuszczalne w wodzie. Czas ten jednak zmieniał się w zależności od zastosowanego pH, czasu dozowania i prowadzenia właściwej reakcji. Na rysunku 1 przedstawiono dyspergowalność w wodzie otrzymanych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych w zależności od pH. Czas rozpuszczania zmienia się w zależności od stosowanego pH, zmniejsza się wraz z jego wzrostem.

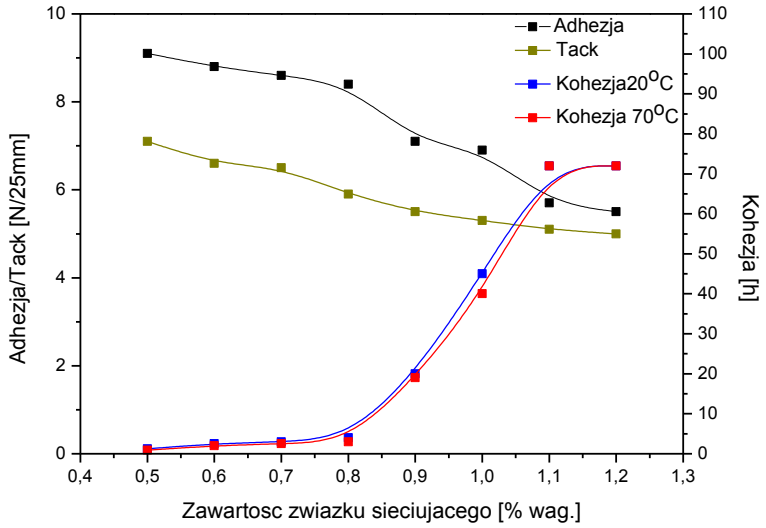
Tabela 3. Wyniki właściwości adhezji, tacku i kohezji dla zsyntezowanych klejów

Nazwa	Adhezja N/ 25 mm	Tack N/ 25 mm	Kohezja 20°C [h]	Kohezja 70°C [h]
Polimeryzacja 1	5,8	7,9	2	1,5
Polimeryzacja 2	6,1	8,1	4	3,4
Polimeryzacja 3	7,5	8,6	>72 h	55



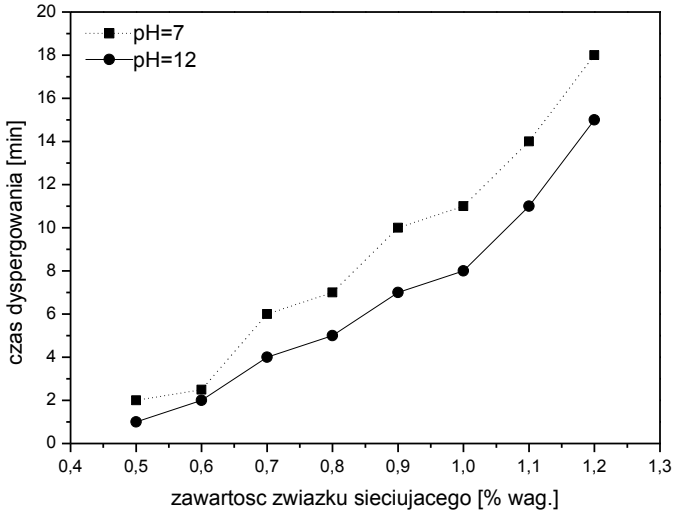
Rys. 1. Wykres zależności rozpuszczalności w wodzie otrzymanych klejów od pH wody

Wykonano również badania wpływu stężenia związku sieciującego acetyloacetonianu glinu, biorąc pod uwagę zakres stężeń 0,5–1,2% wag. Modyfikację wykonano dla kleju samoprzylepnego, otrzymanego w polimeryzacji 3, ze względu na najdłuższy czas rozpuszczania w wodzie. Wnioski były zróżnicowane w zależności od badanej właściwości. W przypadku adhezji i tacku wraz ze wzrostem stężenia AIACA następował spadek wartości (rys. 2) ww. właściwości samoprzylepnych. Proces ten jest powszechny dla usieciowanych akrylanowych klejów samoprzylepnych. Najwyższa wartość kleistości została zaobserwowana dla kleju samoprzylepnego modyfikowanego 0,5% wag. AIACA. Kohezja kleju natomiast rośnie ze wzrastającym stężeniem acetyloacetonianu glinu i dochodzi do maksymalnej wartości: powyżej 72 h. Kolejną badaną właściwością była rozpuszczalność w wodzie. Kleje samoprzylepne otrzymane w wyniku modyfikacji AIACA rozpuszczają się w wodzie przy pH: 7–12, nie są natomiast rozpuszczalne w wodzie o odczynie kwasowym.



Rys. 2. Zależność adhezji, tacku i kohezji klejów samoprzylepnych w zależności od zawartości związku sieciującego AIACA

Kolejną badaną właściwością była rozpuszczalność w wodzie. Kleje samoprzylepne otrzymane w wyniku modyfikacji AIACA rozpuszczają się w wodzie przy pH: 7–12, nie są natomiast rozpuszczalne w wodzie o odczynie kwasowym. Badanie prowadzono przez 20 minut, zakładając na podstawie wcześniejszych badań, że powyżej tego czasu klej nie rozpuszcza się.



Rys. 3. Zależność czasu dyspergowania modyfikowanego kleju samoprzylepnego w zależności od zawartości związku sieciującego

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwustronne taśmy samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie w szerokim zakresie pH. Ponadto taśmy te charakteryzowały się akceptowalnymi właściwościami samoprzylepnymi. Czas dyspergowania w wodzie poliakrylanowych klejów samoprzylepnych zmniejsza się wraz ze wzrostem pH roztworu. Zwiększając czas dozowania monomerów, podczas reakcji kopolimeryzacji skraca się czas rozpuszczania otrzymanego kopolimeru w wodzie (zwiększa się szybkość rozpuszczania). Najlepszym zsyntezowanym klejem okazał się klej samoprzylepny otrzymany podczas trzeciej polimeryzacji, jednak jego rozpuszczalność w wodzie nie była zadowalająca. Taśmy samoprzylepne otrzymane w wyniku modyfikacji acetyloacetonianem glinu charakteryzują się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi, choć nieco gorszymi niż produkt niemodyfikowany, zachowując przy tym dobrą rozpuszczalność w wodzie. Spośród nich klejem o najwyższej wartości tacku oraz adhezji okazał się klej o najmniejszym użytym w badaniach stężeniu AIACA wynoszącym 0,5% wag. Najwyższą kohezję natomiast wykazywały kleje powyżej 1,1% wag. związku sieciującego. Otrzymane kleje mogą być potencjalnie zastosowane w przemyśle papierniczym, jako elektrody samoprzylepne w medycynie oraz do etykiet samoprzylepnych, czyli wszędzie tam gdzie wymagana jest rozpuszczalność (warstwa samoprzylepna kleju) lub dyspergowalność (nośnik) końcowego produktu w wodzie.

LITERATURA

[1] Mirski Z., Piwowarczyk T. Historia klejenia – od prehistorii do dzisiaj. *Przegląd Spawalnictwa* 8 (2008) 3–11.
[2] Czech Z. Synteza i sieciowanie rozpuszczalnikowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych. *Ekoplast*. 23–24 (2003) 31–43.
[3] Czech Z., Wesołowska M., Herko E. Synteza i zastosowanie rozpuszczalnych w wodzie klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 1 (2008) 60–66.

[4] Nagel C. A Focus on Pressure-Sensitive Adhesive Tape Technology, *The Tesa Technology Journal* 8. (2013).
[5] Silva L., Öchsner A., Adams R. *Handbook of Adhesion Technology*, Springer (2011).
[6] Varanese D. *The Fundamentals of Selecting Pressure-Sensitive Adhesives,* Medical Plastics and Biomaterials Magazine (1998).
[7] Creton C. *Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course,* MRS Bulletin (2003).
[8] Patent CA 2260844 A1 (1998).
[9] Tan H., Pfister W. Pressure-sensitive adhesives for transdermal drug delivery systems, *Pharmaceutical Science & Technology Today* 2. 2 (1999) 60–69.
[10] Czech Z., Loclair H. Investigations of UV-crosslinkable water-soluble acrylic pressure-sensitive adhesives - Rapid Communication*. Polimery* 1 (2005) 64–68.
[11] Czech Z., Kowalski A., Madejska E., Głuch U., Ortyl J. Synthesis and modyfication of biodegradable pressure–sensitive adhesives based on acrylic. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 16. 2 (2011) 7–12.
[12] Czech Z., Sowa D. *Adhesion of Pressure–Sensitive Adhesives Especially of Solvent – Based Acrylic PSA*. West Pomeranian Uniwersity of Technology, Szczecin (2016).
[13] Spychaj T., Spychaj S. *Farby i kleje wodorozcieńczalne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa (1996).
[15] Czech Z. Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate. *Polymer International* 52. 3-4 (2003) 347–357.
[16] Łączyński B. *Tworzywa sztuczne i ich przetwórstwo*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa (1978).
[17] Stevens M. *Wprowadzenie do chemii polimerów.* Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa (1983).
[18] Nicholson J.W. *Chemia polimerów*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa (1996).
[19] Czech Z., Butwin A. Poliakrylanowe kleje samoprzylepne sieciowane dualnie. *Wiadomości chemiczne* 63, 3–4 (2009) 269–284.
[20] Antosik A.K., Czech Z., Bednarczuk P. Samoprzylepne etykiety dyspergowalne w wodzie – otrzymywanie i badanie. *Elastomery* 19 (2015) 18–21.
[21] Czech Z. Polyacrylate-based water-soluble pressure-sensitive adhesives and their application. *European Adhesives & Sealants* 6 (1995) 4–6.
[22] Czech Z., Wesołowska M., Butwin A. Solvent-borne but water-soluble. *European Coating Journal* 4 (2008) 46–49.
[23] Duncan B., Abbott S., Roberts R. *Measurement good practice guide no. 26: Adhesive tack*, National Physical Laboratory*,* (1999).
[24] Żenkiewicz M. *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa (2000).
[24] Czech Z., Kowalczyk A. Fotoreaktywne termotopliwe kleje na bazie poliakrylanów. *Chemik* 68. 1. (2014) 53–56.
[25] Sedliačik J., Mamiński M. *Kleje i procesy klejenia*. SGGW. Warszawa (2016).
[26] Czech Z., Gracz K., Sowa D. Pomiar kohezji klejów samoprzylepnych w wyższych temperaturach. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 18, 3 (2013) 239–244.

Marlena NADZIEJKO, Agata KOMOROWSKA, Adam SARNECKI, Paweł ADAMSKI, Aleksander ALBRECHT, Dariusz MOSZYŃSKI

AZOTKI KOBALTU I MOLIBDENU DOMIESZKOWANE SOLAMI MANGANU

COBALT MOLYBDENUM NITRIDES CO-PROMOTED BY MANGANESE SALTS

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

Streszczenie. Badano wpływ domieszkowania azotku kobaltowo-molibdenowego solami manganu na jego właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Azotek kobaltu i molibdenu uzyskano z prekursora tlenkowego, a następnie impregnowano octanem manganu. Otrzymany modyfikowany prekursor redukowano w amoniaku w temperaturze 700°C. Po procesie redukcji we wszystkich katalizatorach zidentyfikowano dwie fazy azotków kobaltu i molibdenu: Co_2Mo_3N oraz Co_3Mo_3N. Stosunek wagowy tych faz zależy od stężenia manganu. Dodatek manganu prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej materiału. Ze wzrostem stężenia manganu aktywność katalityczna w procesie syntezy amoniaku spada. Energia aktywacji syntezy amoniaku nieco wzrasta wraz ze wzrostem stężenia manganu w katalizatorze. Przegrzanie otrzymanych materiałów prowadzi do spiekania ziaren i zmniejszenia powierzchni właściwej.

Słowa kluczowe: azotki kobaltu i molibdenu, amoniak, mangan, promotor, kataliza.
Keywords: cobalt molybdenum nitride, ammonia, manganese, promoter, catalysis.

WPROWADZENIE

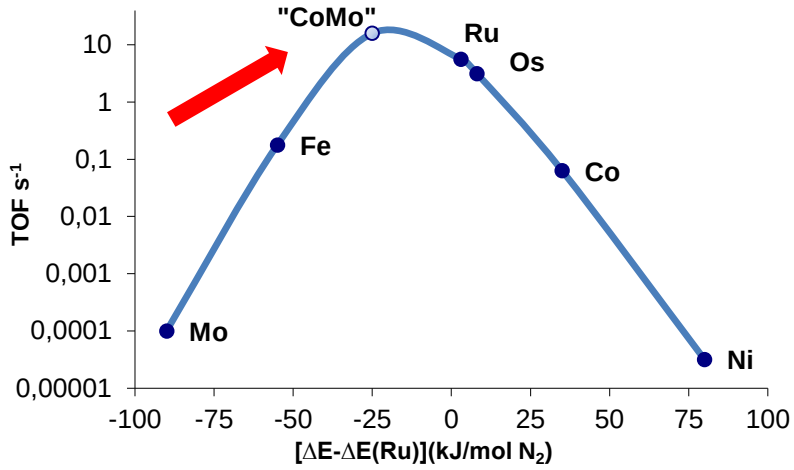
Kształt globalnego rynku amoniaku uzależniony jest od ogólnej pomyślności sektora nawozowego, a ponadto od aktualnych notowań gazu ziemnego oraz kursów walut [1]. Wywołane jest to otrzymywaniem amoniaku z gazu ziemnego, w procesie opartym na parowym reformingu. Amoniak jest ponadto podstawowym składnikiem innych procesów technologicznych i wykorzystywany jest w wielu gałęziach przemysłu. Światowy rynek produkcji amoniaku będzie w najbliższych latach wzrastał. Obecnie produkowanych jest 204,2 mln ton amoniaku rocznie. W 2018 r. ma to być już 249,4 mln ton [1]. Usprawnienie procesu jego wytwarzania pozwoli znacznie obniżyć ilość wykorzystywanego do jego produkcji gazu ziemnego. To zaś zmniejszy ogólne koszty produkowanych nawozów [2]. Obniżenie energochłonności uzyskać można przede wszystkim poprzez zmniejszenie ciśnienia procesu. Cel ten można osiągnąć przez opracowanie nowej metody separacji amoniaku, albo wprowadzenie nowego katalizatora.

W bardzo ograniczonym zakresie zastosowanie przemysłowe znalazł katalizator rutenowy na nośniku w postaci węgla aktywnego [3]. Zaletą tego katalizatora jest jego wysoka aktywność. Technologia KAAP (Kellogg Brown & Root Advanced Ammonia Process), opiera się na

Adres do korespondencji: Marlena Nadziejko, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: marlena.nadziejko@zut.edu.pl

zastosowaniu reaktora radialnego z jednym złożem wypełnionym tradycyjnym katalizatorem żelazowym oraz trzema złożami z katalizatorem rutenowym. Według producenta jest on około 20-krotnie bardziej aktywny od typowego katalizatora żelazowego. Pozwala to prowadzić syntezę amoniaku już pod ciśnieniem 9 MPa [4]. Jednakże cena rutenu, a także pojawiające się problemy z metanizacją nośnika nie sprzyjają szerszemu wdrożeniu tego układu w praktyce przemysłowej.

Nadal poszukuje się nowych materiałów katalitycznych, które będą bardziej aktywne niż katalizator żelazowy oraz tańsze niż katalizator rutenowy. Do selekcji układów katalitycznych dających dobrą perspektywę rozwoju aktywnego katalizatora wykorzystano tzw. krzywą wulkaniczną (rys.1). Przedstawia ona zależność pomiędzy aktywnością katalizatorów w procesie syntezy amoniaku, a charakterystyczną dla danego materiału wartością adsorpcji amoniaku [5]. Obrazuje ona teoretyczne możliwości stworzenia dobrego katalizatora syntezy amoniaku. Analiza krzywej wykazała, iż połączenie kobaltu i molibdenu daje największą aktywność, z obserwowanych do tej pory układów katalitycznych. Dotychczas spośród opisanych związków najbardziej aktywnym katalitycznie materiałem jest azotek kobaltu i molibdenu. Stanowić on może alternatywę dla katalizatorów żelazowych w przemyśle. Badania eksperymentalne dowodzą prawdziwości przewidywań teoretycznych.



Rys.1. Zależność aktywności katalizatorów w procesie syntezy amoniaku, a charakterystyczną dla danego materiału wartością ciepła adsorpcji azotu

Badania układu Co–Mo–N [6] wskazały, że jego właściwości strukturalne, mechaniczne i katalityczne można znacznie zmodyfikować przez dodanie nieznacznych ilości soli innych pierwiastków. Część z tych modyfikacji wykazuje pozytywny wpływ na pracę tego układu katalitycznego. Zastosowane domieszki można zatem traktować jako promotory katalizatora.

Najwyższą aktywnością charakteryzuje się katalizator oparty na azotku kobaltowo-molibdenowym promowany związkami pierwiastków alkalicznych [7]. Doświadczalnie wykazano, iż właściwy wybór promotora ma istotny wpływ na aktywność katalityczną badanych katalizatorów. Wykazano również, iż najlepszą aktywność wykazują katalizatory promowane solami cezu i potasu. Wadą tego rozwiązania jest niekorzystny wpływ tego typu domieszek na właściwości strukturalne katalizatora. Dodatek potasu, a przede wszystkim cezu prowadzi do

znacznego obniżenia powierzchni właściwej katalizatora, a także do zmniejszenia jego odporności na przegrzewanie. Podobnie jak w przypadku katalizatora żelazowego, domieszka tlenków innych metali może zapobiec niekorzystnemu wpływowi domieszek metali alkalicznych. Do tej pory zbadano wpływ soli chromu, który prowadzi do korzystnych zmian struktury tego katalizatora [8].

Przestawione niżej badania dotyczą wpływu domieszkowania azotku kobaltowo-molibdenowego solami manganu. Na podstawie analizy wpływu manganu na podobny układ katalityczny jakim jest katalizator żelazowy, mangan został wprowadzony do katalizatorów kobaltowo-molibdenowych w celu zwiększenia ich powierzchni właściwej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Azotki kobaltu i molibdenu otrzymywane są w dwustopniowym procesie składającym się z etapu wstępnego, w którym uzyskuje się tlenkowe prekursory, oraz etapu redukcyjnego, polegającego na azotowaniu tlenków do azotków odpowiednich metali w atmosferze amoniaku.

Prekursor katalizatorów kobaltowo-molibdenowych został otrzymany poprzez współstrącanie z roztworów wodnych molibdenianu(VI) amonu ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) oraz azotanu(V) kobaltu(II) ($Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$). Aparatura do współstrącania tlenkowych prekursorów przedstawiona została na rys. 2. Składa się ona z: pH-metru, dwóch mieszadeł magnetycznych, pompy próżniowej oraz układu sączącego.

Rys. 2. Aparatura do strącania prekursora tlenkowego kobaltu i molibdenu

Roztwory mieszano na gorąco, aż do całkowitego rozpuszczenia soli. Temperatura obu roztworów przed połączeniem zawierała się w zakresie: 90–95°C. Do roztworu molibdenianu amonu wprowadzono roztwór azotanu(V) kobaltu(II). Po połączeniu roztworów zaobserwowano wytrącenie się osadu barwy fioletowej. Mieszaninę alkalizowano poprzez wkraplanie

25% roztworu wodnego amoniaku (NH_4OH) do osiągnięcia pH = 5.5. Otrzymany osad oddzielono od roztworu za pomocą sączenia pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszono w powietrzu, w temperaturze 120°C.

Modyfikację otrzymanego prekursora solami manganu uzyskano przez wprowadzenie roztworu octanu manganu(II) ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$). Wysuszony osad otrzymany w pierwszym etapie zalewano roztworem octanu manganu(II) o odpowiednim stężeniu, a wodę usuwano w wyparce próżniowej pracującej w temperaturze 50°C, a następnie suszono w powietrzu, w temperaturze 120°C. Otrzymane w ten sposób prekursory, zawierające różne stężenia soli manganu, redukowano w atmosferze amoniaku. Proces redukcji prowadzono w temperaturze 700°C, pod ciśnieniem atmosferycznym przez 5 h. Natężenie przepływu amoniaku wynosiło 150 cm^3/min. Po procesie redukcji próbki przed wyjęciem z reaktora poddawano pasywacji. Próbki katalizatorów zostały roztworzone w kwasie azotowym z dodatkiem nadtlenku wodoru, a zawartość prekursorów w katalizatorach otrzymanych po procesie aktywacji określono z wykorzystaniem atomowej spektrometrii emisyjnej OES-ICP. Tak uzyskane katalizatory, zawierały sole manganu w zakresie stężeń od 0,4% do 2,5% masowych w przeliczeniu na mangan.

Skład fazowy prekursorów jak i katalizatorów określono na podstawie badań dyfrakcyjnych uzyskanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'pert MPD, który pracował w geometrii Bragg-Brentano ze źródłem promieniowania w postaci lampy z anodą miedzianą ($\lambda_{\alpha 1}$ = 0,154056 nm, $\lambda_{\alpha 2}$ = 0,154439 nm). Sygnał promieniowania odbitego od próbki był mierzony za pomocą detektora półprzewodnikowego PIXcel1D. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z dostępem do bazy danych ICDD PDF 4+.

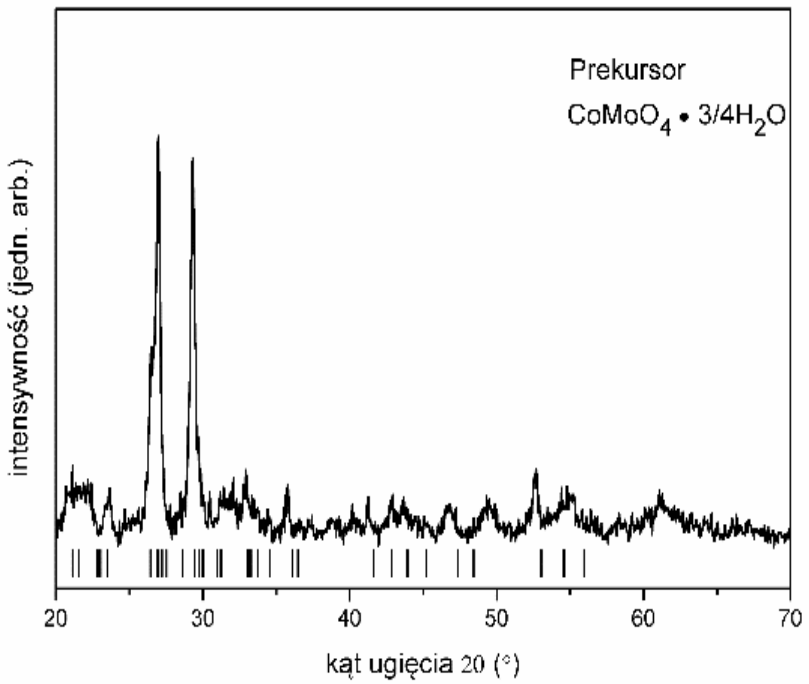
Powierzchnię wybranych katalizatorów zmierzono metodą BET, przy użyciu izotermy adsorpcji fizycznej Brunauera-Emmetta-Tellera (określona forma liniowa), z wykorzystaniem urządzenia Quantachrome Quadrasorb Si KrMP.

Aktywność katalityczna była badana za pomocą wysokociśnieniowej instalacji laboratoryjnej opisanej szczegółowo w pracy [8]. Amoniak z butli po osuszeniu rozkładany był do azotu oraz wodoru. Gazy były następnie oczyszczane w kolumnach suszących, wypełnionych żelem krzemionkowym i sitem molekularnym [9]. Tak przygotowaną mieszaninę kierowano do reaktora. Próbki katalizatorów umieszczano w oddzielnych kanałach reaktora i redukowano w mieszaninie azotu i wodoru (N_2 : H_2 = 1 : 3). Reakcja syntezy amoniaku prowadzona była pod ciśnieniem 10 MPa w zakresie temperatur 350–500°C. Następnie, katalizatory ogrzewano w temperaturze 650°C przez 6 godzin, a aktywność mierzono ponownie. Stałe szybkości reakcji obliczane były na podstawie równania Tiemkina–Pyzheva. Na wykresach aktywność katalityczną wyrażono jako względną aktywność katalityczną, odniesioną do katalizatora odniesienia, którym był niemodyfikowany katalizator kobaltowo-molibdenowy.

WYNIKI BADAŃ

Prekursor katalizatora kobaltowo molibdenowego

We wszystkich otrzymanych prekursorach zidentyfikowano fazę krystaliczną o wzorze sumarycznym $CoMoO_4 \cdot 3/4H_2O$, zgodnie ze wzorcem o numerze 04-011-8282 (karta referencyjna JCPDS No. 04-011-8282). Przykładowy dyfraktogram prekursora w formie tlenkowej, został przedstawiony na rys. 3. Nie zaobserwowano linii odpowiadających związkom manganu w prekursorach z dodatkiem soli manganu.

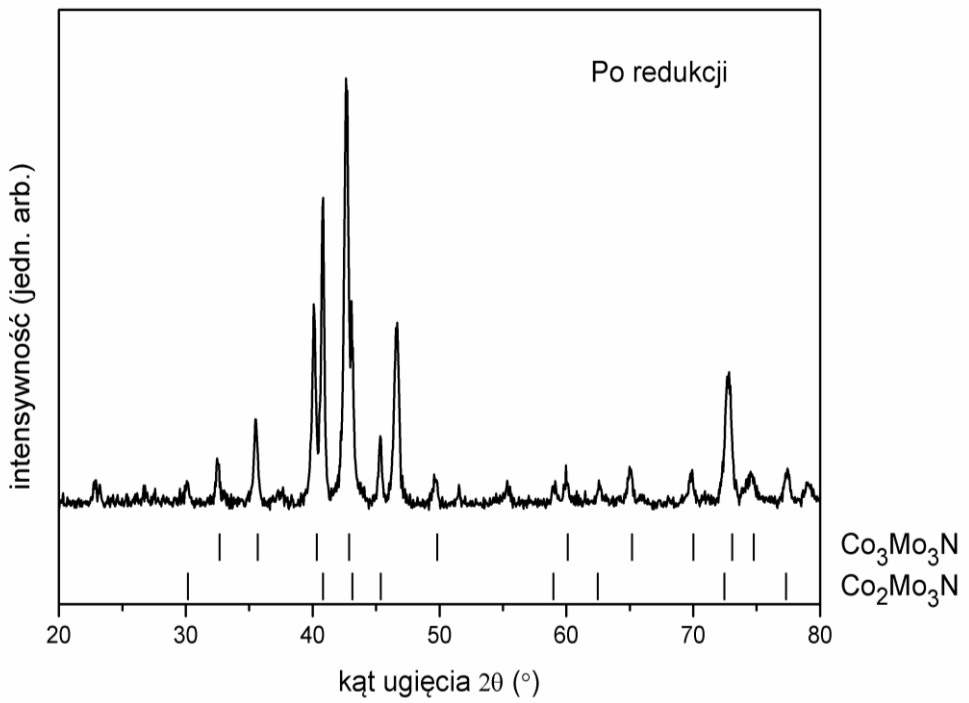


Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski prekursora katalizatora kobaltowo – molibdenowego

Aktywna forma katalizatora kobaltowo molibdenowego

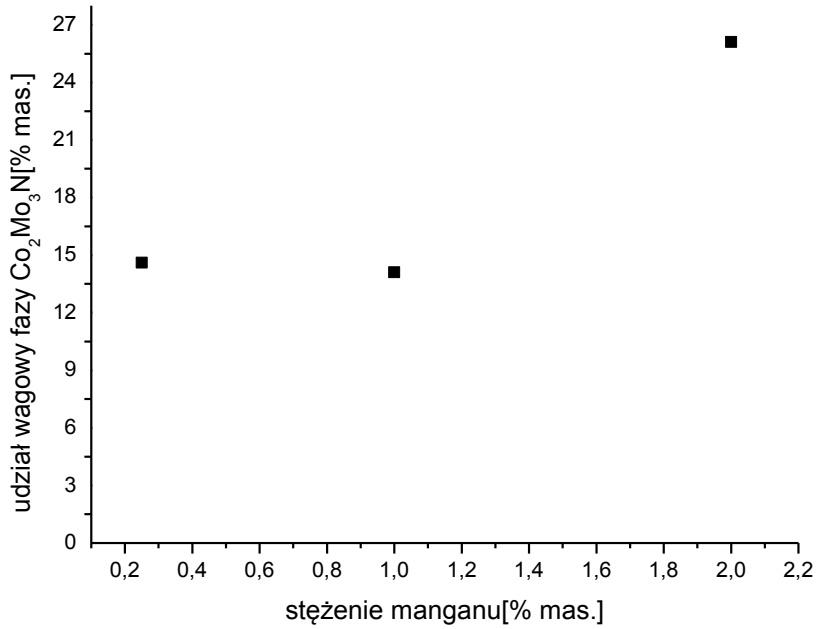
Aktywna forma katalizatora kobaltowo-molibdenowego, kształtuje się podczas procesu amonolizy prekursora tlenkowego, co prowadzi do powstania azotków kobaltu i molibdenu [6].

Przykładowy dyfraktogram formy aktywnej katalizatora przedstawiono na rysunku 4. W katalizatorach promowanych solami manganu zidentyfikowano dwie fazy azotków kobaltu i molibdenu: Co_2Mo_3N oraz Co_3Mo_3N.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski katalizatora zawierającego 2,0% mas. Mn

Linia dyfrakcyjna przy kącie ugięcia 40,0° odpowiada refleksowi pochodzącemu od fazy Co_3Mo_3N (JCPDS No. 04-008-1301), a linia dyfrakcyjna przy kącie ugięcia 40,7° refleksowi pochodzącemu od fazy Co_2Mo_3N (JCPDS No. 04-010-6426). Wartości stężenia masowego tych faz dla katalizatorów z różną zawartością manganu obliczono na podstawie analizy profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda i przedstawiono na rys. 5. Stężenie fazy Co_2Mo_3N zmienia się nieznacznie z 14,6% mas. do 14,1% mas. dla katalizatorów zawierających 0,25% mas. i 1% mas. manganu. Natomiast, w katalizatorach zawierających 2% mas. manganu, zawartość fazy wynosi około 26% mas. Ogólny trend zmian zawartości tej fazy należy uznac jako wzrostający.



Rys. 5. Udział wagowy fazy Co_2Mo_3N w katalizatorze od stężenia manganu

Wcześniejsze badania analogicznych katalizatorów wykazały, iż właściwy wybór promotora ma istotny wpływ na wiele właściwości badanych katalizatorów [8, 9, 10, 11].

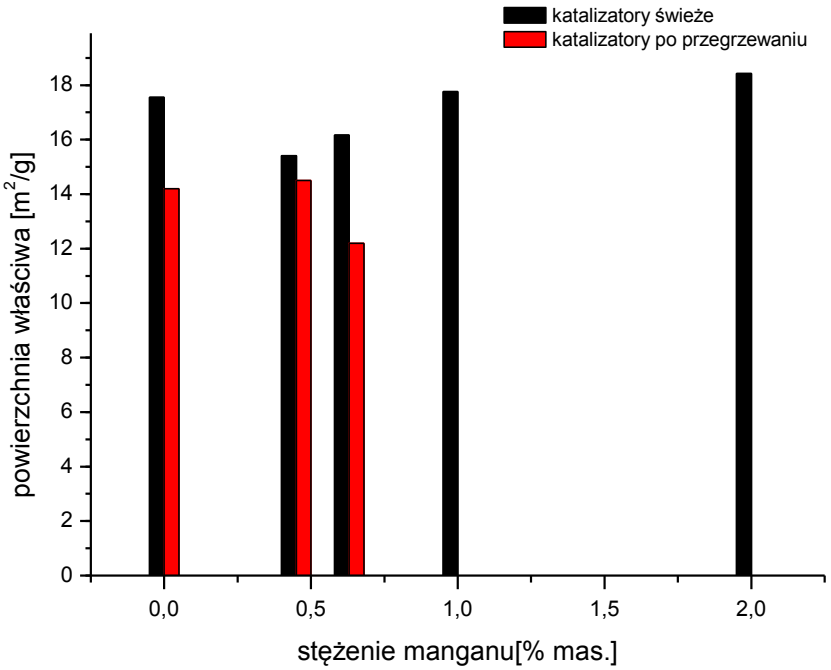
W katalizatorze promowanym solami manganu zidentyfikowano dwie fazy azotków kobaltu i molibdenu, podobnie jak w katalizatorach promowanych solami chromu, oraz cezu [8, 9]. W katalizatorach promowanym cezem, krzywa udziału wagowego fazy Co_2Mo_3N wykazuje charakterystyczny dla promowania metalami alkalicznymi kształt z wyraźnym maksimum aktywności przy stężeniu cezu około 1% mas. Charakterystyczną cechą tej zależności jest wyraźnie niekorzystny wpływ wysokiego, powyżej 2% mas., stężenia cezu w materiale [10] na trwałość fazy Co_2Mo_3N. Natomiast w katalizatorach promowanych solami chromu stężenie fazy Co_2Mo_3N zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia chromu, od 18% mas. do około 6% mas. dla katalizatorów zawierających więcej niż 1,2% mas. chromu [9]. Na tle pozostałych badanych wcześniej pierwiastków modyfikujących wpływ manganu na stężenie Co_2Mo_3N w katalizatorze wydaje się najmniejszy.

Powierzchnia właściwa katalizatorów kobaltowo molibdenowych promowanych solami manganu

Promowanie związkami manganu wpłynęło na właściwości struktury tych katalizatorów. Powierzchnia właściwa niepromowanych azotków kobaltu i molibdenu wynosi ok. 17 m^2/g. W przypadku katalizatorów promowanych solami manganu zaobserwowano, że zmienia się ona wraz ze wzrostem stężenia tego promotora. Katalizatory zawierające ok. 0,5% wag. manganu charakteryzowały się powierzchnią właściwą nieznacznie niższą od czystego azotu kobaltu i molibdenu. Zwiększanie zawartości manganu w materiale prowadziło do zwiększania się powierzchni właściwej i przy zawartości manganu wynoszącej 2% wag. wynosiła ona 18,4

m^2/g. Można zatem przyjąć, że cel domieszkowania azotku kobaltu i molibdenu solami manganu został osiągnięty. Należy jednak przyznać, że obserwowany wzrost rozwinięcia powierzchni katalizatora jest nieznaczny.

Wybrane katalizatory zostały poddane testowi starzenia, poprzez podgrzanie ich w atmosferze azotowo-wodorowej do temperatury 650°C. We wszystkich analizowanych przypadkach zaobserwowano wyraźny spadek stopnia rozwinięcia powierzchni po teście starzenia. Oznacza to, że katalizatory promowane manganem są dość podatne na spiekanie. Należy jednak zwrócić uwagę, że podatność ta jest znacznie niższa niż obserwowana dla katalizatorów promowanych wyłącznie solami metali alkalicznych [9, 10].

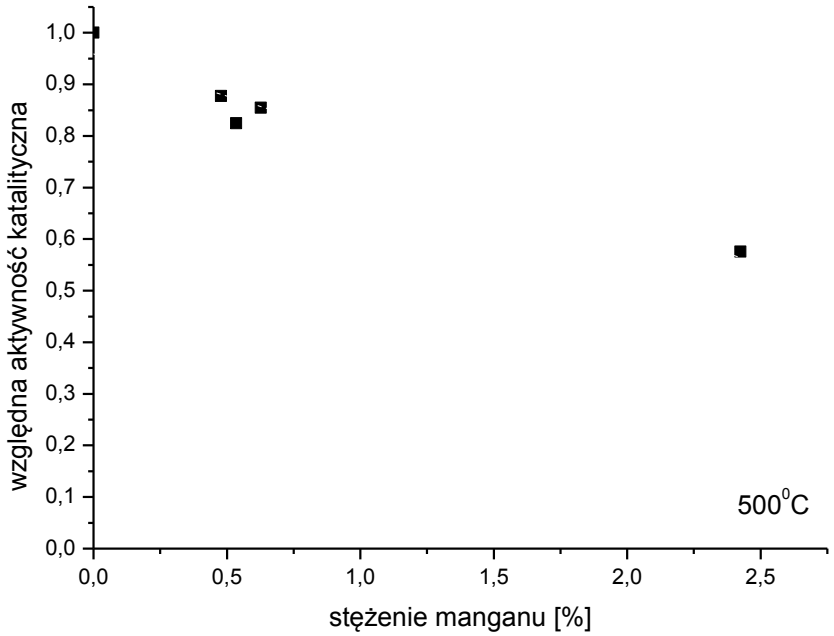


Rys. 6. Wpływ stężenia manganu na rozwinięcie powierzchni katalizatorów kobaltowo-molibdenowych

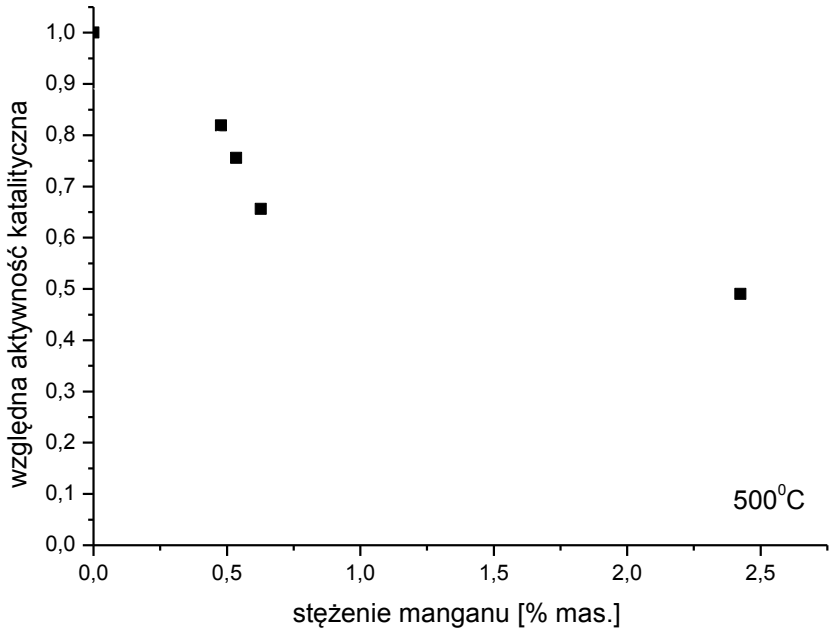
Aktywność katalityczna azotków kobaltu molibdenu promowanych solami manganu

Wybrane katalizatory kobaltowo-molibdenowe domieszkowane manganem zostały poddane badaniom aktywności katalitycznej w warunkach syntezy amoniaku. Wyniki przedstawiono na rys. 7. Dodatek manganu do katalizatora obniża jego aktywność katalityczną i wpływ ten jest coraz bardziej niekorzystny ze wzrostem stężania manganu w materiale. Przy stężeniu manganu wynoszącym około 2,5% mas. aktywność obniża się prawie o połowę.

Porównując katalizator przed przegrzewaniem i po zauważyć można dalsze zmniejszenie się aktywności względnej katalizatorów (rys. 8). Zmiana nie jest bardzo znaczna, ale wskazuje na to, że mangan nie może być zastosowany jako promotor zwiększający trwałość termiczną katalizatorów.

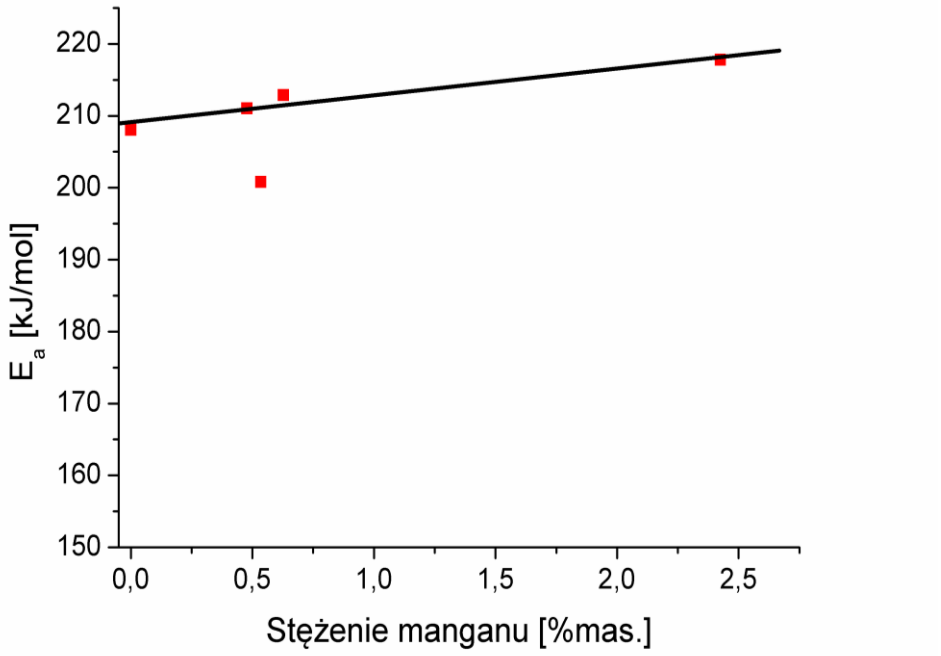


Rys. 7. Zależność względnej aktywności katalitycznej katalizatorów kobaltowo-molibdenowych od stężenia manganu przed procesem przegrzewania



Rys. 8. Zależność względnej aktywności katalitycznej katalizatorów kobaltowo-molibdenowych od stężenia manganu po procesie przegrzewania

Na podstawie danych uzyskanych podczas testu aktywności obliczono pozorną energię aktywacji procesu syntezy amoniaku dla tych katalizatorów (rys. 9). Niezależnie od tego, czy katalizator był promowany, czy nie jest ona dość wysoka (w porównaniu do tego parametru dla katalizatorów żelazowych) i mieści się w zakresie 200–220 kJ/mol. Domieszkowanie manganem prowadzi do nieznacznego, ale systematycznego wzrostu tej energii ze stężeniem manganu. Przyrost energii aktywacji dla katalizatora zawierającego 2,5% mas. manganu wyniósł około 3%.



Rys. 9. Zależność pozornej energii aktywacji od stężenia manganu

WNIOSKI

We wszystkich otrzymanych katalizatorach, zidentyfikowano dwie różne fazy azotków kobaltu i molibdenu: Co_3Mo_3N i Co_2Mo_3N. Nie znaleziono faz zawierających mangan. Stosunek wagowy Co_3Mo_3N i Co_2Mo_3N wzrasta nieznacznie ze stężeniem manganu w katalizatorze. Modyfikacja katalizatorów kobaltowo-molibdenowych solami manganu, powoduje zwiększanie się powierzchni właściwej. Mimo zwiększonej powierzchni właściwej katalizatory modyfikowane manganem wykazują bardzo niską aktywność katalityczną w procesie syntezy amoniaku. Z tego powodu mangan nie może być uznany za korzystny dodatek do katalizatorów syntezy amoniaku. Wykazano także, że badane katalizatory są podatne na spiekanie i obserwowany jest znaczny spadek powierzchni podczas testów starzenia.

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

[1] http://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/amoniak-coraz-tanszy.
[2] http://laboratoria.net/przemysl/22707.html.
[3] Figurski M.J., Arabczyk W., Lendzion-Bieluń Z., Lenart S.A., *Appl. Catal. A: General* 266 (2004) 11.
[4] Kellog Brown & Root, Ammonia, 2000.
[5] Jacobsen C.J.H, Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Norskov J.K. *J. Am. Chem. Soc*. 123 (2001) 8404–8405.

[6] Kojima R., Aika K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis Part 1. *Preparation and characterization* 2001; 226–8502.
[7] Lendzion-Bieluń Z. The effect of manganese on the structural and surface properties of nanocrystalline cobalt catalyst for ammonia synthesis, *Central European Journal of Chemistry* 10(2) 2012; 327–331.
[8] Moszyński D., Adamski P., Nadziejko M., Komorowska A., Sarnecki A. Cobalt molybdenum nitrides co-promoted by chromium and potassium as catalyst for ammonia synthesis. *Chem Pap*. 2017 DOI: 10.1007/s11696-017-0292-7.
[9] Moszyński D., Adamski P., Pełech I., Arabczyk W. Cobalt-molybdenum catalysts doped with cesium for ammonia synthesis. *Przem Chem*. 2015; 94: 1399–1403.

Michał NIEMCZAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Damian Krystian KACZMAREK

HERBICYDOWE CIECZE JONOWE Z KATIONEM (ALKOKSYMETYLO)ETYLODIMETYLOAMONIOWYM I ANIONEM 4-CHLORO-2-METYLOFENOKSYOCTANOWYM

HERBICIDAL IONIC LIQUIDS WITH (ALKOXYMETHYL)ETHYLDIMETHYLAMMONIUM CATION AND 4-CHLORO-2-METHYLPHENOXYACETATE ANION

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Streszczenie. W toku badań opracowano metodykę syntezy dwunastu nowych, nieopisanych dotąd w literaturze herbicydowych cieczy jonowych z kationem (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowym oraz anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym (MCPA). Pierwszy etap prac polegał na syntezie prekursorów cieczy jonowych w reakcji czwartorzędowania etylodimetyloaminy za pomocą eterów chlorometylowoalkilowych, w których alkil był podstawnikiem prostołańcuchowym o długości od 4 do 20 atomów węgla. Kolejnym etapem była wymiana anionu chlorkowego w prekursorze na anion MCPA w środowisku metanolu. Następny krok stanowiło oczyszczenie otrzymanych związków, potwierdzenie ich struktury, a następnie zbadanie ich właściwości fizykochemicznych takich jak rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, gęstość oraz współczynnik załamania światła.

Słowa kluczowe: Ciecze jonowe, herbicydy, ochrona roślin, MCPA, herbicydowe ciecze jonowe.
Keywords: Ionic liquids, herbicides, plant protection, MCPA, herbicidal ionic liquids.

WSTĘP LITERATUROWY

Cieczami jonowymi (ang. *ionic liquids, ILs*) nazywa się związki chemiczne organiczne zbudowane z kationu i anionu, których temperatura topnienia nie przekracza 100°C. Kation w cieczy jonowej jest zwykle organiczny, a anion może być zarówno organiczny jak i nieorganiczny [1]. Większość z syntezowanych związków jonowych jest w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej. Istotny wpływ na temperaturę topnienia ma rodzaj anionu i kationu. Temperatura ta zależy również od symetrii oraz wielkości kationu wchodzącego w skład cieczy jonowej. Im większa asymetria oraz wielkość kationu tym temperatura topnienia maleje. Ze względu na możliwość łączenia różnorodnych jonów stwierdzono, że ilość kombinacji anion–kation może osiągnąć nawet 10^{18} [1].

Ciecze jonowe posiadające aktywność chwastobójczą noszą nazwę herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids, HILs*) [2]. Posiadają one anion herbicydowy, przykładowo 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) czy 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamba) [3]. Dzięki tym anionom ciecze jonowe wykazują większą skuteczność chwastobójczą niż preparaty handlowe posiadające te same substancje

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

czynne w formie soli potasowych, sodowych czy w formie estrów [4–7]. Właściwości herbicydowych cieczy jonowych, takie jak nielotność i niska prężność par, powodują zwiększenie bezpieczeństwa dla człowieka jak i również dla innych organizmów żyjących w środowisku. Dodatkową zaletą jest możliwość doboru odpowiedniego kationu, który będzie wykazywał charakter hydrofilowy lub hydrofobowy. Charakter hydrofilowy wpływa na rozpuszczalność cieczy jonowej w wodzie, a tym samym redukuje wykorzystanie rozpuszczalników organicznych w rolnictwie. Natomiast zaletą hydrofobowych właściwości kationu jest wolniejsza migracja w glebie, co wiąże się ze zmniejszeniem ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych [8–14].

Herbicydowe ciecze jonowe można podzielić na związki jednofunkcyjne bądź dwufunkcyjne. Jednofunkcyjne sole posiadają w swojej budowie kation zawierający dwie lub trzy grupy metylowe i jeden lub dwa długie łańcuchy alkilowe lub alkoksymetylowe [15]. Długość łańcucha wpływa na aktywność powierzchniową. Związki takie charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym oraz małym kątem zwilżania. Umożliwia to dokładne zwilżenie powierzchni roślin jak i zwiększenie pobierania i przemieszczania się aktywnej substancji w roślinach. Dwufunkcyjne herbicydowe ciecze jonowe zaprojektowane są z kationu posiadającego działanie regulatora wzrostu oraz herbicydowego anionu. Ich zadaniem jest zmniejszenie zjawiska wylegania zbóż oraz wyeliminowanie zachwaszczenia [16, 17].

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Synteza prekursora

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3 zawierającej dipol magnetyczny umieszczono 0,05 mola dimetyloetyloaminy. Następnie dodano 20 cm^3 bezwodnego heksanu i do mieszającego się układu wkroplono z 5% nadmiarem eter chlorometylowo-alkilowy. Kolbę szczelnie zamknięto i prowadzono reakcję przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Produkt wypadł w postaci ciała stałego lub w formie mazistej. Rozpuszczalnik oddzielono od ciała stałego za pomocą dekantacji. Następnie osad przemyto trzykrotnie niewielkimi porcjami (10 cm^3) heksanu. Ostatnim krokiem było wysuszenie produktu w suszarce próżniowej w temperaturze 40^oC przez 24 godziny.

Synteza herbicydowych cieczy jonowych

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,03 mola chlorku alkoksymetyloetylodimetyloamoniowego, stechiometryczną ilość 4-chloro-2-metylofenoksy-octanu potasu oraz 30 cm^3 metanolu. Reakcję wymiany anionu prowadzono środowisku metanolu w czasie 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Surowy produkt rozpuszczono w bezwodnym acetonie, a sól nieorganiczną oddzielono wykorzystując technikę sączenia próżniowego. W kolejnym etapie rozpuszczalnik z przesączu odparowano za pomocą wyparki próżniowej, po czym produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40^oC przez 48 godzin.

Analiza protonowego i magnetycznego rezonansu jądrowego

Struktura otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą widm węglowego oraz protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zastosowano spektrometr XL300 firmy Varian, działającego przy częstotliwości 300 MHz dla widm protonowych oraz 75 MHz dla

widm węglowych. Jako rozpuszczalniki użyto deuterowany chloroform, natomiast jako standard wewnętrzny zastosowano tetrametylosilan. Poniżej zestawiono charakterystykę widm magnetycznego rezonansu jądrowego dla wybranych związków:

*4-chloro-2-metylofenoksyoctan (butyloksymetylo)etylodimetyloamoniowy (**13**)*

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,92 (m, 3H); 1,32 (m, 3H); 1,59 (m, 4H); 2,23 (m, 3H); 3,16 (s, 6H,); 3,37 (m, 2H); 3,79 (m, 2H); 4,45 (m, 2H); 4,86 (m, 2H); 6,74 (m, 1H); 7,06 (m, 1H); 7,42 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 172,7; 155,7; 129,7; 128,2; 125,8; 124,0; 112,5; 89,3; 72,8; 67,9; 56,0; 46,4; 31,3; 18,7; 16,0; 14,3; 7,7.

*4-chloro-2-metylofenoksyoctan etylodimetylo(pentoksy)amoniowy (**14**)*

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,90 (t, 3H. 6,8 Hz); 1,32 (m, 6H); 1,61 (m, 2H); 2,23 (m, 3H); 3,17 (s, 6H,); 3,51 (m, 2H); 3,78 (t, 2H, 6,2 Hz); 4,47 (m, 2H); 4,86 (m, 2H); 6,73 (d, 1H, 5,4 Hz); 7,06 (m, 1H); 7,41 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 172,6; 155,5; 129,7; 128,3; 125,8; 124,2; 112,4; 89,2; 73,1; 67,9; 56,0; 46,4; 28,9; 27,5; 22,0; 16,0; 14,0; 7,7.

*4-chloro-2-metylofenoksyoctan etylodimetylo(oktyloksymetylo)amoniowy (**17**)*

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,88 (m, 3H); 1,27 (m, 12H); 1,56 (m, 2H); 2,23 (m, 3H); 3,02 (s, 6H,); 3,52 (m, 2H); 3,69 (t, 2H, 6,5 Hz); 4,40 (s, 2H); 4,67 (m, 2H); 6,72 (d, 1H, 6,4 Hz); 7,05 (m, 1H); 7,33 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 173,0; 155,8; 129,9; 128,4; 125,9; 124,3; 112,6; 89,4; 73,2; 67,9; 56,1; 46,5; 31,7; 29,4; 29,1; 28,9; 25,6; 22,4; 16,2; 13,9; 7,7.

*4-chloro-2-metylofenoksyoctan (decyloksymetylo)etylodimetyloamoniowy (**19**)*

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,88 (m, 3H); 1,26 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 2,22 (m, 3H); 3,01 (s, 6H,); 3,52 (m, 2H); 3,67 (m, 2H); 4,45 (s, 2H); 4,66 (m, 2H); 6,72 (d, 1H, 6,4 Hz); 7,05 (m, 1H); 7,31 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 173,2; 155,9; 130,0; 128,5; 126,0; 124,4; 112,7; 89,5; 73,4; 67,8; 56,2; 46,5; 31,8; 29,4; 29,3; 29,2; 25,7; 22,6; 16,3; 14,0; 7,7.

*4-chloro-2-metylofenoksyoctan (dodecyloksymetylo)etylodimetyloamoniowy (**21**)*

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,88 (m, 3H); 1,26 (m, 20H); 1,56 (m, 2H); 2,23 (m, 3H); 3,02 (s, 6H,); 3,38 (m, 2H); 3,68 (m, 2H); 4,44 (s, 2H); 4,69 (m, 2H); 6,73 (d, 1H, 6,4 Hz); 7,05 (m, 1H); 7,31 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 173,0; 155,9; 129,9; 128,45; 126,0; 124,3; 112,6; 89,5; 73,3; 68,0; 56,1; 46,4; 31,8; 29,5; 29,3; 25,7; 22,5; 16,2; 14,0; 7,7.

Miareczkowanie dwufazowe

Miareczkowanie prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-2:2010. Dokładną ilość masy związku (0,1 g) umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełniono wodą destylowaną. Następnie pobrano 10 cm^3 roztworu do kolby o pojemności 100 cm^3. Po czym dodano 15 cm^3 chloroformu i 5 cm^3 wskaźnika mieszanego W kolejnym etapie miareczkowano roztwór dodecylosiarczanem(VI) sodu do zmiany zabarwienia warstwy organicznej z turkusowej na różową. Dodatkowo po dodaniu kolejnych porcji roztworu miareczkującego,

kolbkę zamykano szczelnie korkiem i energicznie wstrząsano, w celu dokładnego rozprowadzenia tritranta. W celu obliczenia zawartości substancji kationowo czynnej podstawiono dane do wzoru:

$$X = \frac{100 * C * V * M}{10 * 1000 * m} * 100\ [\%]$$

w którym: *X* – zawartość procentowa substancji kationowo czynnej [%], *C* – stężenie roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [mol/dm^3], *V* – objętość roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [cm^3], *M* – masa molowa oznaczanej substancji [g/mol], *m* – masa naważki oznaczanej substancji [g].

Rozpuszczalność

Analizę rozpuszczalności przeprowadzono zgodnie z procedurą opracowaną przez Vogela [18]. Rozpuszczalniki wybrane do analizy zostały uszeregowane według polarności określonej przez wskaźnik Snydera: woda – 9,0; metanol – 6,6; DMSO – 6,5; acetonitryl – 6,2;aceton – 5,1; octan etylu – 4,3; izopropanol – 4,3; chloroform – 4,1; toluen – 2,3 oraz heksan – 0,0. Użyte rozpuszczalniki były termostatowane za pomocą łaźni wodnej w temperaturze 25°C.

Badana substancja o masie 0,1 g umieszczana była w fiolkach, a następnie dodano 1 cm^3 wybranego rozpuszczalnika oraz wytrząsano przez 2 minuty. Jeżeli związek nie został rozpuszczony to dodano kolejne 2 cm^3 rozpuszczalnika oraz wytrząsano przez 2 minuty. Rozpuszczalność związków podzielono na trzy kategorie:

a) dobrze rozpuszczalne (+) – substancja rozpuściła się po dodaniu 1 cm^3 rozpuszczalnika,

b) średnio rozpuszczalne (+/–) – związek rozpuścił się w 3 cm^3 rozpuszczalnika,

c) nierozpuszczalny (–) – po dodaniu 3 cm^3 rozpuszczalnika nie zaobserwowano rozpuszczenia badanego związku.

Badania gęstości

Gęstość związków została oznaczona przy użyciu automatycznego gęstościomierza DDM 2911 firmy Rudolph Research Analytical. Badanie polegało na wprowadzeniu analizowanego związku za pomocą strzykawki w ilości około 1,5 cm^3 do aparatu. Podczas iniekcji zwrócono uwagę, by wprowadzony związek nie zawierał pęcherzyków gazu. Aparat został wcześniej wykalibrowany. Pomiar gęstości dokonano w temperaturze 20°C z dokładnością 0,0001 g/cm^3.Wewnątrz gęstościomierza znajduje się cienka szklana rurka w kształcie litery U, która wypełnia się badaną substancją. Metoda polega na mierzeniu częstotliwości drgań U-rurki. Do kalibracji używa się materiału o znanej gęstości jak woda czy powietrze.

Współczynnik załamania światła

Współczynnik załamania światła zbadany został za pomocą refraktometru automatycznego J357 firmy Rudolph Research Analytical w temperaturze 20°C. Urządzenie posiada elektroniczną regulację temperatury w zakresie 15–100°C z dokładnością 0,05°C. Błąd pomiaru wynosi 0,00001. Układ pomiarowy skalibrowano za pomocą wody destylowanej.

Hydroliza w podwyższonej temperaturze

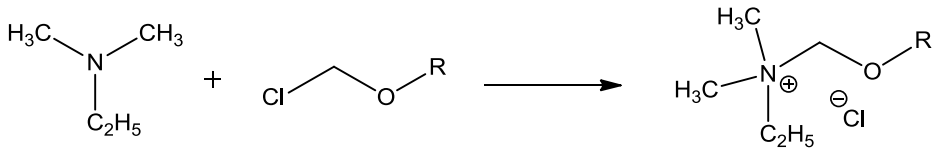
Do trzech kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 wprowadzono 0,1 g badanej substancji z dokładnością do 0,0001 g. Następnie substancję rozpuszczono w wodzie destylowanej. Do

jednej z kolb wprowadzono roztwór kwasu solnego w celu zakwaszenia układu do pH ok. 2–3. Do kolejnej kolby dodano roztworu wodorotlenku sodu, w celu uzyskania odczynu zasadowego o pH równego 10–11. W ostatniej kolbie znajdowała się jedynie naważka rozpuszczona w wodzie destylowanej. Naczynia umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 80°C. Procentową zawartość produktu badano wykorzystując metodę miareczkowania dwufazowego w celu sprawdzenia czy zsyntezowane związki ulegały hydrolizie. Analiza została wykona czterokrotnie w jednogodzinnych odstępach czasowych.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Synteza

Chlorki (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowe zostały otrzymane w reakcji czwartorzędowania dimetyloetyloaminy za pomocą eterów chlorometylowoalkilowych. Syntezę przedstawiono na poniższym schemacie (rys. 1):



R = C_4H_9 - $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{20}H_{41}$

Rys. 1. Schemat syntezy prekursorów – chlorków (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowych

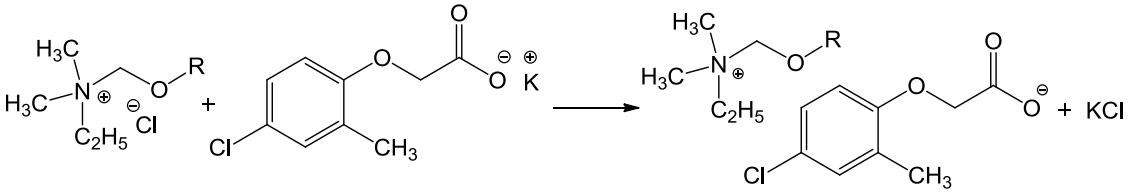
W kolbie rozpuszczono dimetyloaminę w bezwodnym heksanie, do którego wkraplano odpowiedni eter chlorometylowoalkilowy. Powstały produkt odseparowano od rozpuszczalnika oraz przemywano niewielkimi ilościami heksanu w celu usunięcia zanieczyszczeń. Dobrany rozpuszczalnik dobrze rozpuszczał substraty użyte w reakcji. Czystość oraz wydajności czwartorzędowych chlorków amoniowych zestawiono w tabeli 1. Chlorki od **1** do **9** otrzymano w postaci mazistych substancji. Związki **10**–**12** wypadły w postaci białych ciał stałych, a wydajności reakcji mieściły się w przedziale od 85 do 90%. Zsyntezowane chlorki wykazywały właściwości higroskopijne. Pozostawione bez zabezpieczenia absorbowały wodę z powietrza co uwidaczniało się przejściem mazistych substancji w ciekłe, a ciała stałe w maziste. Czystość prekursorów **5**–**12** sprawdzono techniką miareczkowania dwufazowego. Zawartość substancji kationowo czynnej określono na poziomie od 90 do 94%.

Tabela 1. Wydajność i czystość otrzymanych czwartorzędowych chlorków amoniowych

Prekursor	R	Wydajność [%]	Czystość [%]
1	C_4H_9	87	–
2	C_5H_{11}	90	–
3	C_6H_{13}	89	–
4	C_7H_{15}	88	–
5	C_8H_{17}	90	91
6	C_9H_{19}	85	93
7	$C_{10}H_{21}$	87	94

8	$C_{11}H_{23}$	90	90
9	$C_{12}H_{25}$	86	92
10	$C_{14}H_{29}$	88	90
11	$C_{16}H_{33}$	90	94
12	$C_{20}H_{41}$	85	90

W drugim etapie przeprowadzono reakcję syntezy herbicydowych cieczy jonowych (rys. 2).



R = C_4H_9 - $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{20}H_{41}$

Rys. 2. Schemat syntezy herbicydowych cieczy jonowych

Wymianę anionu pomiędzy chlorkami (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowymi oraz 4-chloro-2-metylofenoksyoctanem potasu prowadzono w metanolu w stosunku molowym substratów 1 : 1 przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wydajność i czystość zsyntezowanych herbicydowych cieczy jonowych przedstawiono w tab. 2.

Wymiana przebiegała z wysoką wydajnością od 90 do 97%, a wszystkie produkty były oleistymi cieczami o wysokiej lepkości, które można zakwalifikować do cieczy jonowych. Posiadały one kolor słomkowy oraz podobnie jak prekursory były higroskopijne. Czystość otrzymanych produktów sprawdzano techniką miareczkowania dwufazowego i mieściła się ona w zakresie od 98 do 99%. Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono techniką protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach potwierdzono obecność charakterystycznych sygnałów pochodzących od odpowiednich kationów (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowych jak i herbicydowego anionu.

W widmie ^{1}H NMR zaobserwowano charakterystyczne sygnały rezonansowe pochodzące od protonów przy czwartorzędowym atomie azotu znajdujących się w dwóch grupa metylowych przy wartości ok. 3,0–3,2 ppm, jak i dwóch grupach metylenowych przy wartościach ok. 3,4–3,5 ppm (grupa CH_2 w podstawniku etylowym) oraz ok. 4,4–4,5 ppm (grupa CH_2 w podstawniku alkoksymetylowym). Natomiast sygnały od protonów pierścienia aromatycznego w anionie wystąpiły jako dwa dublety przy ok. 6,7 ppm i 7,1 ppm oraz singlet przy ok. 7,4 ppm. Natomiast na widmie ^{13}C NMR wystąpiły sygnały rezonansowe zarówno od atomów węgla z grup metylowych (ok. 46,5 ppm) oraz etylowej (ok. 7,7 ppm oraz 56,1 ppm) w kationie jak i z pierścienia aromatycznego anionu MCPA – 6 sygnałów w zakresie 112–156 ppm.

Tabela 2. Otrzymane herbicydowe ciecze jonowe

Ciecz jonowa	R	Wydajność [%]	Czystość [%]
13	C_4H_9	94	–
14	C_5H_{11}	95	–
15	C_6H_{13}	93	–

16	C_7H_{15}	94	–
17	C_8H_{17}	93	98
18	C_9H_{19}	97	99
19	$C_{10}H_{21}$	97	99
20	$C_{11}H_{23}$	94	98
21	$C_{12}H_{25}$	92	98
22	$C_{14}H_{29}$	90	99
23	$C_{16}H_{33}$	94	99
24	$C_{20}H_{41}$	90	98

Analiza rozpuszczalności

Syntezowane herbicydowe ciecze jonowe **13**–**24** przebadano pod kątem rozpuszczalności w temperaturze 25C w popularnych rozpuszczalnikach takich jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, izopropanol, chloroform, toluen i heksan. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Rozpuszczalność herbicydowych cieczy jonowych w 25°C

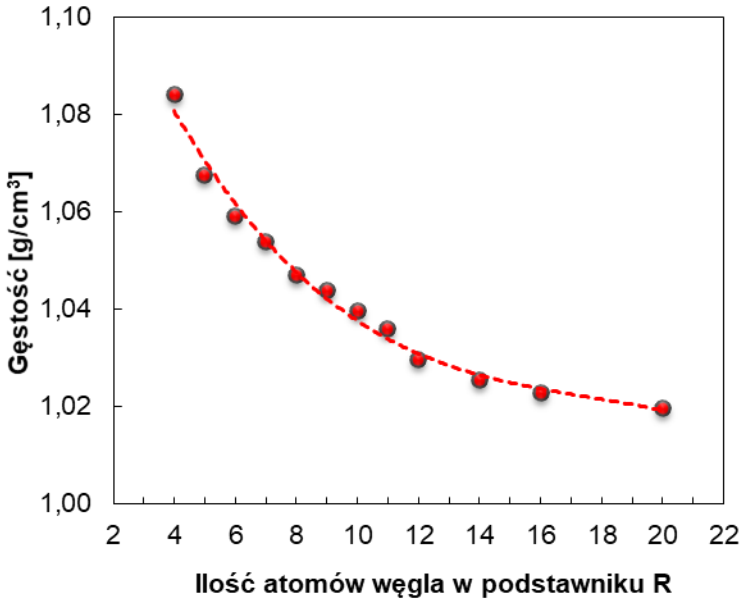
Ciecz jonowa	R	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Octan etylu	Izopropanol	Chloroform	Toluen	Heksan
13	C_4H_9	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
14	C_5H_{11}	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
15	C_6H_{13}	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
16	C_7H_{15}	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
17	C_8H_{17}	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
18	C_9H_{19}	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
19	$C_{10}H_{21}$	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
20	$C_{11}H_{23}$	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
21	$C_{12}H_{25}$	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
22	$C_{14}H_{29}$	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
23	$C_{16}H_{33}$	+/–	+	+	+	+	+	+/–	+	+	+/–
24	$C_{20}H_{41}$	–	+	–	–	+/–	–	–	+	+	+/–

„+” – dobrze rozpuszczalny, „+/–” – średnio rozpuszczalny, „–” – nierozpuszczalny

Ciecze jonowe **13**–**23** są średnio rozpuszczalne w wodzie, izopropanolu oraz heksanie. W pozostałych rozpuszczalnikach wykazują dobrą rozpuszczalność. Natomiast ciecz jonowa **24**, posiadająca w łańcuchu alkilowym 20 atomów węgla, jest dobrze rozpuszczalna jedynie w metanolu, chloroformie i toluenie. Ponadto wykazuje ona średnią rozpuszczalność w acetonie oraz w heksanie, a w pozostałych rozpuszczalnikach jest nierozpuszczalna.

Analiza gęstości

Na podstawie otrzymanych danych (rys. 3), można stwierdzić, iż w otrzymanych herbicydowych cieczach jonowych spadek gęstości w temperaturze 20°C jest zależny od długości podstawnika alkoksymetylowego. Wartości badanego parametru wykazują nieliniową zależność – dla związków zawierających w łańcuchu powyżej dwunastu atomów węgla intensywność spadku wyraźnie maleje.

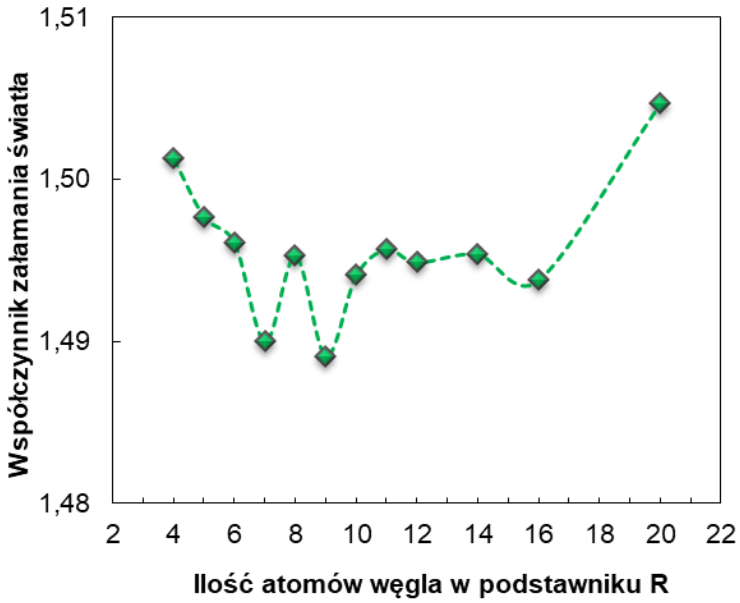


Rys. 3. Wykres gęstości herbicydowych cieczy jonowych w temperaturze 20°C w zależności od długości łańcucha alkoksymetylowego

Gęstość cieczy jonowej **13** (zawierającej 4 atomy węgla w łańcuchu alkilowym) w temperaturze 20°C wyniosła 1,084 g/cm^3, a cieczy jonowej **12** (zawierającej 20 atomów węgla w łańcuchu) w tej samej temperaturze osiągnęła wartość 1,012 g/cm^3 zbliżając się do gęstości wody.

Analiza współczynnika załamania światła

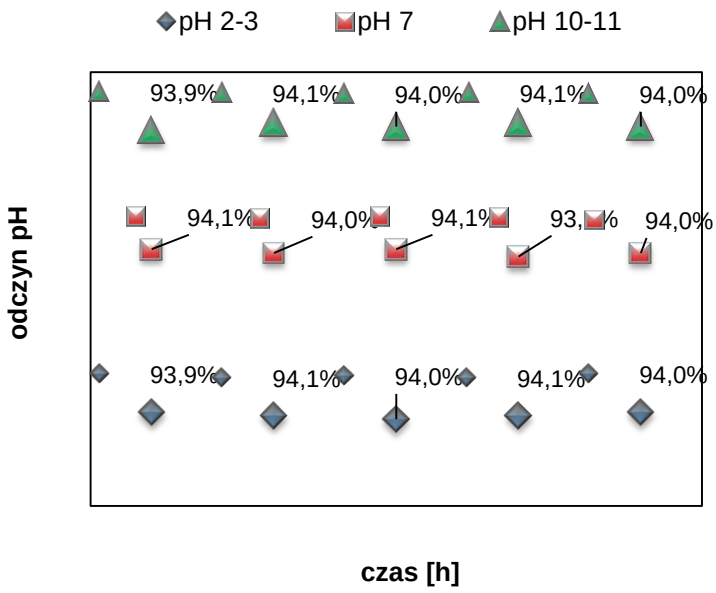
Wyznaczone dla otrzymanych herbicydowych cieczy jonowych wartości współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C mieszczą się w przedziale od 1.4891 dla **18** do 1.5047 dla **24** i nie wykazują zależności analogicznej jak w przypadku wartości gęstości. Można jednak zauważyć, iż wartości badanego parametru są do siebie podobne. Ciecze zawierające 7, 9 i 20 atomów węgla w podstawniku alkilowym (**16**, **18, 24**) zdecydowanie odbiegają pod kątem uzyskanych wartości. Dwa pierwsze związki charakteryzują się wartościami niższymi o ok. 0,005, natomiast związek **24** wartością o ok. 0,005 wyższą od pozostałych cieczy jonowych.



Rys. 4. Wykres współczynnika refrakcji herbicydowych cieczy jonowych w temperaturze 20°C w zależności od długości łańcucha alkoksymetylowego

Hydroliza w podwyższonej temperaturze

W literaturze brakuje danych na temat stabilności wiązania eterowego w podstawniku alkoksymetylowym występującym w czwartorzędowych solach amoniowych. W tym celu przeprowadzono badania mające na celu ustalenie podatności na hydrolizę kationu (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowego w środowisku kwaśnym (pH ≈ 2–3), obojętnym (pH ≈ 7) oraz zasadowym (pH ≈ 10–11) w temperaturze 80°C. Eksperyment przeprowadzono dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu etylodimetylooktyloksymetyloamoniowego (**17**).



Rys. 5. Stabilność chemiczna herbicydowej cieczy jonowej (**17**) w roztworach wodnych o różnym pH

Okazało się, że zsyntezowana herbicydowa ciecz jonowa jest stabilna i nie wykazuje rozpadu w roztworze o odczynie kwaśnym, obojętnym jak i alkalicznym przez okres 4 godzin (rys. 5). Miareczkowanie dwufazowe wszystkich prób dało zbliżony wynik na poziomie 94%. Można zatem stwierdzić, że roztwory otrzymanych herbicydowych cieczy jonowych nie ulegają hydrolizie i są stabilne chemicznie.

WNIOSKI

W reakcji czwartorzędowania dimetyloetyloaminy eterami chlorometylowoalkilowymi otrzymano czwartorzędowe chlorki alkoksymetyloetylodimetyloamoniowe. Wydajności reakcji mieściły się w zakresie od 85 do 90% a czystość produktów utrzymywała się na poziomie od 90 do 94%. Chlorki zawierające od 4 do 12 atomów węgla w podstawniku alkoksymetylowym były związkami mazistymi w temperaturze pokojowej. Natomiast, chlorki posiadające 14, 16 i 20 atomów węgla w podstawniku były białymi ciałami stałymi. Wymiana chlorków na anion herbicydowy 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (MCPA) została przeprowadzona z wydajnością od 90 do 97%. Czystość zsyntezowanych nowych soli wynosiła powyżej 98%. Wszystkie otrzymane związki były lepkimi cieczami o kolorze słomkowym, co pozwala zaliczyć je do rodziny cieczy jonowych. Herbicydowe ciecze jonowe zawierające od 4 do 16 atomów węgla w podstawniku alkoksymetylowym średnio rozpuszczały się w wodzie, heksanie oraz izopropanolu, natomiast w innych użytych rozpuszczalnikach rozpuszczały się one dobrze. Ciecz jonowa o najdłuższym podstawniku alkoksymetylowym (posiadające 20 atomów węgla w łańcuchu) rozpuszczała się dobrze jedynie w metanolu, chloroformie oraz toluenie. Badania wykazały, że gęstość otrzymanych cieczy jonowych w temperaturze 20°C mieści się w przedziale od 1,01 do 1,08 g/cm^3, a wielkość ta zmniejsza się nieliniowo wraz z wydłużeniem podstawnika alkoksymetylowego. Natomiast współczynnik załamania światła syntezowanych herbicydowych cieczy jonowych charakteryzuje się zbliżonymi wartościami na poziomie 1,49–1,50. Otrzymane herbicydowe ciecze jonowe okazały się stabilnie chemiczne i nie ulegają rozkładowi w wodnych roztworach o odczynie kwaśnym, obojętnym oraz zasadowym.

LITERATURA

[1] Pernak J. Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne. *Przem. Chem*. 89 (2010) 1499–1503.
[2] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67 (2011) 4838–4844.
[3] Cojocaru O.A., Shamshina J.L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers, R.D. Ionic liquid forms of the herbicide dicamba with increased efficacy and reduced volatility. *Green Chem*. 15 (2013) 2110–2120.
[4] Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J. L., Gurau G., Cojocaru O. A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2 (2014) 2845–2851.
[5] Choudhary H., Pernak J., Shamshina J.L., Niemczak M., Giszter R., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Marcinkowska K., Cojocaru O.A., Rogers, R.D. Two Herbicides in a Single Compound: Double Salt Herbicidal Ionic Liquids Exemplified with Glyphosate, Dicamba, and MCPA. *ACS Sustainable Chem. Eng*. 5 (2017) 6261–6273.
[6] Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T. Herbicidal ionic liquids based on esterquats. *New J. Chem*. 39 (2015) 5715–5724.
[7] Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K., Praczyk, T. Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion. *RSC Adv*. 6 (2016) 7330–7338.
[8] Pernak J., Niemczak M., Shamshina J.L., Gurau G., Głowacki G., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. Metsulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids. *J. Agric. Food Chem*. 63 (2015) 3357–3366.

[9] Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T. Betaine and carnitine derivative as herbicidal ionic liquids. *Chem. Eur. J*. 22 (2016) 12012–12021.
[10] Niemczak M., Biedziak A., Czerniak K., Marcinkowska K. Preparation and characterization of new ionic liquid forms of 2,4-DP herbicide. *Tetrahedron* 73 (2017) 7315–7325.
[11] Niemczak M., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Pernak J. Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine. *New J. Chem*. 41 (2017) 8066–8077.
[12] Pernak J., Giszter R., Biedziak A., Niemczak M., Olszewski R., Marcinkowska K., Praczyk T. Alkyl(C16, C18, C22)trimethylammonium-based herbicidal ionic liquids. *J. Agric. Food Chem*. 65 (2017) 260–269.
[13] Wang B., Ding G., Zhu J., Zhang W., Guo M., Geng Q., Gou D., Cao Y. Development of novel ionic liquids based on bentazone. *Tetrahedron* 71 (2015) 7860–7864.
[14] Zhu J., Ding G., Liu Y., Wang B., Zhang W., Guo M., Geng Q., Cao Y. Ionic liquid forms of clopyralid with increased efficacy against weeds and reduced leaching from soils. *Chem. Eng. J*. 279 (2015) 472–477.
[15] Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J. Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids. *Tetrahedron* 70 (2014) 4784−4789.
[16] Pernak J., Niemczak M., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T. Ionic liquids as herbicides and plant growth regulators. *Tetrahedron* 69 (2013), 4665–4669.
[17] Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T. Herbicidal ionic liquid with dual-function. *Tetrahedron* 69 (2013) 8132–8136.
[18] Vogel A.I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 2006.

Katarzyna PRZYWECKA[1], Barbara GRZMIL[1], Krzysztof KOWALCZYK[2]

MODYFIKACJA POWIERZCHNIOWA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ANTYKOROZYJNYCH PIGMENTÓW FOSFORANOWYCH

SURFACE MODIFICATION AND INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND ANTICORROSIVE PROPERTIES OF PHOSPHATE PIGMENTS

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

[2] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów

Streszczenie. Celem badań było otrzymanie antykorozyjnych pigmentów fosforanowych zawierających glin, stront oraz wapń, a także ich modyfikacja powierzchniowa za pomocą organicznych modyfikatorów, takich jak: emulsja wodna oleju silikonowego, glikol polipropylenowy oraz trimetylopropan. Obróbka powierzchniowa miała na celu polepszenie właściwości pigmentów istotnych przy ich aplikacji w powłokach ochronnych. Porównano liczbę olejową, stopień roztarcia i średnią wielkość cząstek materiałów modyfikowanych oraz wyjściowych. Wykazano, iż obróbka powierzchniowa testowanych pigmentów jest zasadna, gdyż wpływa korzystnie na ich właściwości aplikacyjne.

Słowa kluczowe: pigmenty antykorozyjne, fosforany, modyfikacja powierzchniowa, metoda szumów elektrochemicznych.
Keywords: anticorrosive pigments, phosphates, surface modification, electrochemical noise method.

WPROWADZENIE

Dobre właściwości antykorozyjne to jedno z najważniejszych wymagań stawianych współczesnym organicznym powłokom ochronnym. Ich stosowanie w walce z korozją to aktualnie jedna z najpopularniejszych technik [1–4]. Ze względu na szereg zalet, zarówno technicznych jak i ekonomicznych ma ona długą historię, a stale rosnące zainteresowanie tymi powłokami sprawia, że jeszcze długo pozostaną jednym z najczęściej stosowanych środków w walce z korozją. Dodatkowe właściwości ochronne zapewnia powłokom dodatek pigmentów antykorozyjnych [5]. Mechanizm ochronny powłoki opiera się na barierowym i/lub na chemicznym bądź elektrochemicznym działaniu zawartych w niej pigmentów [6–8]. W ostatnim czasie szczególnie zwraca się uwagę na powłoki typu barierowego, przy użyciu których skuteczność ochrony wrasta wraz z wydłużaniem się czasu użytkowania. Dzieje się tak dzięki temu, iż produkty postępującej korozji osadzają się na powierzchni i uszczelniają powłokę, zapobiegając dalszemu niszczeniu materiału [9].

Dotychczas stosowane pigmenty antykorozyjne, takie jak: chromiany baru czy cynku, a także ołów i mieszane tlenki ołowiu mają negatywny wpływ zarówno na środowisko, jak i na zdrowie człowieka. Z tego powodu zaprzestano ich stosowania [10, 11]. W grupie pigmentów fosforanowych pierwszej generacji [12] najlepiej sprawdził się ortofosforan(V) cynku, którego toksyczność jest niższa niż chromianów [13–17]. Jednak zgodnie z europejskim rozporządzeniem CLP z 2008 r. [18] związek ten został zaklasyfikowany jako substancja o działaniu toksycznym względem organizmów wodnych. Spowodowało to rozwój badań w obszarze pigmentów antykorozyjnych o obniżonej zawartości lub zupełnie pozbawionych cynku, np. zawierających kationy wapnia, glinu, magnezu czy sodu, a także zastosowanie boranów czy molibdenianów wymienionych pierwiastków [19–23]. Mimo to, w dalszym ciągu pojawia się wiele publikacji na temat wykorzystania cynku oraz jego związków jako inhibitorów korozji. Przykładem mogą być badania nad modyfikacją powierzchni proszkowego cynku za pomocą inhibitorów korozji, takich jak azotany(V) ceru i lantanu, benzotriazol czy kwas ortofosforowy(V). Operacja tego typu miałaby poprawić odporność na korozję badanych materiałów, jednak według doniesień, jej zastosowanie nie przynosi oczekiwanych rezultatów [24–27].

Innym, szeroko stosowanym materiałem używanym do modyfikacji pigmentów pod kątem poprawy ich właściwości antykorozyjnych jest polianilina (PANI). Związek ten sam w sobie nie sprawdza się jako inhibitor korozji, gdyż ma niską odporność na ścieranie. Jednakże, dodanie jej do różnego rodzaju farb, według wielu publikacji, polepsza ich właściwości antykorozyjne, a także mechaniczne. Za pomocą PANI modyfikowane są powłoki zawierające biel tytanową, pigmenty fosforanowe czy też węglany (np. $CaCO_3$) [28–30]. Obok polianiliny, takie zastosowanie mógłby znaleźć również poli-o-aminofenol [31].

Pigmenty antykorozyjne, aby mogły być zastosowane w organicznych powłokach muszą nie tylko posiadać dobre właściwości ochronne, ale także spełniać szereg innych warunków, dzięki którym możliwa będzie ich aplikacja. Do istotnych parametrów tych materiałów będzie należeć np. stopień roztarcia, niska wartość liczby olejowej, gęstość czy mała wielkość cząstek. Dlatego też poddaje się je obróbce powierzchniowej, której celem jest poprawa dyspergowalności, a także odporności mechanicznej, a nie tak jak w podanych przykładach poprawa właściwości antykorozyjnych. Modyfikacja powierzchniowa polega na osadzeniu innych, organicznych materiałów na powierzchni pigmentu [32], dzięki czemu mogą ulec poprawie wyżej wymienione właściwości.

W zaprezentowanych badaniach przedstawiono fizykochemiczne właściwości własnych pigmentów antykorozyjnych zawierających ortofosforany(V) glinu, strontu oraz wapnia, które po modyfikacji powierzchniowej oceniono pod względem skuteczności przeprowadzonej operacji, porównując właściwości materiałów modyfikowanych z wyjściowymi. Należy podkreślić, iż pigmenty poddawane modyfikacji powierzchniowej charakteryzowały się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi już w formie wyjściowej, a ich obróbka miała na celu poprawę właściwości istotnych dla późniejszej aplikacji w powłokach ochronnych.

SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Do otrzymania ortofosforanów(V) wykorzystano kwas ortofosforowy(V) otrzymywany metodą ekstrakcyjną (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE" S.A.), kredę techniczną (Trzustkawica S.A.), roztwór glinianu sodu w wodorotlenku sodu (KEMIRA SAX 18 firmy KEMIPOL Sp. z.o.o.) oraz materiały o czystości odczynnikowej: węglan strontu (Aktyn, Suchy Las), wodny roztwór wodorotlenku sodu (CHEMPUR, Piekary Śląskie) i kwas chlorowodorowy (POCh S.A., Gliwice).

Syntezę prowadzono w reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. Do wodnego roztworu kwasu ortofosforowego(V) dozowano substraty zawierające stront, wapń lub glin. Za pomocą wodnego roztworu NaOH lub roztworu kwasu solnego doprowadzano pH mieszaniny do pożądanej wartości i prowadzono syntezę w czasie 30 minut. Po reakcji oddzielano fazę stałą od ciekłej na filtrze próżniowym, przemywano wodą, a następnie suszono.

Do modyfikacji powierzchniowej stosowano produkty surowe niewysuszone, tzw. dyspersje. Określoną ilość materiału umieszczano w młynku perełkowych wraz z perełkami szklanymi i wodą destylowaną. Perełki stanowiły 50% obj. wsadu i miały średnicę 2,3–2,6 mm. Mieszaninę ucierano przez 5 min., a następnie dodawano wodny roztwór modyfikatora i mieszano przez 30 min. Kolejnym etapem było oddzielenie mieszaniny od szklanych kulek, filtrowanie przez sito 20 μm i suszenie przez 24 h w temperaturze 95°C. Otrzymany materiał rozdrabniano w młynku nożowym i przesiewano na sicie wibracyjnym o średnicy oczek 45 μm. Wybranymi modyfikatorami stosowanymi do obróbki powierzchniowej otrzymanych pigmentów były: emulsja wodna oleju silikonowego Wacker E10 (Wacker, Niemcy), glikol polipropylenowy Pluriol P600 (BASF, Niemcy) oraz trimetylopropan (TMP) (Perstop Specialty Chemicals AB, Szwecja).

STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

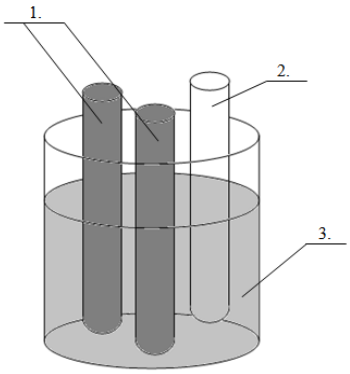
Przeprowadzono badania za pomocą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (Empyrean PANalytical) [33] i określono skład fazowy materiałów przygotowanych do modyfikacji powierzchniowej. Oznaczono w nich również zawartość strontu, wapnia oraz glinu metodą ICP-AES (Optima 5300 DV, Perkin-Elmer) oraz ortofosforanów(V) metodą spektrofotometryczną [34]. Według normy PN-EN ISO 787-5 [35] określono liczbę olejową badanych materiałów (ilość oleju konieczna do całkowitego zwilżenia badanej substancji w formie proszku).

Badanie właściwości antykorozyjnych wykonano metodą szumów elektrochemicznych [36]. Schemat celki do pomiaru szumów elektrochemicznych przedstawiono na rys. 1. Szklana cela pomiarowa zawierała zawiesinę badanego materiału (0,1% mas.) w wodnym roztworze chlorku sodu (3,5% mas.). Dwie identyczne próbki z niestopowej, niskowęglowej stali (CRS SAE 1008/1010, Q-Lab, Niemcy) umieszczano w celi pomiarowej. Stanowiły one elektrody robocze. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową, a cały układ w czasie testu saturowano powietrzem, zapewniając tym samym stałe mieszanie zawiesiny. Przez 24 godziny monitorowano fluktuację gęstości prądu korozyjnego po-

między elektrodami roboczymi (12 pomiarów cząstkowych wykonanych w odstępach dwugodzinnych) z użyciem femtostatu FAS2 i oprogramowania EN120 (Gamry, USA). Analizę wyników przeprowadzano na podstawie wartości gęstości prądu korozyjnego po 6 h i 24 h trwania testu, średnią ze wszystkich pomiarów cząstkowych oraz dodatkowo obliczono wartość gęstości ładunku wymienionego między elektrodami w czasie całego testu z użyciem oprogramowania Echem Analyst (Gamry, USA).

Za pomocą piknometru gazowego oznaczono gęstość helową (Ultrapyc 1200e, Micrometrics). Średnią wielkość cząstek określono wykorzystując laserowy analizator wielkości cząstek (LA-950V2 Laser Particle Size Analyzer, HORIBA). Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w tych samych warunkach: 0,1 g pigmentu aplikowano do aparatu w postaci zawiesiny w dyspergatorze (0,2% roztwór heksametafosforanu sodu) i przez cały czas trwania pomiarów używano ultradźwięków. Zawiesina podawana do analizatora była stale mieszana, aby zapobiec sedymentacji. Przeprowadzano 5 pomiarów wielkości cząstek dla każdego badanego materiału, w takich samych odstępach czasu. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono średnią wielkość cząstek.

Stopień roztarcia materiałów oznaczono za pomocą grindometru (Pol-Zaf, Wrocław) w oparciu o normę PN-EN 21524 [37]. W tym celu przygotowywano mieszaninę pigmentu oraz żywicy akrylowej i mieszano ją za pomocą tarczy dyspergującej. Następnie umieszczano badany materiał na przedłużeniu głębszej części rowka grindometru i przesuwano nóż po powierzchni płytki pomiarowej. W miejscu, w którym powstały co najmniej 3 rysy spowodowane przesuwaniem się nieroztartych ziaren pigmentu odczytywano wartość stopnia roztarcia z podziałki grindometru.



Rys. 1. Schemat celki do pomiaru szumów elektrochemicznych; 1 – elektrody badane; 2 – elektroda odniesienia; 3 – środowisko korozyjne

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Do modyfikacji powierzchniowej, spośród różnych pigmentów, opisanych we wcześniejszych badaniach autorów [38], wybrano cztery materiały: wodoroortofosforan(V) strontu (SP), mieszaninę ortofosforanów(V) glinu i strontu (SAP oraz SAP/ND), a także mieszaninę ortofosforanów(V) glinu i wapnia (CAP). Materiały SAP oraz SAP/ND różniły się sposobem dozowania reagentów do roztworu kwasu ortofosforowego(V). W pierwszym przypadku, w pierwszej kolejności dozowano do reaktora wodną zawiesinę węglanu strontu, a następnie roztwór glinianu

sodu. Natomiast w drugim wymienione substraty dozowano naprzemiennie. Miało to wpływ na stopień przereagowania substratów, a także na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów. Otrzymane pigmenty analizowano oraz poddano modyfikacji powierzchniowej.

Za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej w otrzymanych materiałach zidentyfikowano fazy krystaliczne takie jak: związki wapnia i strontu w postaci $SrHPO_4$ (ICDD: 04-010-1624), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (ICDD: 04-016-1614), a także śladowe ilości nieprzereagowanego $SrCO_3$ (ICDD: 04-002-0439). W przypadku ortofosforanów(V) glinu i strontu, a także ortofosforanów(V) glinu i wapnia występowała również faza amorficzna, która prawdopodobnie związana była z obecnością ortofosforanu(V) glinu i sodu w postaci $Na_3Al_2(PO_4)_3$ lub ortofosforanu(V) glinu. Wniosek ten został wyciągnięty na podstawie badania ICP-AES, które wykazało obecność w produkcie glinu i sodu. Pierwiastki te jednak nie występowały w związkach w formie krystalicznej. Charakterystyka badanych pigmentów została przedstawiona w tabeli 1. Rysunek 2 pokazuje zdjęcia stalowych płytek po badaniu właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne pigmentów nieulegające zmianie pod wpływem modyfikacji powierzchniowej

Symbol pigmentu	Skład fazowy						Gęstość ładunku [mC/cm^2] w badaniach właściwości antykorozyjnych	Gęstość helowa [g/cm^3]
	$SrCO_3$	$SrHPO_4$	$CaCO_3$	$CaHPO_4$	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Faza amorficzna		
SP	+	+	–	–	–	–	0,00001	3,19
SAP	+	+	–	–	–	+	14,13	2,75
SAP/ND	+	+	–	–	–	+	0,000004	2,86
CAP	–	–	+	+	+	+	22,01	2,20

Rys. 2. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych

Otrzymane materiały charakteryzowały się zróżnicowanym składem chemicznym, a zawartości w nich poszczególnych pierwiastków znajdowały się w przedziałach: 32,57–44,36% mas. Sr, 4,57–8,62% mas. Al, 30,84–36,36% mas. P w przeliczeniu na P_2O_5 oraz 15,54% mas. Ca dla pigmentu CAP, który jako jedyny zawierał wapń. Gęstość helowa badanych materiałów mieściła się w przedziale 2,20–3,19 g/cm^3.

Ocena przydatności antykorozyjnej metodą szumów elektrochemicznych wykazała, iż najlepsze właściwości ochronne posiadają pigmenty SP oraz SAP/ND, dla których gęstość

ładunku między dwoma badanymi elektrodami wynosiła odpowiednio 0,00001 mC/cm^2 oraz 0,000004 mC/cm^2. W obu tych materiałach zidentyfikowano nieprzereagowany węglan strontu, który prawdopodobnie poprawiał ich właściwości ochronne. Gorszymi właściwościami antykorozyjnymi charakteryzowały się pigmenty CAP (22,01 mC/cm^2) oraz SAP (14,13 mC/cm^2), w którym z kolei wykryto jedynie śladowe ilości $SrCO_3$. W celach porównawczych, we wcześniejszych badaniach, zbadano pod tym kątem także komercyjne pigmenty antykorozyjne zawierające ortofosforany(V) glinu i cynku (FC, FAC, Złoty Stok Antykorozja Sp. z.o.o., Polska) oraz polifosforany(V) glinu i wapnia bądź strontu i wapnia (Heucophos CAPP, Heucophos SAPP, Heubach GmbH, Niemcy). Wartości gęstości prądu dla tych materiałów wynosiły od 11,10 mC/cm^2 do 101,9 mC/cm^2 [38]. Materiały własne wykazywały więc zbliżone lub nawet lepsze właściwości antykorozyjne niż porównywane pigmenty handlowe.

W tab. 2. przedstawiono wartości liczby olejowej, średniej wielkości cząstek oraz stopnia roztarcia pigmentów przed modyfikacją powierzchniową. Zakładano, iż po przeprowadzeniu tej operacji wymienione właściwości ulegną zmianie.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne pigmentów przed modyfikacją powierzchniową

Symbol pigmentu	Liczba olejowa [g/100 g]	Średnia wielkość cząstek [µm]	Stopień roztarcia [µm]
SP	50	13	15–25
SAP	68	20	12–20
SAP/ND	86	18	15–20
CAP	91	26	30–45

Najmniejszą wartość liczby olejowej posiadał materiał SP (50 g/100 g), najwyższą zaś CAP (91 g/100 g), co mogło wynikać z obecności największej ilości fazy amorficznej w tym pigmencie. Średnia wielkość cząstek pigmentów wynosiła od 13 µm dla SP do 26 µm dla CAP. Należy jednak pamiętać, że w badanych produktach obecne były również mniejsze i większe cząstki niż przedstawiona wartość średnia. Jednak wyniki te generalnie korelowały z wartościami oznaczonego stopnia roztarcia. Im stopień roztarcia był mniejszy, tym bardziej pigment nadawał się do aplikacji w powłokach. Parametr ten w odniesieniu do otrzymanych materiałów nie był wysoki, jednak w porównaniu do pigmentów handlowych, których stopień roztarcia był znacznie niższy (np. Heucophos CAPP – 5-6 µm, Heucophos SAPP – 10 µm (Heubach GmbH, Niemcy)), nie był on wystarczający. Zdecydowano się więc na przeprowadzenie modyfikacji powierzchniowej.

Modyfikacja powierzchniowa

Kolejnym etapem eksperymentu była modyfikacja powierzchniowa otrzymanych materiałów. Przeprowadzono szereg doświadczeń z wykorzystaniem różnorodnych modyfikatorów w różnych ilościach, lecz do niniejszego opracowania wybrano tylko trzy z nich. Ponownie oznaczono właściwości uzyskanych produktów, które mogły ulec zmianie na skutek modyfikacji powierzchni, tj.: liczbę olejową, średnią wielkość cząstek oraz stopień roztarcia. Na pozostałe własności badanych pigmentów obróbka powierzchniowa nie powinna mieć wpływu lub był on znikomy. W tab. 3. przedstawiono wyniki wyżej wymienionych badań.

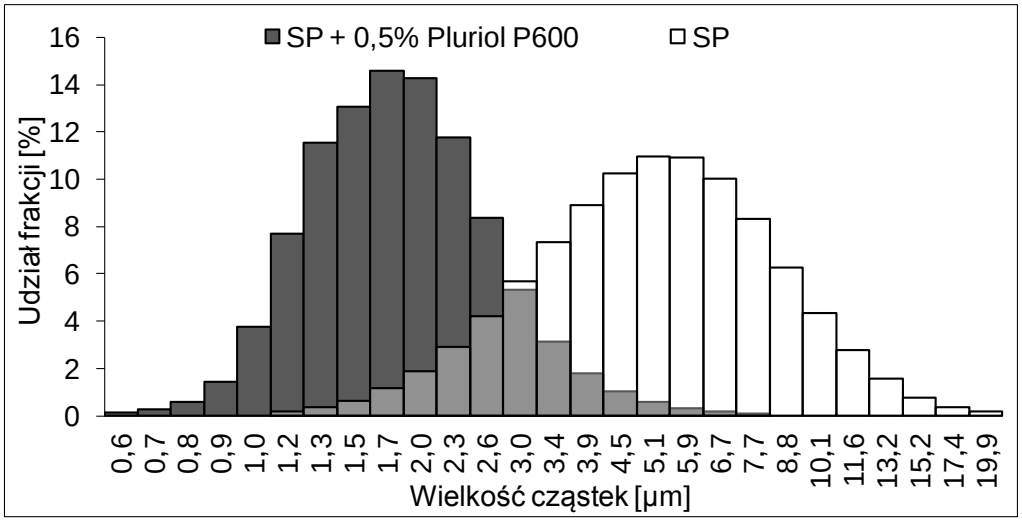
Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne pigmentów po modyfikacji powierzchniowej

Symbol pigmentu	Modyfikator		Liczba olejowa [g/100 g]	Średnia wielkość cząstek [µm]	Stopień roztarcia [µm]
	Symbol	Dodatek [nst]*			
SP	Wacker E10	0,5	41	2	<10
SP	Pluriol P600	0,5	37	2	<5
SAP	TMP	1,0	64	3	<15
SAP/ND	TMP	0,5	84	6	<12
CAP	Pluriol P600	4,0	70	3	<5

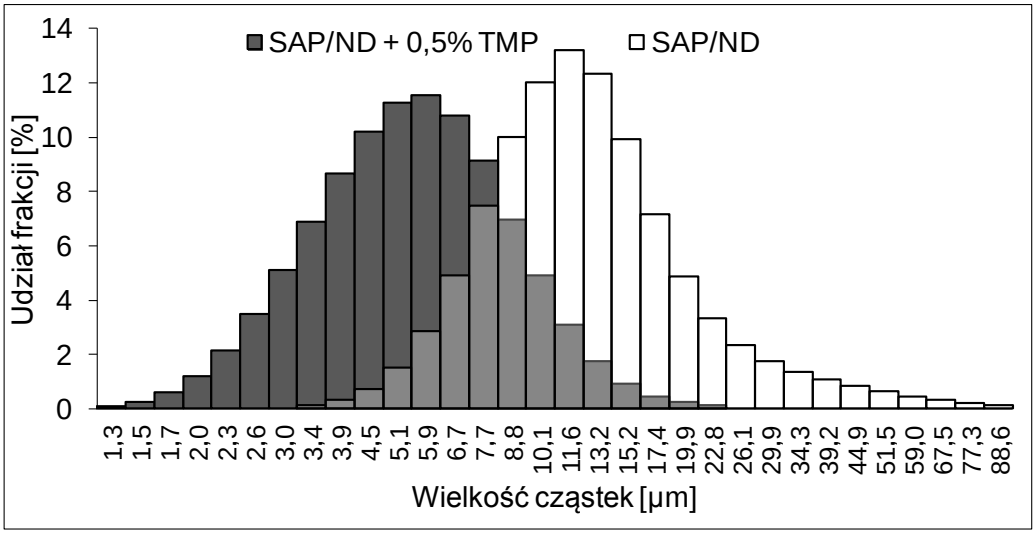
* nst – na 100 cz. mas. podstawowego składnika lub kompozycji.

W przypadku materiału SP przedstawiono wyniki dla modyfikacji dwoma różnymi substancjami. Modyfikacja powierzchni pigmentów spowodowała obniżenie wartości liczby olejowej wszystkich badanych pigmentów, choć w przypadku materiałów SAP oraz SAP/ND był to nieznaczny spadek.

Najważniejszą zmianą zaobserwowaną po procesie obróbki powierzchniowej była zmiana średniej wielkości cząstek oraz stopnia roztarcia. Tak jak oczekiwano, oba parametry uległy znacznemu obniżeniu. O ile średnia wielkość cząstek niemodyfikowanych pigmentów mieściła się w zakresie 13–26 µm, o tyle po modyfikacji było to już tylko 2–6 µm. Najmniejszymi cząstkami charakteryzował się materiał SP + 0,5% Pluriol P600, a największymi SP/ND + 0,5% TMP. Przekładało się to na stopień roztarcia pigmentów. W wyniku przeprowadzonej operacji uzyskano zadawalające rezultaty w odniesieniu do tego parametru. Dla SP + 0,5% Pluriol P600 oraz CAP + 4,0% Pluriol P600 wynosił on <5 µm, dla SP + 0,5% Wacker E10 i SAP/ND + 0,5% TMP było to <10-12 µm, a dla materiału SAP+1,0% TMP <15 µm. Przykładowe wykresy rozkładu wielkości cząstek przed i po modyfikacji zostały przedstawione na rys. 3. oraz rys 4. Można zaobserwować na nich znaczne przesunięcie rozkładu wielkości cząstek w stronę niższych wartości, a także zawężenie zakresu wielkości cząstek dla materiałów poddanych modyfikacji powierzchniowej w porównaniu do pigmentów wyjściowych.



Rys. 3. Wykresy rozkładu wielkości cząstek dla materiału SP przed i po modyfikacji powierzchniowej z użyciem modyfikatora Pluriol P600



Rys. 4. Wykresy rozkładu wielkości cząstek dla materiału SAP/ND przed i po modyfikacji powierzchniowej z użyciem modyfikatora TMP

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, iż modyfikacja powierzchniowa własnych fosforanowych pigmentów antykorozyjnych była zasadna. Pozytywnie wpłynęła ona na parametry materiałów mające istotne znaczenie przy aplikacji w powłokach. Zapobiegła ona aglomeracji cząstek na skutek ich wzajemnych oddziaływań, osłabiając je. To sprawiło, iż stały się one bardziej sypkie oraz łatwiejsze w zastosowaniu w farbach. Obróbka powierzchniowa obniżyła także wartość liczby olejowej, średniej wielkości cząstek oraz roztarcia. Jednocześnie nie wpłynęła na właściwości antykorozyjne otrzymanych pigmentów oraz ich skład chemiczny.

Badania realizowane w ramach projektu Tango nr TANGO1/266477/NCBR/2015 finansowanego w latach 2015–2018 przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

LITERATURA

[1] Kalendová A., Veselý C., Kalenda P. A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. *Pigm. Resin Technol*. 35(2) (2006) 83–94.
[2] Deyá C., Blustein G., Romagnoli R., del Amo B. The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates. *Surf. Coat. Tech*. 150(2-3) (2002) 133–142.
[3] Ahmed N.M., Emira H.S., Selim M.M. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints. *Pigm. Resin Technol*. 40(2) (2011) 91–99.
[4] Dias S.A.S., Lamaka S.V., Nogueira C.A., Diamantino T.C., Ferreira M.G.S. Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. *Corros. Sci*. 62 (2012) 153–162.
[5] Mošner P., Kalendová A., Koudelka L. The effects of the mode of preparation on the anticorrosion properties of Ca-Zn and Mg-Zn borophosphorates. Pigm. Resin Technol. 32(3) (2003) 166–174.
[6] Leite A.O.S., Araújo W.S., Margarit I.C.P., Correia A.N., de Lima-Neto P. Evaluation of the anticorrosive properties of environmental friendly inorganic corrosion inhibitors pigments. *J. Braz. Chem. Soc*. 16(4) (2005) 756–762.
[7] Zhu Y.D., Allen G.C., Adams J.M., Gittins D.I., Hooper J.J., Skuse D.R. Barrier properties of latex/kaolin coatings. *Polym. Chem*. 16 (2013) 4386–4395.
[8] Behler K.D., Stravato A., Mochalin V., Korneva G., Yushin G., Gofotsi Y. Nanodiamond-Polymer Composite Fibres and Coating, *ACS Nano* 3(2) (2009) 363–369.
[9] Meroufel A., Touzain S. EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings. *Prog. Org. Coat*. 59(3) (2007) 197–205.
[10] Kalendová A., Brodinová J. Spinel and rutile pigments containing Mg, Ca, Zn and other cations for anticorrosive coatings. *Anti-Corros. Methods Mater*. 50(5) (2003) 352–363.
[11] Klaassen C.D. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, wydanie piąte. McGraw Hill. Nowy Jork 1996.

[12] Śmieszek E., Kamińska E. Pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych. *Ochrona przed korozją* 4 (1996) 85–88.
[13] Kukackova H., Vraštilová A., Kalendova A. Non-toxic anticorrosive pigments intended for applications in high-solids and waterborne paints. *Physics Procedia*. 44 (2013) 238–246.
[14] Zubielewicz M., Gnot W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Prog. Org. Coat*. 49(4) (2004) 358–371.
[15] Deyá C., Blustein G., del Amo B., Romagnoli R. Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service coditions. *Prog. Org. Coat*. 69(1) (2010) 1–6.
[16] Hernández M., Genescá J., Uruchurtu J., Galliano F., Landolt D. Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings. *Prog. Org. Coat*. 56(2–3) (2006) 199–206.
[17] Bethencourt M., Botana F.J., Marcos M., Osuna R.M., Sánchez-Amaya J.M. Inhibitor properties of "green" pigments for paints. *Prog. Org. Coat*. 46(4) (2003) 280–287.
[18] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
[19] Łuczka K., Grzmil B., Sreńscek-Nazzal J., Kowalczyk K. Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates. *J. Ind. Eng. Chem*. 19(3) (2013) 1000–1007.
[20] Łuczka K., Grzmil B., Michalkiewicz B., Kowalczyk K. Studies on obtaining of aluminium phosphates modified with ammonium, calcium and molybdenum. *J. Ind. Eng. Chem*. 23 (2015) 257–264.
[21] Karekar S.E., Bhanvase B.A., Sonawane S.H., Deosarkar M.P., Pinjari D.V., Pandit A.B. Synthesis of zinc molybdate and zinc phosphomolybdate nanopigments by an ultrasound assisted route: Advantage over conventional method. *Chem. Eng. Process*. 87 (2015) 51–59.
[22] Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment. *Prog. Org. Coat*. 77(7) (2014) 1155–1162.
[23] Łuczka-Wilk K., Grzmil B., Kowalczyk K., Kic B., Przywecka K. Pigmenty fosforanowe zawierające amon, glin, wapń i molibden do zastosowań w kompozycjach powłok ochronnych. *Przem. Chem*. 96(12) (2017) 2527–2531.
[24] Xu L., Liu F., Wang Z., Ke W., Han E.-H., Jie G., Wang J., Huang H., The effect of surface modification of zinc particles with phosphoric acid on the corrosion resistance of cold galvanizing coatings. *Prog. Org. Coat*. 114 (2018) 90–101.
[25] Yun T.H., Park J.H., Kim J.-S., Park J.M. Effect of the surface modification of zinc powders with organosilanes on the corrosion resistance of a zinc pigmented organic coating. *Prog. Org. Coat*. 77(11) (2014) 1780–1788.
[26] Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. A SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity. *Prog. Org. Coat*. 63(3) (2008) 282–290.
[27] Bastos A.C., Zheludkevich M.L., Klüppel I., Grundmeier G., Ferreira M.G.S. Modification of zinc powder to improve the corrosion resistance of weldable primers. *Prog. Org. Coat*. 69(2) (2010) 184–192.
[28] Radhakrishnan S., Siju C.R., Mahanta D., Patil S., Madras G. Conducting polyaniline–nano-TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings. *Electrochim. Acta* 54(4) (2009) 1249–1254.
[29] Kohl M., Kalendová A., Stejskal J. The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles. *Prog. Org. Coat*. 77(2) (2014) 512–517.
[30] Bhanvase B.A., Sonawane A.H. New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: Application of water repellent nano CaCO3–PANI emulsion nanocomposite in alkyd resin. *Chem. Eng. J*. 156(1) (2010) 177–183.
[31] Abd El-Ghaffar M.A., Abdel-Wahab N.A., Sanad M.A., Sabaa M.W. High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-aminophenol), *Prog. Org. Coat*. 78 (2015) 42–48.
[32] Grela D. Badania procesu hydrolizy siarczanowych związków tytanu(IV) (rozprawa doktorska). Szczecin 2009.
[33] Senczyl D. *Rentgenowskie metody i techniki badania struktury materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań 1984.
[34] Minczewski J., Marczenko Z. *Chemia analityczna*. PWN. Warszawa 2005.
[35] Norma PN-EN ISO 787-5. Ogólne metody badań pigmentów i wypełniaczy. Oznaczanie liczby olejowej.
[36] Loto C.A. Electrochemical Noise Measurment Technique in Corrosion Research. *Int. J. Electrochem. Sci*. 7 (2012) 9248–9270.
[37] Norma PN-EN ISO 21524. Farby i lakiery – Oznaczanie stopnia roztarcia.
[38] Przywecka K., Grzmil B., Kowalczyk K., Sreńscek-Nazzal J., Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings. *Prog. Org. Coat*. 119 (2018) 44–49.

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

HERBICYDOWE CIECZE JONOWE Z ALKILOWANĄ 4-HYDROKSY-1-METYLOPIPERYDYNĄ I ANIONEM 2,4-D

HERBICIDAL IONIC LIQUIDS WITH ALKYLATED 4-HYDROXY-1-METHYLPIPERIDINE AND 2,4-D ANION

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Streszczenie. Chemiczne metody eliminacji zachwaszczenia w uprawach rolnych są powszechnie znane. Mimo to obecne stosowanie herbicydów w znacznych ilościach może mieć liczne negatywne konsekwencje, zarówno dla środowiska jak i dla zdrowia ludzkiego. Konieczne jest zatem poszukiwanie sposobów na ograniczenie stosowania herbicydów i zmniejszenie skutecznych dawek, co w rezultacie zmniejszy akumulację związków chwastobójczych w środowisku naturalnym. Interesującym rozwiązaniem jest przeprowadzenie herbicydu w formę jonową oraz połączenie go z przeciwjonem znacznie intensyfikującym aktywność biologiczną i zapewniającym pożądane właściwości fizykochemiczne, takie jak niska lotność i wysoka amfifilowość. Proces taki na ogół skutkuje wytworzeniem herbicydowej cieczy jonowej. W toku niniejszych badań przeprowadzono dwuetapową syntezę szeregu homologicznego herbicydowych cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopipierydyniowym oraz anionem 2,4-D, a także scharakteryzowano podstawowe właściwości fizykochemiczne uzyskanych produktów.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, herbicydy, 2,4-D, wymiana anionu, czwartorzędowanie.
Keywords: ionic liquids, herbicides, 2,4-D, anion exchange, quaternization.

WSTĘP LITERATUROWY

W celu uzyskania wysokich, dobrej jakości plonów z uprawy rolnej konieczne jest wyeliminowanie organizmów szkodliwych, które uszkadzają rośliny uprawne lub ograniczają ich wzrost. Do takich negatywnych czynników zalicza się m.in. chorobotwórcze grzyby, szkodniki i chwasty. Obecność tych ostatnich powoduje najpoważniejsze straty [1] – konkurują z roślinami uprawnymi o światło, składniki pokarmowe pochodzące z gleby i wodę. Zebrane plony z zachwaszczonych pól są ponadto zanieczyszczone i niezbędne jest ich oczyszczanie z materiału roślinnego chwastów. Obecnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem zwalczania chwastów jest użycie herbicydów, głównie przez wzgląd na łatwość ich aplikowania na rośliny i stosunkowo niewielki koszt przeprowadzenia zabiegu [2]. Herbicydy są substancjami chemicznymi, które oddziałują na procesy biologiczne roślin, niszcząc je lub poważnie upośledzając ich wzrost. Herbicydy wnikają do tkanek roślinnych poprzez blaszki liści lub korzenie, a następnie są rozprowadzane po całym organizmie, wywołując zmiany prowadzące do jego zniszczenia. Wyróżnia się herbicydy działające nieselektywnie, powodujące zniszczenie całej roślinności na obszarze stosowania, oraz herbicydy selektywne, eliminujące tylko określone typy lub gatunki roślin [3].

Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) jest jednym z najstarszych herbicydów z grupy syntetycznych auksyn, których mechanizm działania polega na naśladowaniu wpływu naturalnych hormonów roślinnych. Potwierdzono, że 2,4-D jest herbicydem selektywnym, skutecznie chroniącym rośliny jednoliścienne przed chwastami [4]. Przez wzgląd na lata użytkowania i liczne badania przeprowadzone na tej substancji, kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest jednym z najlepiej zbadanych środków chwastobójczych pod względem oddziaływania na organizmy wyższe oraz na środowisko naturalne [5]. 2,4-D ma szerokie spektrum działania wobec roślin dwuliściennych – szczególnie dobrze eliminuje m.in. babkę zwyczajną, jaskra polnego, chabra bławatka, gorczycę polną lub komosę białą [6].

Chemiczna ochrona roślin jest bardzo wydajna pod względem kosztów i nakładów pracy, ponadto cały czas opracowywane są coraz bezpieczniejsze i łatwiejsze w użytku formy herbicydów – lecz nie jest to metoda pozbawiona wad. W związku z tym istnieje konieczność dalszego przekształcania form znanych herbicydów celem ograniczenia ich negatywnego działania na środowisko naturalne [7]. Do negatywnych skutków użycia chemicznych metod ochrony roślin zaliczyć można akumulację herbicydów w glebie oraz obecność ich pozostałości w materiale roślinnym zebranym z pól [8]. Niektóre herbicydy są także trudno biodegradowalne, co powoduje ryzyko długotrwałej akumulacji i skażania wód gruntowych. Ponadto, są to związki lotne, co oznacza, że mogą się one przemieszczać wraz z wiatrem na sąsiednie uprawy bądź na obszary niezagospodarowane. Ponadto nieumiejętne stosowanie herbicydów może powodować uodpornienie się chwastów na ich działanie, co skutkuje dużymi komplikacjami w ich zwalczaniu [3]. Jedną z metod przeciwdziałania wspomnianym wadom jest ograniczenie skutecznej dawki herbicydu poprzez zastosowanie nowych, wysoce efektywnych form znanych środków. Podejście to może być realizowane przez projektowanie nowych cieczy jonowych z anionem fenoksykwasu.

Określenie „ciecze jonowe” odnosi się do organicznych związków chemicznych składających się z kationu i anionu, które charakteryzują się temperaturą topnienia niższą niż 100°C [9]. Ciecze jonowe nazywa się związkami projektowalnymi, gdyż poprzez wprowadzenie w ich strukturę jonu o odpowiedniej strukturze chemicznej możliwa jest zmiana właściwości fizycznych, chemicznych oraz biologicznych danej soli [10, 11]. Interakcja pomiędzy jonami w fazie ciekłej jest źródłem licznych unikatowych właściwości cieczy jonowych, do których zaliczają się m.in. niska prężność par i przewodność elektryczna. Ciecze jonowe zazwyczaj mają gęstość większą niż woda, lecz parametr ten również może być zmodyfikowany poprzez dobór odpowiedniej struktury jonów. W zależności od obecności odpowiednich grup funkcyjnych ciecze jonowe mogą także wykazywać właściwości hydrofilowe lub hydrofobowe [12]. Ze względu na mnogość możliwości zaprojektowania związku o określonych parametrach postanowiono przeprowadzić fenoksykwasy herbicydowe w strukturę cieczy jonowej [13].

Dostępne w handlu preparaty chwastobójcze zawierają fenoksykwasy herbicydowe w postaci soli lub estrów. Estry są najbardziej aktywną grupą lecz charakteryzują się dużą lotnością i ograniczoną stabilnością chemiczną [14]. Pomimo relatywnej łatwości udoskonalania stosowanych herbicydów, wynalezienie skutecznych środków ochrony roślin o nowym mechanizmie działania jest zadaniem wysoce skomplikowanym. Opracowywanie nowych herbicydowych cieczy jonowych jest zatem odpowiednim kierunkiem poszukiwania optymalnych rozwiązań, zwłaszcza że drugi jon w strukturze soli może wzmacniać działanie herbicydu lub pełnić rolę środka o innym typie aktywności biologicznej (np. regulatora wzrostu lub fungicydu)

[13, 15, 16]. Ciecze jonowe są również bezpieczniejsze od klasycznych herbicydów pod względem transportu i przechowywania, a w wielu wypadkach są również mniej toksyczne [17]. W związku z nielotnością herbicydowych cieczy jonowych zniwelowane zostaje również zagrożenie przemieszczaniem się na sąsiednie uprawy w porównaniu do obecnie stosowanych form środków chwastobójczych [17].

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte materiały

4-Hydroksy-1-metylopiperydyna (czystość 98%), 1-bromoheksan (czystość 98%), 1-bromooktan (czystość 99%), 1-bromodekan (czystość 98%), 1-bromododekan (czystość 95%), 1-bromotetradekan (czystość 98%) i 1-bromoheksadekan (czystość 99%) pozyskano od Sigma-Aldrich, natomiast kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (czystość 97%) został dostarczony przez PESTINOVA S.A. Aceton, acetonitryl, toluen, chloroform, dimetylosulfotlenek (DMSO), izopropanol, metanol, heksan, octan etylu i wodorotlenek potasu zostały dostarczone przez POCh S.A. Woda demineralizowana (przewodnictwo nieprzekraczające 0,1 μS) została uzyskana w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Czwartorzędowanie 4-hydroksy-1-metylopiperydyny

Do reaktora o pojemności 250 cm^3 wyposażonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,05 mola 4-hydroksy-1-metylopiperydyny rozpuszczonej w 90 cm^3 acetonitrylu. Następnie dodano 0,055 mola odpowiedniego 1-bromoalkanu i rozpoczęto mieszanie układu. Reakcję prowadzono w temperaturze 70°C w czasie 24 godzin. Po zakończeniu reakcji ochłodzono mieszaninę poreakcyjną do temperatury 25°C i ekstrahowano trzema porcjami heksanu po 40 cm^3 celem usunięcia pozostałości substratów. W dalszej kolejności rozdzielono frakcje i odparowano acetonitryl. Surowy czwartorzędowy bromek suszono w suszarce próżniowej w czasie 24 godzin do otrzymania gotowego produktu.

Synteza herbicydowych cieczy jonowych

Do kolby okrągłodennej wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono roztwór 0,02 mola odpowiedniego bromku 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowego w 30 cm^3 metanolu. Następnie przy intensywnym mieszaniu układu dodano zawiesinę 0,02 mola soli potasowej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego w 20 cm^3 metanolu. Reakcję prowadzono w czasie 30 minut w temperaturze pokojowej (około 20°C). Po upływie wyznaczonego czasu przerwano mieszanie i odsączono wytrącony osad soli nieorganicznej, po czym z przesączu odparowano metanol z użyciem wyparki próżniowej. Surową pozostałość rozpuszczano w 30 cm^3 bezwodnej mieszaniny acetonu z metanolem w stosunku objętościowym 10 : 1 w celu usunięcia pozostałości bromku potasu. Następnie po przeprowadzeniu filtracji z przesączu odparowywano rozpuszczalnik. Gotową herbicydową ciecz jonową otrzymywano na drodze suszenia pozostałości w warunkach obniżonego ciśnienia w czasie 18 godzin.

Oznaczenie zawartości substancji kationowo czynnej

Zawartość substancji kationowo czynnej dla związków zawierających podstawnik o długości co najmniej 10 atomów węgla oznaczono metodą miareczkowania dwufazowego według normy PN-EN ISO 2871-2:2010. Metoda ta polega na miareczkowaniu badanego surfaktantu kationowego w układzie dwufazowym wodno-chloroformowym z użyciem mianowanego roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu jako titranta. Do układu dodaje się również roztwór wskaźnika mieszanego (zawierającego bromek dimidiowy oraz błękit disulfinowy) celem wskazania punktu końcowego miareczkowania. Wyniki tak przeprowadzonej analizy są miarodajne (±2%) dla związków jonowych o znacznej masie molowej wykazujących powinowactwo do wody oraz zawierających kation o strukturze amfifilowej odpowiedzialny za aktywność powierzchniową.

Celem przygotowania roztworu analitu do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 odważono około 0,1 g badanej substancji odważonej z dokładnością do 0,0001 g. Naważkę następnie rozpuszczono w wodzie demineralizowanej, a po wyklarowaniu roztworu dopełniono kolbę wodą do objętości nominalnej. W celu wykonania oznaczenia pobierano 10 cm^3 roztworu za pomocą pipety jednomiarowej i przenoszono do kolby stożkowej, do której następnie dodawano 15 cm^3 chloroformu oraz 5 cm^3 roztworu wskaźnika mieszanego. Układ miareczkowano roztworem dodecylosiarczanu(VI) sodu, intensywnie mieszając zawartość kolby po każdym dodaniu porcji titranta. Moment zmiany barwy warstwy chloroformowej z zielono-niebieskiej na bladoróżową wyznaczał punkt końcowy miareczkowania. Wykonano po 3 oznaczenia dla każdego związku, a ostateczny wynik przyjęto jako ich średnią arytmetyczną.

Procentową zawartość substancji kationowo czynnej obliczono za pomocą wzoru:

$$X = \frac{100 \cdot c \cdot V \cdot M}{10 \cdot 100 \cdot m}$$

w którym: X – zawartość substancji kationowo czynnej [%]; c – stężenie roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [mol/dm^3]; V – objętość roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [cm^3]; M – masa molowa oznaczanej substancji [g/mol]; m – masa naważki oznaczanej substancji [g].

Analiza spektralna

W celu potwierdzenia struktury otrzymanych cieczy jonowych wykonano widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Analizy przeprowadzono za pomocą spektrometru VARIAN VNMR-S400 MHz. W roli wzorca wewnętrznego użyto tetrametylosilanu (TMS). W roli rozpuszczalnika we wszystkich analizach użyto deuterowanego dimetylosulfotlenku.

Badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

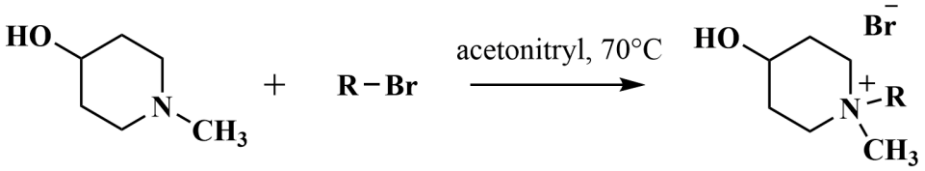
Analiza rozpuszczalności

Analizę rozpuszczalności uzyskanych bromków i cieczy jonowych wykonano według zmodyfikowanej metody A.I. Vogla [18], badając rozpuszczalność naważki 0,1 g danej soli odmierzonej z dokładnością do 0,001 g w określonej objętości jednego z 10 wybranych rozpuszczalników. Użyte rozpuszczalniki uszeregowano w zależności od polarności charakteryzowanej

przez wskaźnik wg Snydera: woda (9,0), metanol (6,6), DMSO (6,5), acetonitrylu (6,2), acetonu (5,1), 2-propanolu (4,3), octanu etylu (4,3), chloroformu (4,1), toluenu (2,3) oraz heksanu (0,0). Wśród badanych rozpuszczalników większość była rozpuszczalnikami aprotonowymi, natomiast wodę, metanol i izopropanol zalicza się do rozpuszczalników protonowych. Wszystkie badane układy termostatowano w temperaturze 20°C. Jeśli związek ulegał rozpuszczeniu w objętości 1 cm^3 rozpuszczalnika, jego rozpuszczalność określano jako dobrą. W przypadku rozpuszczenia próbki w objętości 3 cm^3 rozpuszczalnika uznawano, że związek jest średnio rozpuszczalny. Jeśli natomiast naważka nie ulegała rozpuszczeniu w 3 cm^3 rozpuszczalnika uznawano, że dana ciecz jonowa jest nierozpuszczalna w danym rozpuszczalniku.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W wyniku czwartorzędowania 4-hydroksy-1-metylopiperydyny z użyciem 1-bromoalkanów uzyskano szereg homologiczny bromków 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowych. Wszystkie reakcje czwartorzędowania zostały przeprowadzone w środowisku acetonitrylu w celu zwiększenia szybkości reakcji zachodzącej według mechanizmu substytucji nukleofilowej typu drugiego. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Czwartorzędowanie 4-hydroksy-1-metylopiperydyny bromkami alkilowymi, **R** = C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$

Czwartorzędowe bromki amoniowe zostały uzyskane z wysokimi wydajnościami (co najmniej 90% założonej ilości produktu). Wszystkie otrzymane sole były substancjami stałymi w temperaturze 25°C, przy czym związki zawierające krótsze podstawniki alkilowe (od 6 do 10 atomów węgla) wykazywały znaczną higroskopijność, której nie zaobserwowano dla bromków zawierających podstawnik dodecylowy bądź dłuższy. Po wysuszeniu wszystkie czwartorzędowe bromki przechowywano w eksykatorze nad bezwodnym żelem krzemionkowym. Wyniki syntezy zestawiono w tab. 1.

Tabela 1. Uzyskane bromki 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowe

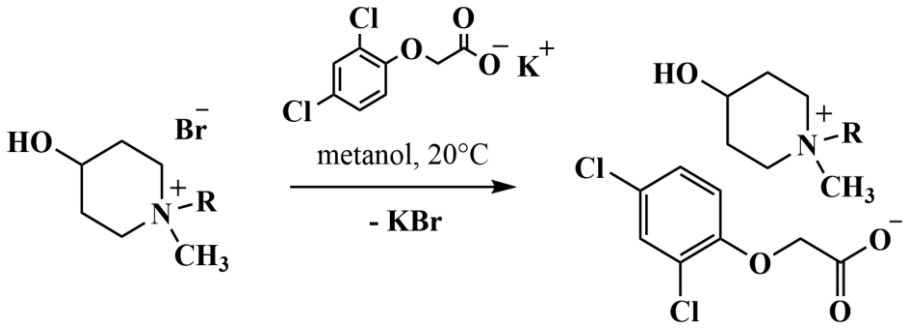
Numer związku	R	Wydajność [%]	Czystość [%]	Temp. topnienia* [°C]
1	C_6H_{13}	90	–	53–54
2	C_8H_{17}	92	–	55–56
3	$C_{10}H_{21}$	93	93	94–95
4	$C_{12}H_{25}$	93	95	111–112
5	$C_{14}H_{29}$	97	92	103–105
6	$C_{16}H_{33}$	90	98	100–101

*MP90 Melting Point System, METTLER TOLEDO

Dla soli od **3** do **6** wykonano analizę miareczkową zawartości substancji kationowo czynnej. Amfifilowość bromków **1** i **2** była zbyt mała, by mogły zostać one oznaczone za pomocą tej metody. Wyniki analizy świadczą o zadowalającej czystości uzyskanych produktów, jak również o tym, że oczyszczanie układu poreakcyjnego heksanem przyniosło oczekiwane rezultaty. Zarówno wydajność reakcji jak i czystość uzyskanych produktów nie są w wyraźny sposób skorelowane z długością łańcucha alkilowego wprowadzonego do struktury chemicznej w procesie alkilowania.

Każdy z uzyskanych związków topi się w wąskim przedziale temperatur, ponadto wydłużanie łańcucha alkilowego bardzo silnie wpływa na temperaturę topnienia. Wartości wyznaczone dla pochodnych **3**–**6** zawierających łańcuch decylowy bądź dłuższy znacząco odbiegają od wyników analizy związków **1** i **2**. Zjawisko to można wytłumaczyć obecnością dwóch czynników: wzrastającą siłą oddziaływań van der Waalsa dla bromków zawierających długie podstawniki alkilowe oraz bardzo dużą higroskopijnością bromków z podstawnikiem heksylowym i oktylowym. Woda zaabsorbowana przez te związki może pozostawać w ich strukturze w postaci hydratów, nawet mimo długotrwałego suszenia w warunkach obniżonego ciśnienia w podwyższonej temperaturze oraz przechowywania w szczelnym eksykatorze. Konieczne są dalsze badania wyjaśniające, czy w układach tych tworzą się formy uwodnione, oraz w przypadku potwierdzenia istnienia takich form – zbadanie właściwości fizykochemicznych uwodnionej i bezwodnej formy bromków 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowych.

W drugim etapie procesu otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych dokonano wymiany anionu bromkowego na anion kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego w reakcji wymiany przeprowadzonej w środowisku metanolu. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku nr 2.



Rys. 2. Wymiana anionu bromkowego na anion fenoksykwasu, **R** = C_6H_{13}, C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$

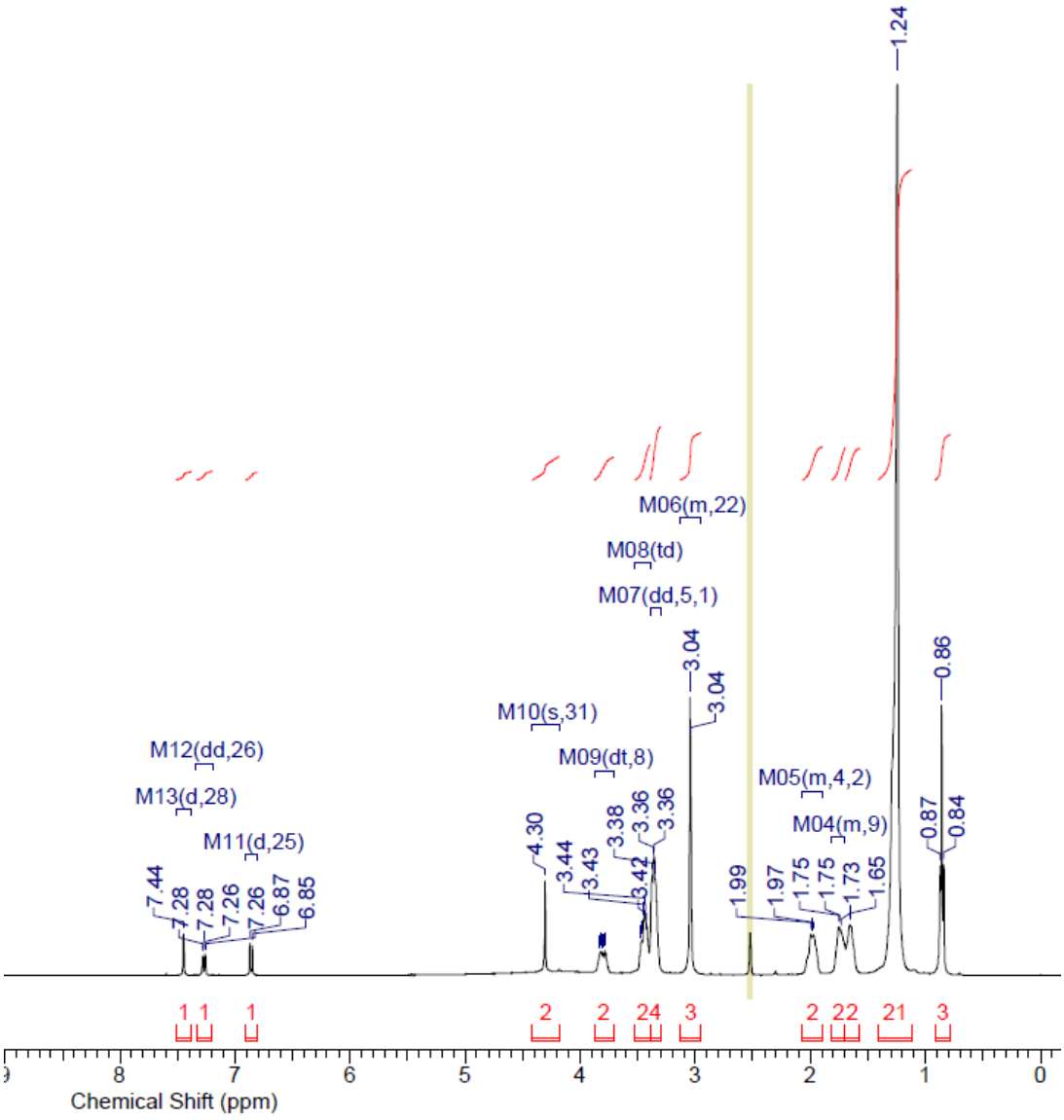
W wyniku połączenia metanolowego roztworu odpowiedniego bromku z zawiesiną soli potasowej 2,4-D zaobserwowano pełne rozpuszczenie soli fenoksykwasu w układzie reakcyjnym i wytrącenie niewielkiej ilości drobnokrystalicznego osadu soli nieorganicznej. Produkt uboczny usunięto na drodze filtracji z mieszaniny poreakcyjnej, a resztki bromku potasu odsączono po ługowaniu mieszaniną aceton-metanol. Po oczyszczeniu cieczy jonowych i odparowaniu rozpuszczalników uzyskano maziste produkty barwy kremowej. Rezultaty syntezy zestawiono w tab. 2.

Tabela 2. Herbicydowe ciecze jonowe z anionem 2,4-D

Numer związku	R	Wydajność [%]	Czystość [%]
7	C_6H_{13}	93	–
8	C_8H_{17}	94	–
9	$C_{10}H_{21}$	98	96
10	$C_{12}H_{25}$	97	99
11	$C_{14}H_{29}$	96	99
12	$C_{16}H_{33}$	90	99

Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu, wydajność reakcji wymiany anionu przyjmowała wartości większe lub równe 90%, można ją zatem uznać za zadowalającą. Czystość zbadanych produktów była natomiast znacznie wyższa niż czystość odpowiednich bromków czwartorzędowych i sięgała 99%. Niższy wynik dla cieczy jonowej **9** może wynikać z silnej higroskopijności związków z kationem 1-decylo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowym – podobne właściwości wykazywał bromek **3**. Analogicznie jak w przypadku produktów pierwszego etapu reakcji, długość łańcucha alkilowego obecnego w strukturze kationu nie była w istotny sposób skorelowana z wydajnością procesu przeprowadzonego według przyjętej metody.

Dla wszystkich uzyskanych cieczy jonowych wykonano widma ^{1}H i ^{13}C NMR w celu potwierdzenia prawidłowości struktury chemicznej uzyskanych związków. Na uzyskanych widmach można zaobserwować grupy pasm pochodzących od elementów struktury chemicznej wprowadzonych zarówno w pierwszym, jak i w drugim etapie reakcji. Obecność głównej części łańcucha alkilowego w strukturze kationu potwierdza intensywne pasmo przy przesunięciu chemicznym 1,24–1,30 ppm, podobnie silne przesunięcie grupy sygnału od grupy metylowej (ok. 3,01–3,09 ppm) i dwóch grup metylenowych w pierścieniu przyłączonych do atomu azotu (3,30–3,40 ppm) potwierdza strukturę czwartorzędową. Na widmach obecne są także sygnały pochodzące od anionu – singlet przy przesunięciu 4,30 ppm pochodzący od grupy metylenowej oraz trzy sygnały w granicach 6,80–7,40 ppm, których źródłem są atomy wodoru przyłączone do pierścienia aromatycznego. Przykładowe widmo dla 2,4-dichlorofenoksyoctanu 4-hydroksy-1-metylo-1-tetradecylopiperydyniowego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Widmo ^{1}H NMR 2,4-dichlorofenoksyoctanu 4-hydroksy-1-metylo-1-tetradecylopiperydyniowego (**11**)

Analiza wszystkich widm NMR pozwala stwierdzić, że zarówno w widmach wodorowych, jak i węglowych obecne są wszystkie sygnały potwierdzające prawidłową strukturę uzyskanych soli. Ponadto wartości integracji pasm w widmach wodorowych są proporcjonalne do ilości atomów wodoru, od których dane pasma pochodzą.

Przyjęta metoda analizy rozpuszczalności prekursorów i cieczy jonowych pozwala na poglądowe określenie powinowactwa, co umożliwia dobór odpowiedniego rozpuszczalnika do aplikacji lub dalszego przetwórstwa produktu. Wyniki testów rozpuszczalności zestawiono w tabeli 3. W przypadku bromków (**1**–**6**) zaobserwowano dobrą rozpuszczalność dla protonowych rozpuszczalników o wysokiej polarności (wody i metanolu) oraz DMSO i chloroformu. W przypadku DMSO wzrost łańcucha nieco ograniczał rozpuszczalność związków **5** i **6**. Niezależnie od długości podstawnika alkilowego uzyskane bromki były rozpuszczalne również w 2-

propanolu, lecz w ograniczonym stopniu. Dla wszystkich innych rozpuszczalników organicznych nie zaobserwowano wyraźnej rozpuszczalności prekursorów.

Wymiana anionu bromkowego na 2,4-dichlorofenoksyoctanowy skutkuje zmianą rozpuszczalności w porównaniu do prekursorów. Ciecze jonowe wykazują zdecydowanie słabsze powinowactwo do chloroformu, jedynie pochodne z najdłuższymi podstawnikami **11** i **12** ulegają rozpuszczeniu w zauważalnym stopniu. Zmiany dotyczą również rozpuszczalności w DMSO, aczkolwiek tu tendencja jest odwrotna – pochodne z najdłuższymi łańcuchami alkilowymi są słabiej rozpuszczalne niż związki **8**–**9**, ponadto zmniejszenie rozpuszczalności dotyczy również związku **7** z najkrótszym łańcuchem alkilowym. Ograniczeniu ulega również powinowactwo cieczy jonowych do 2-propanolu.

Tabela 3. Rozpuszczalność uzyskanych bromków i 2,4-dichlorofenoksyoctanów 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowych

Numer	woda	metanol	DMSO	acetonitryl	aceton	2-propanol	octan etylu	Chloroform	toluen	Heksan
	Wskaźnik polarności wg. Snydera									
	9,0	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
1	+*	+	+	–	–	±	–	+	–	–
2	+	+	+	–	–	±	–	+	–	–
3	+	+	+	–	–	±	–	+	–	–
4	+	+	+	–	–	±	–	+	–	–
5	+	+	±	–	–	±	–	+	–	-
6	+	+	±	–	–	±	–	+	–	–
7	+	±	±	–	–	–	–	–	–	–
8	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–
9	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–
10	+	+	±	±	–	–	–	–	–	–
11	+	+	±	–	–	–	–	±	–	–
12	+	+	–	–	–	–	–	±	±	–

Uzyskane ciecze jonowe zachowują dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz w metanolu, a ponadto, podobnie jak prekursory, nie ulegają rozpuszczeniu w reszcie rozpuszczalników organicznych (acetonitryl, aceton, octan etylu, toluen, heksan). Można jednak zaobserwować dwa wyjątki. Długi łańcuch cieczy jonowej **12** umożliwia jej ograniczone rozpuszczanie się w toluenie, natomiast ciecz jonowa zawierająca łańcuch dodecylowy (**10**) wykazuje zwiększone powinowactwo do acetonitrylu niż wszystkie pozostałe sole z szeregu homologicznego.

WNIOSKI

W toku badań uzyskanych zostało 12 nowych związków jonowych, z których 6 stanowią niskotemperaturowe ciecze jonowe z anionem herbicydowego fenoksykwasu i kationem 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowym o zróżnicowanej długości łańcucha alkilowego.

Opracowana metodyka dwuetapowej syntezy pozwoliła na otrzymanie docelowych produktów z zadowalającą wydajnością i wysoką czystością sięgającą 99%.

Scharakteryzowane zostały również podstawowe właściwości fizykochemiczne uzyskanych związków, takie jak temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności. Wyniki testu rozpuszczalności jasno wskazują, że wprowadzenie do struktury związku jonowego dużego anionu organicznego ma znacznie większy wpływ na jego właściwości niż modyfikacje związane ze zmianą długości łańcucha alkilowego w strukturze kationu.

Struktura chemiczna uzyskanych cieczy jonowych została potwierdzona na podstawie analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego. Poprawnie scharakteryzowano pasma pochodzące od atomów wprowadzonych w obu etapach procesu otrzymywania cieczy jonowych. Obecność anionu 2,4-dichlorofenoksyoctowego pozwala na stwierdzenie, na podstawie licznych danych literaturowych, że można się spodziewać zachowania aktywności biologicznej herbicydowego prekursora przez uzyskane związki. W przypadku potwierdzenia aktywności herbicydowej otrzymane ciecze jonowe można będzie zaliczyć do herbicydowych cieczy jonowych.

LITERATURA

[1] Oerke E.-C. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci*. 144 (2006) 31–43.
[2] Cobb A. H., Reade J.P.H. *Herbicides and Plant Physiology*, Wiley-Blackwell, Oxford, 2010.
[3] Praczyk T., Skrzypczak G., *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, 2004.
[4] Grygiel K., Sadowski J., Snopczyński T., Wysocki A. Pozostałości herbicydów w płodach rolnych i glebie. *J. Ecol. Health* 16 (2012) 159–163.
[5] Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T. 2,4-D-based herbicidal ionic liquids. *Tetrahedron* 68 (2012) 4267–4273.
[6] Haroszkiewicz-Janka A., Korbas J., Mrówczyński M. *Metodyka integrowanej ochrony pszenicy ozimej i jarej dla producentów*. IOR-PIB, Poznań, 2013.
[7] Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J. Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids. *Tetrahedron* 70 (2014) 4784–4789.
[8] Kucharski M., Urbanowicz J. Badanie pozostałości linuronu i MCPA w glebie i roślinach ziemniaka. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Automatyzacji Roślin* 248 (2008) 61–66.
[9] Freemantle M. *An Introduction to Ionic Liquids*. RCS Publishing, 2010.
[10] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids „in a nutshell" (history, properties and development). *Chemik* 70 (2016) 471–480.
[11] Pernak J., Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne. *Przem. Chem*. 89 (2010) 1499–1503.
[12] Pernak A., Iwanik K., Majewski P., Grzymisławski M., Pernak J. Ionic liquids as an alternative to formalin in histopathological diagnosis. *Acta Histochem*. 107 (2005) 149–156.
[13] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67 (2011) 4838–4844.
[14] Peric B., Marti E., Sierra J., Cruañas R., Garau M. A. *Green chemistry*: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids, in Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II, 2012, 89–113.
[15] Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T. Herbicidal ionic liquid with dual-function. *Tetrahedron* 69 (2013) 8132–8136.
[16] Pernak J., Markiewicz B., Zgoła-Grześkowiak A., Chrzanowski Ł., Gwiazdowski R., Marcinkowska K., Praczyk T. Ionic liquids with dual pesticidal function. *RSC Adv*. 4 (2014) 39751–39754.
[17] Janiszewska D., Syguda A., Pernak J. Ciechowskie ciecze jonowe. *Przem. Chem*. 89 (2010) 1441–1445.
[18] Vogel A.I., Furniss B.S. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Wydanie 4, Longman, New York, 1984.

Adam SARNECKI, Paweł ADAMSKI, Aleksander ALBRECHT,
Agata KOMOROWSKA, Marlena NADZIEJKO, Dariusz MOSZYŃSKI

BADANIA POWIERZCHNI TLENKÓW TYTANU DOMIESZKOWANYCH AZOTEM

THE INVESTIGATION OF NITROGEN-DOPED TITANIUM OXIDES SURFACE

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

Streszczenie. Skład powierzchni fotokatalizatorów, zawierających tlenek tytanu(IV) domieszkowany azotem, badano metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*). TiO_2 modyfikowano w temperaturach 800–1000°C, w obecności gazowego amoniaku. Wykazano obecność azotu w strukturze otrzymanych materiałów. Analiza powierzchni dowiodła, że obecne są cztery różne stany chemiczne tytanu odpowiadające pierwotnemu tlenkowi tytanu(IV), tlenoazotkowi TiO_xN_y, azotkowi tytanu TiN oraz tlenkowi tytanu(IV) z atomami azotu rozpuszczonymi w sieci krystalicznej – TiO_2(N).

Słowa kluczowe: spektroskopia fotoelektronów, fotokataliza, tlenek tytanu, azot, modyfikacja powierzchniowa.
Keywords: photoelectron spectroscopy, photocatalysis, titanium dioxide, nitrogen, surface modification.

WSTĘP

Jednym z podstawowych problemów w technologii oczyszczania wody jest degradacja szkodliwych zanieczyszczeń organicznych. Istnieje niewiele wydajnych i niedrogich metod, które potrafią sprostać temu zadaniu. Jedną z nich jest proces zaawansowanego utleniania (ang. *advanced oxidation process* – AOP). W metodzie AOP następuje generacja bardzo silnego czynnika utleniającego – rodnika hydroksylowego ($OH^{\bullet}$), który umożliwia rozkład zanieczyszczeń organicznych poprzez ich mineralizację do nieszkodliwych CO_2 oraz H_2O [1].

Tlenek tytanu(IV) to niedrogi, nietoksyczny, stabilny chemicznie materiał półprzewodnikowy, który często używany jest w procesach fotokatalicznego rozkładu zanieczyszczeń. Możliwe jest zwiększenie właściwości fotokatalitycznych tego związku w zakresie światła widzialnego poprzez modyfikację różnymi domieszkami nieorganicznymi. Domieszkowanie azotem jest szczególnie korzystne, ponieważ można go w łatwy sposób wprowadzić do struktury próbki, na przykład przez reakcję z gazami zawierającymi azot [2].

W ramach niniejszej pracy badano skład powierzchni modyfikowanego TiO_2 za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS).

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

MATERIAŁY I METODY

Materiały

Wyjściowym materiałem do badań były próbki komercyjnego, amorficznego dwutlenku tytanu, otrzymywanego w Zakładach Chemicznych „Police" S.A. Pozostałość kwasu siarkowego wynosiła ok. 8% w stosunku do TiO_2. Modyfikacja dwutlenku tytanu przebiegała w sposób następujący: próbki wodnego roztworu TiO_2, o stężeniu ok. 35% umieszczano w tyglu i wprowadzano do pieca. Następnie, w atmosferze amoniaku, materiał wygrzewano w zakresie temperatur 800–1000°C. Proces ten prowadzono przez 4 godziny, po czym próbki chłodzono do temperatury pokojowej i przemywano argonem przez 15 min. Ostatni etap polegał na suszeniu przez 24 godziny w temperaturze 105°C.

Metody

Próbki w formie proszkowej zostały umieszczone na nośniku próbek, a następnie przeniesione do komory próżniowej pracującej pod ciśnieniem poniżej $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Widma spektroskopii fotoelektronów wykonano, korzystając z lampy rentgenowskiej z anodą magnezową (Mg Kα, hv = 1253,6 eV) i spektrometru Scienta SES 2002, pracującego ze stałą energią przejęcia E_p = 50 eV. Kalibracja została wykonana przy użyciu linii Ag $3d_{5/2}$ o energii wiązania E_B = 368,3 eV. Widma poddano procedurze numerycznej składającej się z odejmowania tła o profilu Shirley'a i dopasowania składowych funkcją o mieszanym profilu gaussowsko-lotenzowskim, z użyciem metody najmniejszych kwadratów, zaimplementowaną w programie CasaXPS. Ilościowa analiza składu powierzchni została wykonana z użyciem współczynników czułości, zakładając homogeniczny skład powierzchni.

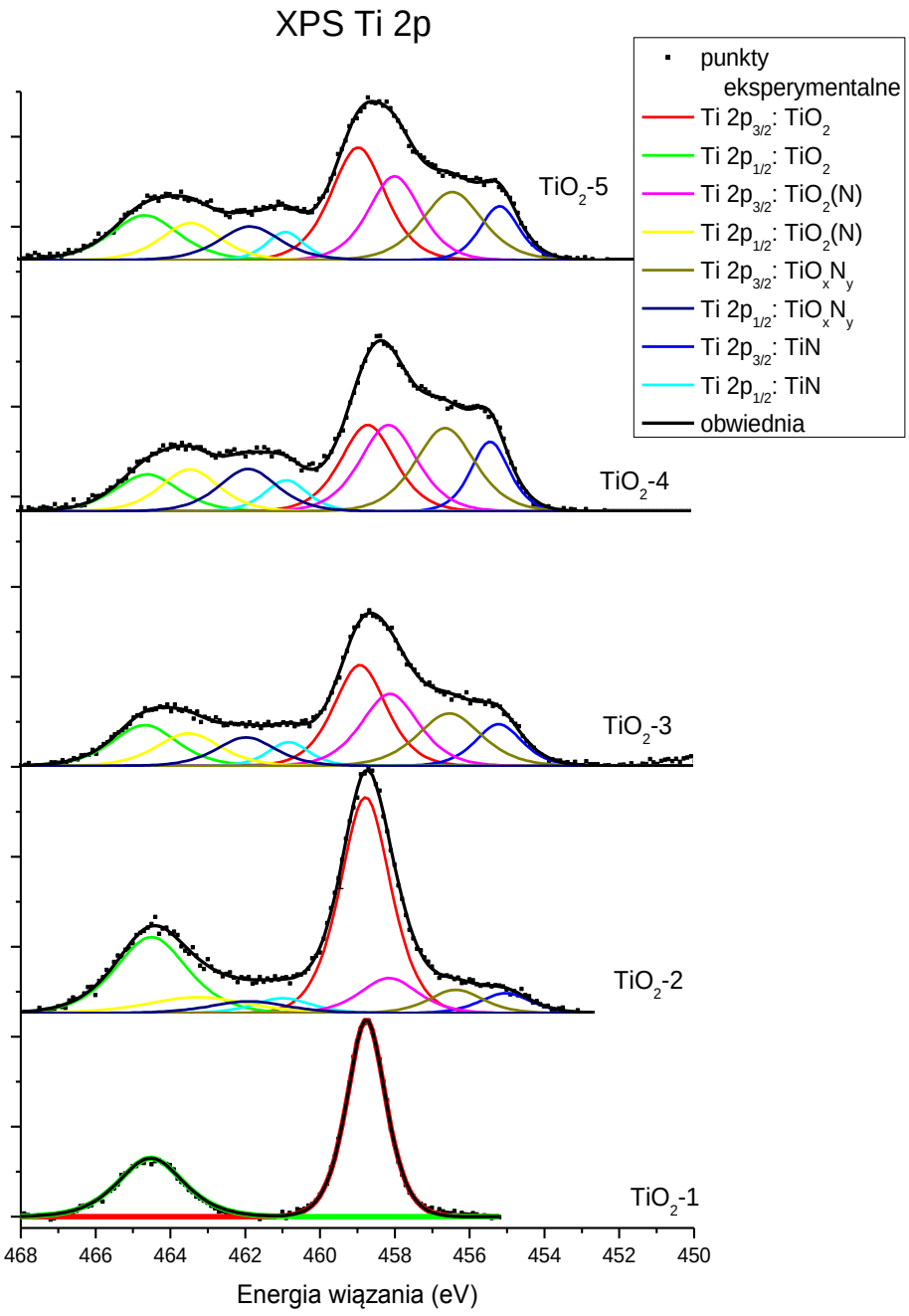
ANALIZA WYNIKÓW

Analizie poddano pięć fotokatalizatorów. Próbkę TiO_2-1 wykonano w atmosferze bez amoniaku. Pozostałe eksponowane były do atmosfery amoniaku w temperaturach od 800°C do 1000°C (tab. 1).

Tabela 1. Warunki modyfikacji badanych fotokatalizatorów

Próbka	Temperatura wygrzewania	Atmosfera procesu
TiO_2-1	800°C	neutralna
TiO_2-2	800°C	amoniak
TiO_2-3	850°C	amoniak
TiO_2-4	900°C	amoniak
TiO_2-5	1000°C	amoniak

Powierzchnię fotokatalizatorów przedstawionych w tab. 1 badano za pomocą spektroskopii fotoelektronów w celu określenia zmian stanu chemicznego pierwiastków takich jak tytan, tlen i azot zachodzących pod wpływem oddziaływania podwyższonej temperatury oraz atmosfery gazowej zawierającej amoniak. Na rysunku 1 przedstawiono widma XPS Ti 2p otrzymane w trakcie tej analizy.



Rys. 1. Widma XPS Ti 2p modyfikowanego TiO_2

Widmo XPS Ti 2p otrzymane dla próbki TiO_2-1 ma stosunkowo prostą postać, z dwoma wyraźnie oddzielonymi pikami. Ich maksima leżą przy energii wiązania 458,8 eV oraz 464,5 eV. Odpowiadają one składowym sygnału XPS pochodzącym od rozszczepienia spinowo-orbitalnego, które powoduje pojawienie się pary pików dla dwóch różnych wartości całkowitego momentu pędu elektronu $j = l + 1/2$ lub $j = l - 1/2$, gdzie l – poboczna liczba kwantowa. Dla stanu 2p, $l = 1$, zatem $j = 1/2$ lub 3/2. Składową o niższej energii wiązania oznacza się Ti $2p_{3/2}$, natomiast drugą składową jako Ti $2p_{1/2}$. Zarejestrowane widmo materiału modyfikowanego w temperaturze 800°C, lecz bez ekspozycji na amoniak, odpowiada kształtem typowemu widmu XPS Ti 2p czystego TiO_2 [3–5].

Oprócz położeń składowych Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$, potwierdza to również charakterystyczna wartość rozszczepienia spinowo-orbitalnego (5,8 eV). Szerokości połówkowe pików Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$ wynoszą odpowiednio 1,2 eV i 2,3 eV. Ich stosunek intensywności wynosi 2 : 1 i jest zgodny z przewidywaniami teoretycznymi dotyczącymi składowych sygnału Ti 2p, rozszczepionego przez sprzężenie spinowo-orbitalne.

Widma XPS Ti 2p zarejestrowane dla pozostałych materiałów mają znacznie bardziej złożoną obwiednię. Nowe struktury obserwowane są zarówno w obszarze 453–457 eV po stronie niższej energii wiązania w stosunku do piku Ti $2p_{3/2}$ otrzymanego dla czystego TiO_2, jak i pomiędzy składowymi Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$ (461–463 eV). Można także zaobserwować, że ich intensywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesu modyfikacji. Obserwacja ta wskazuje na powstanie nowych stanów chemicznych atomów tytanu pod wpływem czynników modyfikujących.

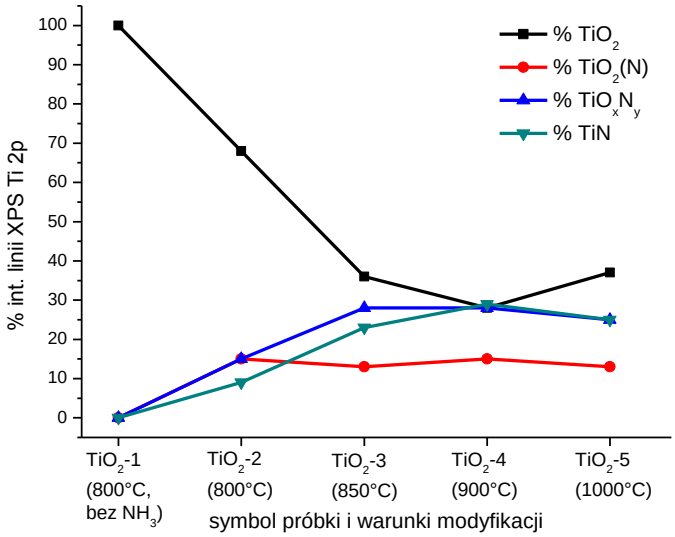
Analiza zmian chemicznych zachodzących na powierzchni TiO_2 podczas procesu domieszkowania azotem możliwa jest po rozłożeniu zarejestrowanego sygnału na składowe. Proces dekonwolucji sygnału przeprowadzono po odjęciu tła od elektronów rozproszonych stosując funkcję typu Shirley'a. Wstępne opracowanie danych eksperymentalnych wykazało, że do poprawnego przedstawienia otrzymanych obwiedni linii Ti 2p niezbędne jest przyjęcie modelu zawierającego cztery pary pików o kształcie będącym kombinacją krzywych Gaussa i Lorentza. Pozycje początkowe założonych składowych Ti $2p_{3/2}$ wynoszą odpowiednio 455 eV, 456,4 eV, 458,3 eV oraz 459 eV. W przyjętym modelu wstępnie założono, że wartość rozszczepienia spinowo-orbitalnego wynosi 5,8 eV. Szerokości połówkowe składowych Ti $2p_{3/2}$ i Ti $2p_{1/2}$ przyjęto z analizy widma próbki TiO_2-1 jako odpowiednio 1,2 eV i 2,3 eV. Wyniki analizy numerycznej tak zdefiniowanego modelu wraz z dopasowanymi krzywymi przedstawiono na rys. 1. W tab. 2 przedstawiono natomiast wartości liczbowe odpowiadające krzywym dopasowanym na rys. 1. Otrzymane dopasowanie modelu do wyników doświadczalnych należy uznać jako bardzo dobre. Wskazuje to, że przyjęte wstępnie wartości energii wiązania mogą odpowiadać rzeczywistym stanom chemicznym występującym w badanych materiałach.

Na podstawie analizy danych z literatury ustalono, że każdej z przyjętych wstępnie składowych widm Ti 2p można przypisać stan chemiczny tego pierwiastka. Linia, której składowa $2p_{3/2}$ leży przy energii wiązania 458,8±0,1 eV, odpowiada atomom tytanu obecnym w czystym tlenku tytanu(IV) – TiO_2 [1]. Występuje ona we wszystkich analizowanych widmach, także materiału nie poddanemu modyfikacji. Kolejna linia leży przy energii wiązania 458,2 ±0,3 eV. Położenie to jest charakterystyczne dla tlenku tytanu nasycanego atomami azotu, w którym nie doszło do podstawienia azotem atomów tlenu. Można zatem przyjąć, że w przypadku tej struktury pewna liczba atomów azotów rozpuszczona jest w sieci krystalicznej TiO_2. Stan ten oznaczono symbolem TiO_2(N). W położeniu 456,8 ±0,7 eV znajduje się składowa, której odpowiada stan chemiczny charakterystyczny dla częściowego zastąpienia atomów tlenu w sieci krystalicznej TiO_2 atomami azotu i utworzeniu związku typu tlenoazotku: TiO_xN_y [6]. Ostatnia składowa leżąca przy energii wiązania 455,4±0,6 eV odpowiada związkowi typu azotku TiN [7].

Tabela 2. Składowe linii XPS Ti 2p, otrzymane w procedurze dopasowania numerycznego

Próbka	Opis	Pozycja (eV)	FWHM (eV)	% całkowitej intensywności linii XPS Ti 2p
TiO_2-1	TiO_2	458,8	1,2	100
		464,5	2,3	
TiO_2-2	TiO_2	458,8	1,6	68
		464,5	2,3	
	TiO_2(N)	458,1	1,8	15
		463,3	3,1	
	TiO_xN_y	456,4	1,7	15
		461,9	2,4	
	TiN	455,0	1,6	9
		461,0	1,8	
TiO_2-3	TiO_2	458,9	1,6	36
		464,6	2,0	
	TiO_2(N)	458,1	1,8	13
		463,5	2,0	
	TiO_xN_y	456,5	2,0	28
		458,1	1,8	
	TiN	455,2	1,5	23
		460,8	1,3	
TiO_2-4	TiO_2	458,6	1,7	28
		464,5	2,0	
	TiO_2(N)	458,1	1,8	15
		463,4	1,8	
	TiO_xN_y	456,5	1,9	28
		461,8	1,8	
	TiN	455,3	1,2	29
		460,8	1,4	
TiO_2-5	TiO_2	458,9	1,7	37
		464,6	2,1	
	TiO_2(N)	457,9	1,6	13
		463,4	1,9	
	TiO_xN_y	456,4	1,9	25
		461,8	1,9	
	TiN	455,1	1,2	25
		460,8	1,2	

Na podstawie otrzymanego dopasowania modelu teoretycznego do danych doświadczalnych oszacowano zawartość poszczególnych stanów chemicznych obserwowanych w modyfikowanych fotokatalizatorach. Wartości oszacowania zawarto w tab. 2 i przedstawiono graficznie na rys. 2. Dane te pozwalają prześledzić, jak zmienia się skład powierzchni pod wpływem zwiększania temperatury modyfikacji tlenku tytanu(IV).



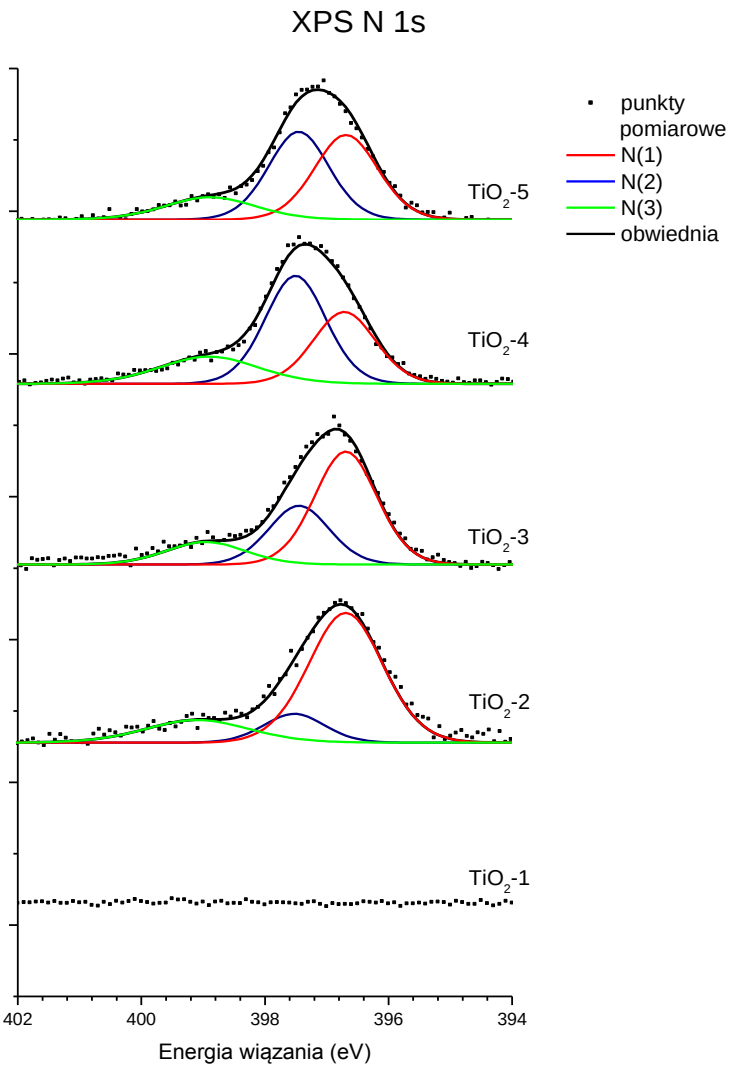
Rys. 2. Zmiany zawartości stanów chemicznych na podstawie analizy składowych widm XPS Ti 2p

Wraz ze wzrostem temperatury azotowania, spada zawartość tytanu w formie TiO_2. Nieznaczny wzrost składowej TiO_2 jest obserwowany dla katalizatora TiO_2-5. Ilość atomów tytanu odpowiadających stanom chemicznym charakterystycznym dla azotku (TiN) i tlenoazotku tytanu (TiO_xN_y) w tych warunkach rośnie. Należy zauważyć, że powyżej temperatury 850°C zmiana zawartości tych składowych jest nieznaczna. Składowa odpowiadająca atomom tytanu w strukturze z rozpuszczonymi atomami azotu – TiO_2(N) – nie występuje w materiale wyjściowym. Natomiast w pozostałych katalizatorach jej ilość jest względnie stała.

Zmiany stanów chemicznych atomów na powierzchni podczas procesu azotowania można także analizować na podstawie widma XPS azotu. Odpowiednie widma XPS N 1s otrzymane dla badanych katalizatorów przedstawiono na rys. 3.

W próbce TiO_2-1, zgodnie z oczekiwaniem, nie zaobserwowano sygnału pochodzącego od azotu. W przypadku pozostałych materiałów obserwowany jest sygnał o obwiedni wskazującej na obecność co najmniej dwóch stanów chemicznych. Główne maksimum leży przy energii wiązania 396 eV, natomiast przy energii wiązania 399 eV obserwuje się linię satelitarną.

Podobnie jak w przypadku linii Ti 2p, wykonano dekonwolucję otrzymanych widm XPS. Analiza danych doświadczalnych wskazuje, że do właściwego dopasowania model powinien zakładać trzy składowe. Na rysunku zaznaczono również składowe sygnału XPS N 1s, stosując dekonwolucję podobnie jak w przypadku widma XPS Ti 2p. Pozycje, szerokości połówkowe oraz zawartości procentowe zaznaczonych pików zestawiono w tab. 3.



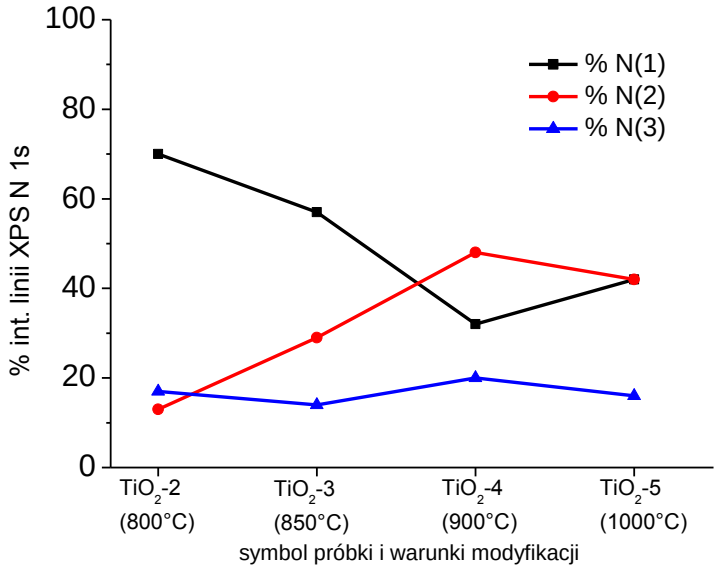
Rys. 3. Widma XPS N 1s modyfikowanego TiO_2

Tabela 3. Analiza składowych linii XPS N 1s

Próbka	Składowa	Pozycja (eV)	FWHM (eV)	% całkowitej intensywności linii XPS N 1s
TiO_2-2	N(3)	398,7	2,2	17
	N(2)	396,9	1,3	13
	N(1)	396,0	1,6	70
TiO_2-3	N(3)	398,6	1,7	14
	N(2)	396,9	1,3	29
	N(1)	396,0	1,3	57
TiO_2-4	N(3)	398,5	2,1	20
	N(2)	396,9	1,3	48
	N(1)	396,0	1,3	32
TiO_2-5	N(3)	398,5	1,9	16
	N(2)	396,9	1,3	42
	N(1)	396,0	1,4	42

Raporty literaturowe dotyczące stanów chemicznych azotu w układzie Ti-O-N są mocno niejednoznaczne. Obserwowany kształt widm N 1s pochodzących od badanych próbek jest zbieżny z widmami obserwowanymi wcześniej [12] dla związków typu TiO_xN_y. Analiza obecnych danych wskazuje, że występują dwie główne składowe, przy energii wiązania 396 eV i 397 eV. W niniejszej pracy założono, że sygnał N(1) leżący przy energii wiązania ok. 396 eV pochodzi od atomów azotu w tlenoazotku tytanu [9, 10]. Tę ostatnią wartość energii wiązania przypisuje się obecności azotu zaadsorbowanego na powierzchni granic międzykrystalicznych tzw. β–N [13]. Sygnał N(2) jest charakterystyczny dla azotku tytanu TiN [14]. Sygnał przy 399 eV, oznaczony N(3) może pochodzić od azotu atomowego rozpuszczonego w sieci krystalicznej [11]. Może być także składnikiem wiązań C–N zazwyczaj pochodzących z zanieczyszczeń węglowych [10].

Dla kolejnych próbek obserwowany jest spadek intensywności linii N 1s (1), znaczny wzrost linii N 1s (2) oraz stosunkowo stałą intensywność N 1s (3). Na rysunku 4 przedstawiono wykres zależności zawartości składowych widma XPS N 1s, dla poszczególnych fotokatalizatorów.



Rys. 4. Zmiany zawartości składowych w widmie XPS N 1s

Obserwowane zmiany zawartości składowych modelowych odpowiadających stanom chemicznym azotu w fotokatalizatorach potwierdzają wnioski wynikające z analizy widm tytanu na rysunku 3. Spadek składowej N(1) oraz wzrost intensywności składowej N(2) odpowiadałby transformacji częściowo zaazotowanego tlenku tytanu(IV) – formy TiO_xN_y w całkowicie zaazotowaną formę TiN.

PODSUMOWANIE

Wykonano analizę próbek TiO_2, modyfikowanych przez reakcję z gazowym amoniakiem w warunkach podwyższonej temperatury. Wykorzystano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) do określenia zmian chemicznych zacho-

dzących na powierzchni podczas procesu azotowania. Proces azotowania jest skuteczny i prowadzi do powstania szeregu związków zawierających w składzie atomy azotu i tytanu. Zidentyfikowano obecność czterech form chemicznych: TiO_2 – czysty, niemodyfikowany tlenek tytanu(IV), TiO_2(N) – tlenek tytanu(IV) z azotem rozpuszczonym w sieci krystalicznej, TiO_xN_y – tlenoazotki tytanu powstające w trakcie azotowania, TiN – azotek tytanu będący produktem całkowitego zaazotowania tlenku tytanu. Ze wzrostem temperatury modyfikacji spada zawartość TiO_2, przy jednoczesnym wzroście zawartości TiO_xN_y i TiN. Metoda spektroskopii fotoelektronów jest zatem skutecznym narzędziem do analizy stopnia modyfikacji powierzchniowej fotokatalizatorów opartych na tlenku tytanu(IV).

LITERATURA

[1] Hoigne J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Science and Technology* 35 (1997) 1–8.

[2] Dolat D., Moszyński D., Guskos N., Ohtani B., Morawski A.W. Preparation of photoactive nitrogen-doped rutile. *Applied Surface Science* 266 (2013) 410–419.

[3] Chauvy P.F., Hoffmann P., Landolt D. Electrochemical micromachining of titanium using laser oxide film lithography: Excimer laser irradiation of anodic oxide. *Applied Surface Science* 211 (2003) 113–127.

[4] Cong Y., Zhang J., Chen F., Anpo M. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2 nano photocatalyst with high visible light activity. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6976–6982.

[5] Wang J., Zhu W., Zhang Y., Liu S. Article, an efficient two-step technique for nitrogen-doped titanium dioxide synthesizing: visible-light-induced photode-composition of methylene blue. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 1010–1014.

[6] Man H.C., Cui Z.D., Yang X.J. Analysis of laser gas nitrided titanium by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 199 (2002) 293–302.

[7] Niishiro R., Kato H., Kudo A. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO_2 and $SrTiO_3$ photocatalysts with visible-light response for H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 2241–2245.

[8] Lu F.-H., Chen H.-Y. XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere. *Thin Solid Films* 355–356 (1999) 374–379.

[9] Ohtsu N., Kodama K., Kitagawa K., Wagatsuma K. Comparison of surface films formed on titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation at different powers and wavelengths in nitrogen atmosphere. *Applied Surface Science* 256 (2010) 4522–4526.

[10] Vesel A., Mozetic M., Kovac J., Zalar A. XPS study of the deposited Ti layer in a magnetron-type sputter ion pump. *Applied Surface Science* 253 (2006) 2941–2946.

[11] Delfino M., Fair J.A., Hodul D. X-ray photoemission spectra of reactively sputtered TiN. *Journal of Applied Physics* 71 (1992) 6079–6085.

[12] Padmavathy P., Ananthakumar R., Subramanian B., Ravidhas C., Jayachandran M. Structural and electrochemical impedance spectroscopic studies on reactive magnetron sputtered titanium oxynitride (TiON) thin films. *J. Appl. Electrochem*. 41 (2011) 751–756.

[13] Manole A., Dăscăleanu V., Dobromir M., Luca D. Combining degradation and contact angle data in assessing the photocatalytic TiO_2:N surface. *Surf. Interface Anal*. 42 (2010) 947–954.

[14] Guillot J., Jouaiti A., Imhoff L., Domenichini B., Heintz O., Zerkout S., Mosser A., Bourgeois S. Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiN_xO_y sputtered films. *Surf. Interface Anal*. 33 (2002) 577–582.

Paulina SIENKIEWICZ, Dominika DAROWNA, Sylwia MOZIA

WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, TRANSPORTOWE ORAZ SEPARACYJNE MEMBRAN Z POLIETEROSULFONU MODYFIKOWANYCH MgO

INFLUENCE OF SOLVENT ON PHYSIOCHEMICAL, TRANSPORT AND SEPARATION PROPERTIES OF POLYETHERSULFONE MEMBRANES MODIFIED WITH MgO NANOPARTICLES

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

Streszczenie. Celem badań było określenie wpływu rozpuszczalnika polimeru na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz separacyjne membran z polieterosulfonu (PES) modyfikowanych nanocząstkami tlenku magnezu. Nanocząstki MgO o średnicy 139±18 nm otrzymano metodą zol-żel stosując jako prekursor $MgCl_2$ x $6H_2O$. Do wytwarzania membran z PES (15%mas.) zastosowano metodę inwersji faz (wariant mokry) wykorzystując jako nierozpuszczalnik wodę, a jako rozpuszczalniki *N,N*-dimetyloformamid (DMF), *N*-metylo-2-pirolidon (NMP) lub *N,N*-dimetyloacetamid (DMA). Zawartość MgO w roztworze błonotwórczym wynosiła 5% mas. w stosunku do polimeru. Właściwości membran określono na podstawie pomiarów maksymalnego strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody, kąta zwilżania i porowatości. Ponadto określono topografię powierzchni i morfologię membran z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Najwyższą przepuszczalnością wody charakteryzowała się membrana PES/DMF (202 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$), niższe wartości stwierdzono w przypadku PES/NMP (193 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$) oraz PES/DMA (161 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$). Zaobserwowano wpływ rozpuszczalnika na porowatość membran. Membrany PES/NMP oraz PES/DMA charakteryzowały się wyższą porowatością (odpowiednio, 77,5% i 76,6%), niż membrana PES/DMF (69,9%). Stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy porowatością a chropowatością określoną na podstawie analizy metodą AFM. Membrana, która charakteryzowała się najwyższą porowatością (PES/NMP) wykazała jednocześnie najwyższą chropowatość powierzchni (3,1 nm). Zaobserwowano ponadto, że rodzaj rozpuszczalnika miał wpływ na właściwości separacyjne membran. Stopień retencji poli(glikolu etylenowego) o masie cząsteczkowej 8 kDa był wyższy w przypadku membran PES/NMP oraz PES/DMA (96%) niż stopień retencji wyznaczony dla membrany PES/DMF (56%).

Słowa kluczowe: membrana, nanocząstki tlenku magnezu, rozpuszczalnik, polieterosulfon
Keywords: membrane, magnesium oxide nanoparticles, solvent, polyethersulfone

WSTĘP

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci nastąpił gwałtowny rozwój technik membranowych, dzięki czemu znalazły one szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak biotechnologia, przemysł spożywczy, oczyszczanie wody i ścieków, konwersja energii i in. [1–

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

3]. Jednak pomimo tak wielkiego postępu, jednym z największych problemów eksploatacyjnych towarzyszących tym technologiom pozostaje zjawisko blokowania membran (fouling). Fouling powoduje obniżenie strumienia permeatu oraz skrócenie żywotności membran. Szczególnie podatne na fouling są membrany stosowane w procesach ciśnieniowych takich jak mikro- i ultrafiltracja. W zależności od zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze zasilającym (nadawie), wyróżnia się różne rodzaje blokowania: skaling spowodowany przez trudno rozpuszczalne sole wytrącające się na powierzchni i w porach membrany, fouling organiczny będący wynikiem osadzania się na membranie polisacharydów, białek czy substancji humusowych, fouling nieorganiczny wywołany przez tlenki oraz wodorotlenki metali bądź inne nieorganiczne cząstki zawieszone oraz fouling powodowany przez mikroorganizmy tworzące biofilm (tzw. biofouling).

W celu poprawy właściwości membran poddaje się je modyfikacjom ukierunkowanym m.in. na poprawę hydrofilowości, właściwości transportowych czy separacyjnych. Najczęściej stosowane metody wykorzystywane do otrzymywania membran polimerowych o poprawionych właściwościach opierają się na reakcjach szczepienia polimerów, procesach obróbki plazmowej, fizycznego powlekania lub adsorpcji cienkiej warstwy rozpuszczalnych w wodzie polimerów lub środków powierzchniowo czynnych na powierzchni membrany, a także na reakcjach chemicznych [5]. W ostatnich latach, w związku z szybkim rozwojem nanotechnologii, zauważyć można rosnące zainteresowanie badaczy modyfikacjami membran polegającymi na wprowadzaniu w ich strukturę nanocząstek takich jak TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, haloizyt, materiały węglowe (m.in. nanorurki jedno- lub wielościenne, grafen, fulereny) [6, 7] oraz nanocząstek metali takich jak Ag, Cu, Au, Pd [8–11]. Nanododatki mają na celu poprawę właściwości fizykochemicznych, takich jak hydrofilowość czy porowatość, właściwości transportowych i separacyjnych oraz antybakteryjnych.

Ostatnio uwaga badaczy została skierowana w stronę nanocząstek tlenku magnezu. MgO jest stosunkowo tani, przyjazny dla środowiska i człowieka. Ponadto stwierdzono, że nanocząstki MgO charakteryzują się wysoką aktywnością antybakteryjną w stosunku do bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich [11]. Wytwarzanie nanocząstek tlenku magnezu jest proste, dzięki dostępności naturalnych materiałów, co czyni ten nanomodyfikator szczególnie atrakcyjnym [12]. Spośród trzech głównych metod syntezy nanocząstek MgO, tj. metody zol- żel, metody hydrotermalnej i metody mikroemulsyjnej, najczęściej stosowane są pierwsze dwie [13].

Skład roztworu błonotwórczego odgrywa kluczową rolę w procesie przygotowywania membran polimerowych. Właściwości membran zależą od rodzaju użytego polimeru, rozpuszczalnika, metody przygotowania roztworu błonotwórczego oraz dodatków, takich jak substancje zwiększające hydrofilowość, wpływające na strukturę porowatą czy poprawiające stopień rozproszenia napełniaczy. Guan i in. [14] opisali wpływ rodzaju rozpuszczalnika: *N,N*-dimetyloformamidu (DMF), *N*-metylo-2-pirolidonu (NMP) oraz *N,N*-dimetyloacetamidu (DMA), na topografię powierzchni, odporność termiczną oraz hydrofilowość membran z sulfonowanego polieterosulfonu (SPES). Zauważyli, że najwyższą hydrofilowością oraz chropowatością powierzchni charakteryzowały się membrany wykonane z zastosowaniem NMP. Madaeni i in. [15] w swojej

pracy również opisali wpływ rodzaju rozpuszczalnika (DMF, NMP, DMA) na właściwości membran z polisulfonu (PSU) i polieterosulfonu (PES) otrzymanych z zastosowaniem poliwinylopirolidonu (PVP) jako czynnika porotwórczego. Stwierdzili, że najwyższą porowatością charakteryzowały się membrany wykonane z użyciem DMA. Najwyższą przepuszczalność wody przy ciśnieniu transmembranowym ΔP = 2 bar odnotowali dla membrany otrzymanej z zastosowaniem DMA, następnie NMP i DMF.

W literaturze przedmiotu brakuje badań dotyczących wpływu rodzaju rozpuszczalnika na właściwości fizykochemiczne, separacyjne i transportowe membran z politereosulfonu (PES) modyfikowanych nanocząstkami MgO. W związku z powyższym celem pracy było zbadanie wpływu rozpuszczalników takich jak *N,N*-dimetyloformamid, *N*-metylo-2-pirolidon oraz *N,N*-dimetyloacetamid na właściwości hybrydowych membran z PES zawierających nanocząstki tlenku magnezu.

METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia membran zastosowano polieterosulfon (VERADEL®, Solvay, Belgia) i rozpuszczalniki: *N,N*-dimetyloformamid (Avantor Performance Materials Poland S.A) oraz *N*-metylo-2-pirolidon i *N,N*-dimetyloacetamid (Thermofisher Acros Organics, Belgia). Właściwości separacyjne membran określono z użyciem poli(glikolu etylenowego) (PEG) o masie cząsteczkowej 8 kDa (Merck, Niemcy). Do wytworzenia nanocząstek tlenku magnezu użyto $MgCl_2 \times 6H_2O$ i NaOH (Avantor Performance Materials Polska S.A).

We wszystkich eksperymentach stosowano wodę ultraczystą (typ 2, przewodność 0,066 μS/cm, (Elix 3, Millipore) o ile nie podano inaczej.

Przygotowanie nanocząstek MgO

Nanocząstki tlenku magnezu zostały przygotowane na podstawie metody opisanej w pracy [15]. W pierwszym etapie 100 g $MgCl_2 \times 6H_2O$ rozpuszczono w 1 dm^3 wody ultraczystej, następnie kroplami dodano 50 cm^3 1 mol/dm^3 NaOH. Tak przygotowany roztwór mieszano z prędkością 250 obr./min przez 4 h, do czasu wytrącenia się zawiesiny wodorotlenku magnezu ($Mg(OH)_2$). Otrzymaną zawiesinę wirowano z prędkością 3000 obr./min (wirówka Universal 320R, Hettich, Niemcy) przez 5 minut, a następnie płukano trzykrotnie wodą i suszono w temperaturze 60°C przez 24 h. Wysuszony proszek roztarto w moździerzu agatowym i kalcynowano w piecu muflowym (Nabertherm GmbH, Niemcy) w atmosferze powietrza w temperaturze 450°C przez 2 h.

Przygotowanie membran

Membrany otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry), wykorzystując jako polimer PES (15% mas.), a jako rozpuszczalniki DMF, DMA lub NMP (85% mas.). Nierozpuszczalnikiem była woda o przewodności 0,066 μS/cm i temperaturze 20 ±1°C. Zawartość MgO wynosiła 5%mas. w stosunku do polimeru. W dalszej części pracy membrany oznaczono, odpowiednio, PES/DMF, PES/DMA i PES/NMP.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego zawiesinę nanocząstek MgO w 10 cm^3 rozpuszczalnika (DMF, NMP lub DMA) poddano sonikacji za pomocą działa ultradźwiękowego

(Vibra-cell VCX-130, Sonics, USA; moc wyjściowa 130 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 80%) przez 30 minut. Następnie zawiesinę dodano do wcześniej przygotowanego roztworu PES (8,38 g) w rozpuszczalniku (40 cm^3). Tak otrzymany roztwór błonotwórczy mieszano z prędkością 250 obr./min w temperaturze 55–60°C przez 15 minut naprzemiennie z sonikacją w myjce ultradźwiękowej (20–25°C) trwającą również 15 minut. Oba etapy, tj. mieszanie i sonikację prowadzono nieustannie przez 2 h, po czym zawiesinę pozostawiono do odgazowania. Przygotowany roztwór błonotwórczy rozprowadzono następnie na szklanej płycie z użyciem automatycznego aplikatora (Elcometer 4340, Elcometer Ltd., UK) przy szczelinie noża równej 0,1 mm. Wylaną membranę zanurzono w kąpieli żelującej, którą stanowiła woda ultraczysta o temp. 20 ±1°C i pozostawiono na 24 h.

Charakterystyka nanocząstek MgO i membran

Skład fazowy otrzymanych nanocząstek MgO określono na podstawie analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, PANalytical Empyrean X-ray diffractometer), przy promieniowaniu CuKα (λ= 1,54056 Å). Wielkość krystalitów została określona na podstawie równania Scherrera:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta$$

gdzie: K – współczynnik kształtu (K = 0,9), λ – długość fali promieniowania CuKα (λ = 1,54056 Å), β – szerokość w połowie wysokości piku.

Badanie rozkładu wielkości cząstek metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS – Dynamic Light Scattering) oraz potencjału zeta nanomateriału przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK).

Porowatość otrzymanych membran określono metodą grawimetryczną korzystając z następującego wzoru:

$$P = \frac{(A_m - A_s)/\rho_w}{(A_m - A_s)/\rho_w + A_s/\rho_p} \times 100\%$$

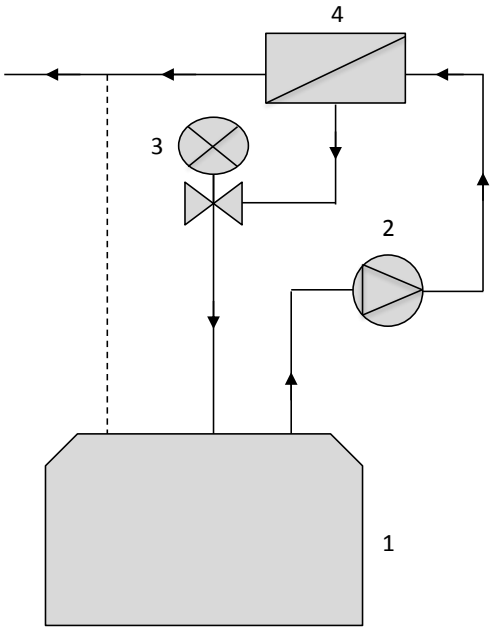
gdzie: A_m – membrana mokra [g], A_s – membrana sucha [g], ρ_w– gęstość wody (0,9982 g/cm^3), ρ_p – gęstość polieterosulfonu (1,37 g/cm^3).

Topografię powierzchni membran badano z użyciem mikroskopu sił atomowych (AFM, NanoScope V Multimode 8, Bruker Corp.). Zastosowano sondę z azotku krzemu ScanAsyst – Air. Powierzchnia skanowania wynosiła 5 μm × 5 μm. Chropowatość podano w odniesieniu do średniej chropowatości (AFM-Ra) przedstawiającej średnią arytmetyczną wartości odchyleń wysokości powierzchni mierzonych od średniej płaszczyzny i obliczono za pomocą programu NanoScope Analysis.

Strukturę nanocząstek MgO i membran analizowano wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi SU8020 Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope (UHR FE-SEM). Próbki membran przed pomiarem odwodniano w serii roztworów eta-

nolu o stężeniach w zakresie 0-96%obj., łamano w ciekłym azocie, a następnie napylano warstwą chromu z wykorzystaniem napylarki Q150T ES (Quorum Technologies Ltd., Wielka Brytania). Wykorzystano dwa tryby analizy: SE (elektrony wtórne) oraz BSE (elektrony wstecznie rozproszone). Tryb SE dostarcza podstawowych informacji o topografii próbki (elektrony wybijane są tylko z warstw położonych stosunkowo niedaleko od powierzchni analizowanego materiału). Tryb BSE pozwala na dokładniejszą analizę struktury membrany. Elektrony wstecznie rozproszone są elektronami o wysokiej energii. Stanowią je elektrony pierwotne odbite wskutek zderzeń z jądrami atomów z powrotem od próbki. Mogą pochodzić ze znacznie głębiej położonych warstw badanego materiału niż elektrony wtórne. Intensywność emisji elektronów wstecznie rozproszonych zależy od liczy atomowej. Im wyższa liczba atomowa tym większa ilość emitowanych wysokoenergetycznych elektronów, dzięki czemu na obrazie z mikroskopu elektronowego widoczne są jaśniejsze i ciemniejsze obszary, co umożliwia analizę rozproszenia nanomateriału (MgO) w strukturze membrany. Napięcie przyspieszające dla trybu SE wynosiło 5 kV, a dla trybu BSE 15 kV.

Właściwości transportowe i separacyjne otrzymanych membran badano z wykorzystaniem laboratoryjnej instalacji do ultrafiltracji (rys. 1).



Rys. 1 Schemat instalacji do ultrafiltracji: 1 – zbiornik nadawy, 2 – pompa tłokowa, 3 – zawór iglicowy z manometrem, 4 – moduł membranowy ze stali nierdzewnej

Instalacja była wyposażona w moduł membranowy ze stali nierdzewnej (z siatką dystansującą o grubości 1,194 mm), zawór iglicowy z manometrem oraz pompę tłokową z tłumikiem pulsacji. Powierzchnia efektywna membrany wynosiła 0,0025 m^2. Maksymalny strumień permeatu mierzono przy prędkości liniowej przepływu nadawy 0,5 m/s oraz ciśnieniu transmembranowym ΔP równym 1, 2 i 3 bar. Temperaturę utrzymywano na poziomie 20 ±1°C. Strumień permeatu wyznaczano na podstawie objętości cieczy przepływającej przez membranę w jednostce czasu. Każde doświadczenie powtórzono co najmniej dwa razy. Właściwości separacyjne membran badano przy ΔP = 1 bar wykorzystując jako związek modelowy PEG o masie cząsteczkowej 8 kDa. Stężenie PEG w nadawie (c_N) i permeacie (c_P) oznaczano na podstawie

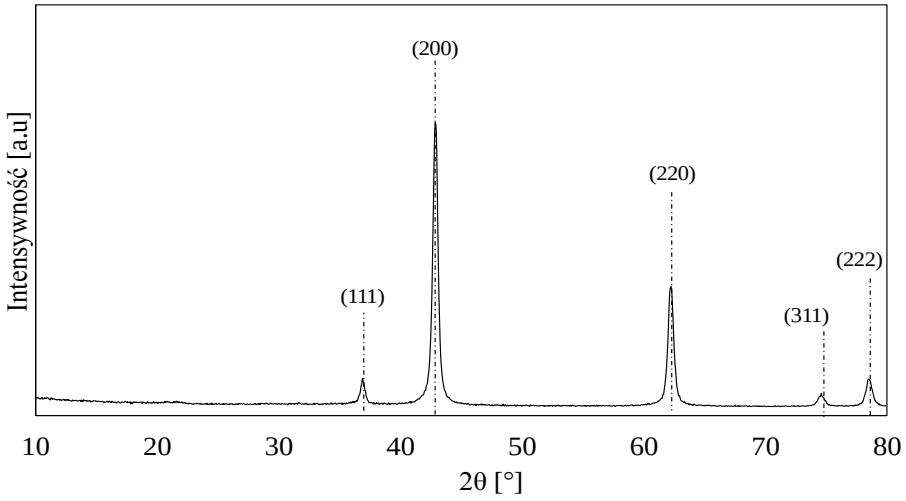
pomiaru zawartości ogólnego węgla organicznego z użyciem analizatora „multi N/C 3100" (Analytik Jena, Niemcy). Stopień retencji obliczano wg zależności:

$$R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_n}\right) \times 100\%$$

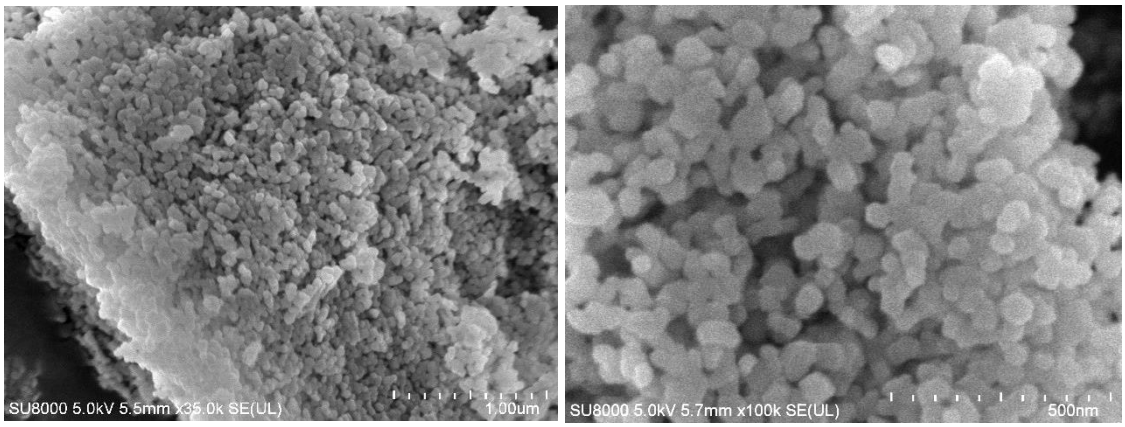
OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Charakterystyka nanocząstek MgO

Na rys. 2 przedstawiono dyfraktogram nanocząstek tlenku magnezu. Przy kątach 2θ 36,94; 42,93; 62,30; 74,68; 78,61° widoczne są refleksy odpowiadające płaszczyznom sieciowym, odpowiednio, (111), (200), (220), (311) oraz (222). Wartości te są charakterystyczne dla układu regularnego MgO i mogą zostać przypisane do czystej fazy MgO (ICDD 04-002-2876). Wielkość krystalitów określona na podstawie analizy rentgenowskiej wyniosła 21,5 nm.



Rys. 2. Dyfraktogram nanocząstek MgO



Rys. 3. Zdjęcia SEM otrzymanych nanocząstek tlenku magnezu

Na podstawie zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 3) stwierdzono, że otrzymane nanocząstki miały owalny kształt, a ich średnica mieściła się w granicach od 62,5

do 112,5 nm. Punkt izoelektryczny oraz średnia wielkość aglomeratów MgO określone przy użyciu aparatu Zetasizer Nano ZS wynosiły, odpowiednio, 12,4 oraz 139 ±19 nm.

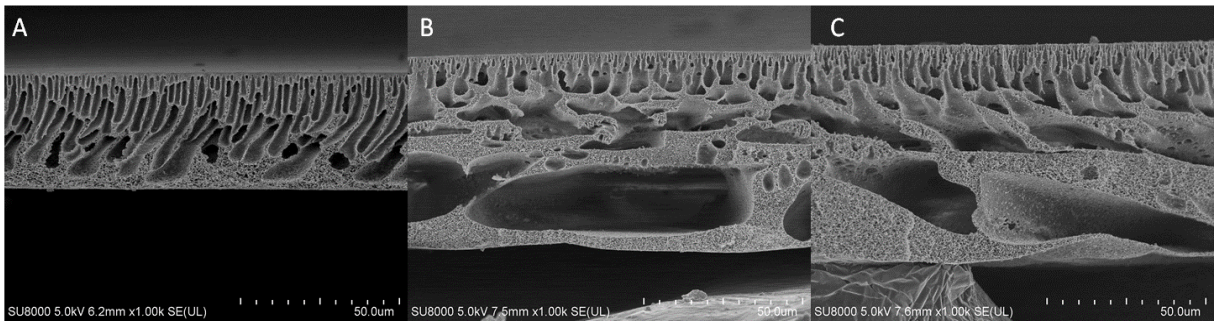
Charakterystyka otrzymanych membran

Tabela 1 przedstawia wybrane właściwości otrzymanych membran. Najwyższą przepuszczalnością wody charakteryzowała się membrana PES/DMF (202 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$), nieznacznie niższe wartości zaobserwowano w przypadku PES/NMP (193 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$). Natomiast przepuszczalność wyznaczona dla membrany PES/DMA była o ok. 20% niższa niż membrany PES/DMF i wynosiła 161 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$.

Tabela 1. Właściwości membran z polieterosulfonu

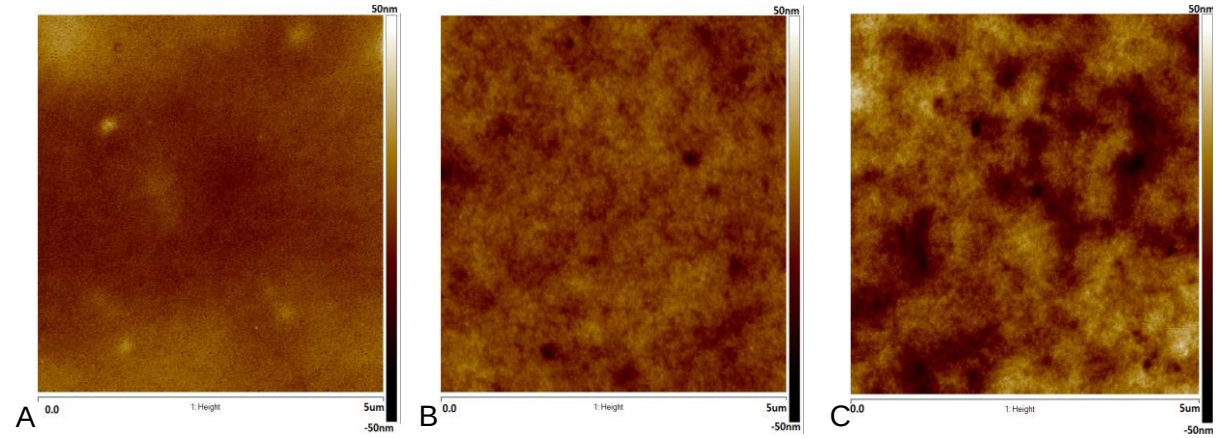
	Rodzaj membrany		
	PES/DMF	PES/NMP	PES/DMA
Przepuszczalność [$dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$]	202	193	161
Porowatość [%]	69,9	77,5	76,6
Chropowatość [nm]	2,6	3,1	2,9
Stopień retencji [%]	56	94	94

Zdjęcia przekroju poprzecznego membran (rys. 4) pokazują znaczący wpływ stosowanego rozpuszczalnika na grubość membrany. Najmniejszą grubością charakteryzowała się membrana otrzymana z zastosowaniem DMF jako rozpuszczalnika, natomiast największą grubość posiadała membrana PES/DMA. Membrany PES/DMA oraz PES/NMP posiadały w swojej strukturze dwa rodzaje porów, drobne i palczaste tuż przy skórce oraz duże owalne pory w dolnej części membrany. Natomiast w przypadku membrany PES/DMF widoczne są jedynie pory palczaste zwężające się ku górze. W metodzie inwersji faz (wariant mokry) roztwór błonotwórczy w kontakcie z nierozpuszczalnikiem dzieli się na dwie fazy: bogatą oraz ubogą w polimer. Faza bogata w polimer może zacząć się tworzyć już podczas wylewania filmu polimerowego, co jest związane z odparowaniem rozpuszczalnika, a zatem w tym kontekście lotność rozpuszczalnika będzie wpływała na strukturę warstwy separacyjnej. Po zanurzeniu filmu polimerowego w kąpieli żelującej następuje szybkie wytrącenie polimeru w górnej warstwie, prowadzące do utworzenia skórki. W efekcie dochodzi do ograniczenia szybkości wymiany nierozpuszczalnik – rozpuszczalnik w warstwach niższych, co wpływa na tworzącą się strukturę membrany. Jeśli wytrącenie polimeru w dolnych warstwach zachodzi szybko, tworzą się palczaste makropory, a warstwa separacyjna jest cienka i zawiera drobne pory, natomiast gdy proces jest opóźniony, powstaje struktura gąbczasta ze zwartą, grubą skórką. Na ogół spowolnienie procesu wymiany rozpuszczalnika na nierozpuszczalnik skutkuje powstawaniem membran o strukturze gąbczastej, charakteryzujących się niskimi strumieniami permeatu i wysoką efektywnością separacji, podczas gdy szybka wymiana rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika prowadzi do powstawania membran o wysokiej przepuszczalności i niższych współczynnikach retencji [16].



Rys. 4. Przekroje poprzeczne otrzymanych membran: A – PES/DMF, B – PES/NMP, C – PES/DMA

Zależność między rodzajem rozpuszczalnika a przepuszczalnością membran z PES podczas filtracji wody opisano w pracach [16] i [17]. Różnice w strukturze i właściwościach transportowych membran powiązano z powinowactwem rozpuszczalników do polimeru i nierozpuszczalnika i jego wpływem na proces rozdziału faz podczas wymiany rozpuszczalnika na nierozpuszczalnik. Autorzy uzyskali jednakże inne wyniki – najniższą przepuszczalność zaobserwowano przy zastosowaniu DMF jako rozpuszczalnika, natomiast wyższe wartości odnotowano w przypadku NMP i DMA. Uwzględniając, że na proces formowania membrany w metodzie inwersji faz mają wpływ również inne składniki roztworu błonotwórczego, obserwowane różnice w wynikach można przypisać obecności MgO w strukturze membran otrzymanych w niniejszej pracy. Uzyskane wyniki można również wyjaśnić w kontekście grubości membran, która była najniższa w przypadku PES/DMF (rys. 4). Ponadto analizując parametry zebrane w tab. 1, najwyższy strumień permeatu przez PES/DMF można powiązać z retencją PEG, która w przypadku tej membrany była najniższa, co wskazuje na mniej zwartą strukturę warstwy separacyjnej niż w przypadku pozostałych membran.



Rys. 5. Zdjęcia AFM otrzymanych membran; A – PES/DMF, B – PES/DMA oraz C – PES/NMP

Dane przedstawione w tab. 1 wskazują, że rodzaj rozpuszczalnika miał również wpływ na porowatość membran. Najwyższą porowatością charakteryzowała się membrana PES/NMP (77,5%), niewiele niższą wartość odnotowano w przypadku PES/DMA (76,6%), natomiast najniższą porowatość miała membrana PES/DMF (69,9%). Zaobserwowano, że istnieje zależność pomiędzy porowatością a chropowatością oszacowaną na podstawie zdjęć AFM (rys. 5) otrzymanych membran. Membrany o najbardziej rozwiniętej strukturze porowatej (PES/NMP)

charakteryzowały się najwyższą chropowatością (3,1 nm). Różnice w porowatości membran otrzymanych z użyciem DMA, NMP i DMF zaobserwowali również Madaeni i in. [15]. Najwyższą porowatość odnotowali w przypadku membran otrzymanych z użyciem DMA (88%), a najniższą – gdy rozpuszczalnikiem był DMF (80%).

Rysunek 5 przedstawia zdjęcia AFM otrzymanych membran. Stwierdzono, że najmniej chropowatą, równą powierzchnią charakteryzowała się membrana PES/DMF. Chropowatość powierzchni w przypadku membran PES/DMA i PES/NMP była większa. Najbardziej nierówną, pofałdowaną powierzchnię posiadała membrana PES/NMP. Różnice w topografii powierzchni można powiązać z właściwościami rozpuszczalników, takimi jak rozpuszczalność w wodzie i lotność, wpływające na przebieg procesu inwersji faz, co omówiono powyżej.

WNIOSKI

Rodzaj rozpuszczalnika użytego do przygotowania roztworu błonotwórczego miał wpływ na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz separacyjne membran z PES modyfikowanych MgO. Najwyższą przepuszczalność wody zaobserwowano w przypadku membrany PES/DMF (202 $dm^3/m^2 \cdot h \cdot bar$), natomiast membrany PES/NMP oraz PES/DMA, pomimo niższych strumieni permeatu, wykazywały znacznie lepsze właściwości separacyjne. Stwierdzono, że istnieje zależność między porowatością o chropowatością powierzchni. Najniższej porowatości, odnotowanej w przypadku membrany PES/DMF, odpowiadała również najniższa chropowatość.

LITERATURA

[1] Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. Tylor & Francis Group, 2015.
[2] Charcosset C. Membrane processes in biotechnology: An overview. *Biotechnol. Adv.* 24 (2006) 482–492.
[3] Clara M., Strenn B., Gans O. Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res*. 39 (2005) 4797–4807.
[4] Kim D., Jung S., Sohn J., Kim H., Lee S. Biocide application for controlling biofouling of SWRO membranes — an overview. *Desalination* 238 (2009) 43–52.
[5] Kim J., Van der Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ. Pollut*. 158 (2010) 2335–2349.
[6] Choi J.H., Jegal J., Kim W.N. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. *J. Membrane Sci*. 284 (2006) 406–415.
[7] Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., Hilal N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* 308 (2013) 15–33.
[8] Richards H.L., Baker P.G.L., Iwuoha E. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: A critical review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol*. 2 (2012) 183–193.
[9] Sawada I., Fachrul R., Ito T., Ohmukai Y., Maruyama T., Matsuyama H. Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *J. Membrane Sci*. 387–388 (2012) 1–6.
[10] Marinov I., Ivanov Y., Gabrovska K., Godjevargova T. Amperometric acetylthiocholine sensor based on acetylcholinesterase immobilized on nanostructured polymer membrane containing gold nanoparticles. *J. Mol. Catal. B: Enzym*. 62 (2010) 66–74.
[11] Cai Y., Li C., Wu D., Wang W., Tan F., Wang X., Wong P.K., Qiao X. Highly active MgO nanoparticles for simultaneous bacterial inactivation and heavy metal removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J*. 312 (2017) 158–166.
[12] Moussavi G., Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J. Hazard. Mater*. 168 (2009) 806–812.

[13] Tang Z.X., Lv B.F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. *Braz. J. Chem. Eng*. 31 (2014).
[14] Guan R., Dai H., Li C., Liu J., Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *J Membr. Sci.* 277 (2006) 148–156.
[15] Ben-Sasson M., Zodrow K.R., Genggeng Q., Kang Y., Giannelis E.P., Elimelech M. Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014), 384−393.
[16] Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3798–3817.
[17] Madaeni S.S., Rahimpour A. Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration. *Polym. Adv. Technol*. 16 (2005) 717–724.
[18] Thuyavan Y. L., Anantharaman N., Arthanareeswaran G., Ismail A. F. Impact of solvents and process conditions on the formation of polyethersulfone membranes and its fouling behavior in lake water filtration, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 91 (2016) 2568–2581.

Piotr STACIWA

WPŁYW STĘŻENIA AKTYWATORA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE SFER WĘGLOWYCH

THE INFLUNECE OF ACTIVATOR CONCENTRATION ON PHYSICAL PROPERTIES OF CARBON SPHERES

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

Streszczenie: Mikroporowate materiały węglowe odznaczają się znacznie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz mikroporowatością. W pracy zbadano wpływ stężenia aktywatora na właściwości fizyczne otrzymanych materiałów węglowych. Materiały otrzymano poprzez zastosowanie metody solwotermalnej wspomaganej mikrofalami. Jako aktywator wykorzystany został szczawian potasu. Stwierdzono, że zwiększenie stężenia aktywatora nie powoduje zwiększenia wartości powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów, zwiększyła się jednak ilość mikroporów w materiale oraz wartość adsorpcji CO_2 w 0°C.

Słowa kluczowe: materiał węglowy, adsorpcja CO_2, aktywacja.
Keywords: carbon material, CO_2 adsorption, activation.

WPROWADZENIE

W wyniku stale wzrastającej emisji gazów cieplarnianych promieniowanie słoneczne odbijane od powierzchni planety w postaci podczerwieni jest absorbowane przez zgromadzone w atmosferze gazy cieplarniane, skutkiem czego średnia temperatura na świecie rośnie z roku na rok. Spośród emitowanych gazów cieplarnianych istotną rolę odgrywa CO_2, który silnie pochłania promieniowanie podczerwone w trzech pasmach [1]. Emisja CO_2 jest jedną z przyczyn powstawania efektu cieplarnianego na skalę światową. Jedną z metod ograniczenia wprowadzania CO_2 do klimatu jest adsorpcja tego gazu na powierzchni stałych materiałów.

Adsorpcja oznacza zmianę stężenia substancji na powierzchni graniczących ze sobą faz. Cząsteczki znajdujące się na powierzchni adsorbentu nie są w całości otoczone przez inne cząsteczki, dzięki czemu mogą wchodzić w interakcję z cząsteczkami adsorbatu. Ze względu na rodzaj oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbatem wyróżniamy adsorpcję chemiczną i fizyczną. Adsorpcję chemiczną warunkują zachodzące reakcje chemiczne, natomiast adsorpcja fizyczna jest wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych sił Van der Vaalsa. W głębi fazy siły te równoważą się, jednak na granicy faz cząsteczki podlegają siłom adhezji. Ustalenie równowagi sił polega na zmianie liczby cząstek na granicy faz [2].

Efektywny i ekonomiczny materiał adsorbujący CO_2 musi spełniać określone kryteria. Pojemność adsorpcyjna CO_2 jest parametrem decydującym o efektywności materiału, a co za tym idzie, o jego opłacalności. Większa wartość pojemności adsorpcyjnej pozwala na stosowanie mniejszej ilości adsorbentu. Wśród gazowych produktów spalania paliw oprócz CO_2

znajdują się również inne gazy, takie jak N_2 czy O_2. Ze względów ekonomicznych ważne jest aby adsorbent odznaczał się wysoką selektywnością dla CO_2. W procesie sekwestracji czystość wychwyconego CO_2 jest istotnym czynnikiem podczas transportowania i składowania produktu. Szybkość kinetyki adsorpcji i desorpcji znacząco wpływa zarówno na czas całego procesu jak i na ilość potrzebnego adsorbentu. Ostatnim ważnym czynnikiem jest odporność chemiczna i fizyczna adsorbentu. Ciepło adsorpcji jest miarą energii wymaganej do procesu regeneracji. Pożądane jest, aby adsorbent odznaczał się możliwie niską wartością ciepła adsorpcji [3].

Jako efektywne adsorbenty CO_2 brane są obecnie pod uwagę m.in.: metale organiczne [4], krzemionki [5], zeolity [6], porowate materiały polimerowe [7] oraz materiały węglowe. Największą efektywnością spośród nich odznaczają się mikroporowate sfery węglowe. Ze względu na wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą, odporność termiczną i chemiczną oraz podatność na modyfikację, materiały te doskonale sprawdzają się jako adsorbenty CO_2.

METODY WYTWARZANIA

Sposoby wytwarzania mikroporowatych sfer węglowych można podzielić na wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe. Do wysokotemperaturowych należą m. in.:

– chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (ang. Chemical Vapour Deposition). Proces ten można prowadzić zarówno w warunkach normalnych, jak i pod obniżonym ciśnieniem. Obniżenie ciśnienia panujące w reaktorze pozwala na zmniejszenie występowania niepożądanych reakcji fazy gazowej. Podstawowym wymogiem tej metody jest wprowadzenie do reaktora prekursora w fazie gazowej. W tym celu źródło węgla w razie potrzeby poddaje się odparowaniu bądź sublimacji. W wyniku panującej w reaktorze wysokiej temperatury prekursor rozkłada się, a produkt rozkładu osadza się na ścianach reaktora w formie sfer węglowych [8], [9].

– wyładowanie łukowe. Otrzymywanie materiału węglowego odbywa się w komorze wyposażonej w dwie elektrody w atmosferze gazu obojętnego. Anoda jest źródłem atomów węgla, natomiast katoda jest zwykle grafitowym prętem. Po uruchomieniu procesu między katodą a anodą generowana jest plazma o temperaturze od 4000 do 6000 K. Prekursor węgla ulega sublimacji. Gazowy prekursor przemieszcza się w stronę katody, gdzie temperatura jest dużo niższa. Opary węgla skraplają się, a następnie krystalizują na katodzie [10].

– ablacja laserowa. Prekursor węglowy jest odparowywany przez plazmę gorącą w obecności katalizatora metalicznego. Opary węgla ulegające kondensacji osiadają na chłodniejszej stronie reaktora [11].

Do niskotemperaturowych procesów wytwarzania sfer węglowych zaliczamy:

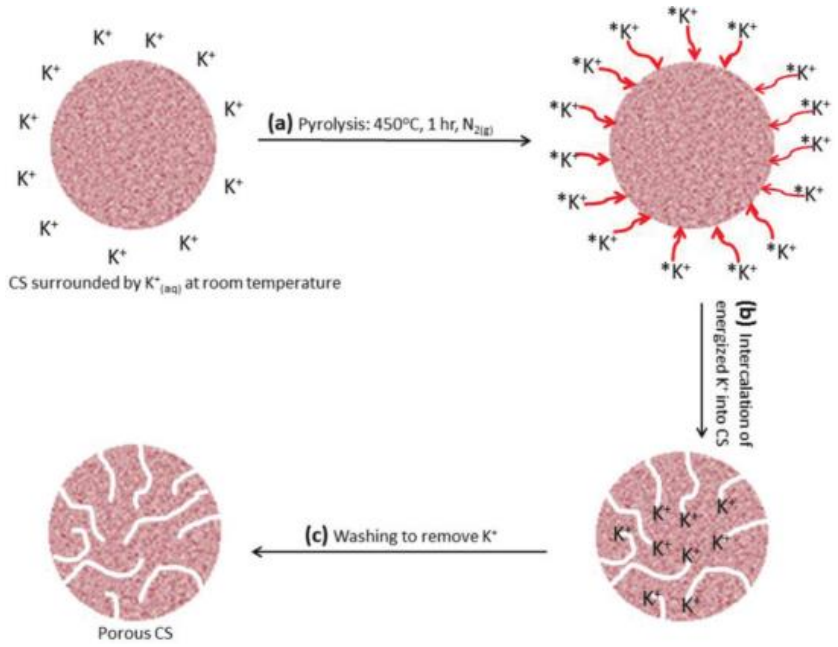
– metoda hydrotermalna umożliwia przeprowadzenie syntezy sfer węglowych w relatywnie niskiej temperaturze. Wodny roztwór prekursora węglowego wprowadzony do stalowego autoklawu poddaje się działaniu temperatury w zakresie 150–200°C przez około 12 godzin. Istotnym czynnikiem jest samorzutnie generowane w reaktorze wysokie ciśnienie [12], [13].

– metoda mikrofalowa powstała poprzez zmodyfikowanie metody hydrotermalnej w wyniku zastosowania reaktora mikrofalowego. Silne, zmienne pole elektromagnetyczne oddziałuje na cząstki dipolowe oraz jony obecne w rozpuszczalniku. Nieuporządkowane dipole dążą do orientacji uzależnionej od kierunku składowej elektrycznej pola. Podczas zmiany polaryzacji dipole ulegają reorientacji generując przepływ prądu przesunięcia. Natomiast jony pod wpływem zmiany orientacji elektrycznej pola poruszają się w sposób oscylacyjny. W rezultacie kolizji między jonami energia kinetyczna zmienia się w cieplną. Następuje duży wzrost ciśnienia i temperatury. Dzięki zastosowaniu promieniowania mikrofalowego możliwe jest skrócenie czasu reakcji z kilkunastu godzin do kilkudziesięciu minut [14].

– sonifikacja jest sposobem utworzenia sfer węglowych bez użycia autoklawu. Zamiast obróbki termicznej i ciśnieniowej mieszaninę reakcyjną traktuje się ultradźwiękami. W wyniku sonifikacji w rozpuszczalniku powstają pęcherzyki kawitacyjne, które rozpadając się generują gorące punkty wzbudzające molekuły wody. Ekstremalne ciśnienie i temperatura są wywoływane miejscowo. Sfery węglowe mogą być wytworzone tą metodą z żywicy rezorcynowo – formaldehydowej już po 5 minutach traktowania ultradźwiękami [15].

AKTYWACJA

Ważną zaletą mikroporowatych materiałów węglowych jest możliwość ich aktywacji, która prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej, mikroporowatości oraz powinowactwa do CO_2. Aktywacja jest zwykle stosowana komplementarnie z metodami niskotemperaturowymi. Aktywacja fizyczna polega na wypaleniu materiału za pomocą wysokiej temperatury w atmosferze odpowiedniego gazu [16]. W pracy [17] dzięki manipulacji temperaturą wypalania od 700°C do 1000°C podniesiono wartość powierzchni właściwej otrzymanych sfer węglowych z 547 $m^2\ g^{-1}$ do 948 $m^2\ g^{-1}$. Aktywacja chemiczna polega na dodaniu silnej zasady do mieszaniny reakcyjnej przed obróbką hydrotermalną lub przed wypalaniem. Stosowany jest m.in.: szczawian potasu [18], wodorotlenek potasu [12] oraz węglan potasu [19]. Proces chemicznej aktywacji pozwala na znaczne zwiększenie powierzchni właściwej materiałów węglowych. W pracy autorstwa M. Li, W. Li. Liu S. Liu dzięki zastosowaniu wodorotlenku potasu zwiększono powierzchnię właściwą z 13,9 m^2g^{-1} do 1283 m^2g^{-1} [20]. W pracy [21] autorzy podjęli się próby zrozumienia mechanizmu aktywacji chemicznej sfer węglowych za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Materiał otrzymany po obróbce hydrotermalnej wymieszano z aktywatorem i poddano wypalaniu. Naukowcy podejrzewają, iż aktywacja chemiczna polega na interkalacji jonów metali alkalicznych w materiale aktywowanym. Wzbudzone jony potasu penetrują podczas aktywacji materiał węglowy, tworząc pory. Mechanizm ten został zobrazowany na rys. 1. W temperaturze pokojowej reakcja między aktywatorem a materiałem węglowym nie zachodzi. Wypalanie materiału w wysokiej temperaturze w atmosferze azotu (rys. 1a) wzbudza jony metalu. Następuje interkalacja jonów potasu w materiał węglowy, tworzą się pory (rys. 1b). Po skończonej pirolizie jony metalu zostają wypłukane z materiału węglowego (rys. 1c).



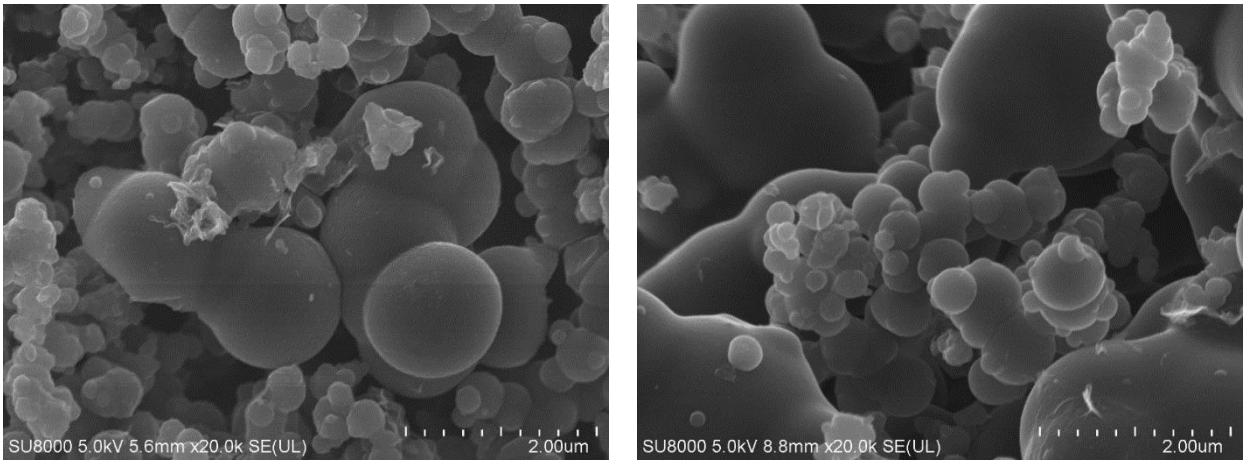
Rys. 2. Mechanizm tworzenia porów podczas aktywacji materiału węglowego wodorotlenkiem potasu [21]

METODYKA BADAŃ

Próbki zostały otrzymane za pomocą zmodyfikowanej metody Stobera według przepisu Liu i współpracowników [22]. W 60 ml wody destylowanej i 24 ml etanolu rozpuszczono 0,6 g rezorcyny. Następnie do mieszaniny dodano odpowiednią ilość szczawianu potasu tak, aby stosunek masowy atomów potasu z szczawianu potasu do atomów węgla z rezorcyny był równy 7/1 i 9/1. Piroliza została przeprowadzona w temperaturze 600°C w atmosferze argonu.

WYNIKI

W celu określenia kształtu otrzymanych próbek wykonano zdjęcia SEM (Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope Hitachi SU8020). Sferyczny kształt jest widoczny zarówno dla próbki RF 7/1 600 jak i RF 9/1 600, co widać na rysunku 2. W przypadku próbki RF 7/1 600 sferyczny kształt jest widoczny zarówno dla małych jak i dużych tworów. Dla próbki RF 9/1 600 większe twory bardziej odbiegają od sferycznego kształtu, co świadczy o znacznym wpływie zawartości szczawianu potasu w mieszaninie reakcyjnej na morfologię końcowego produktu. Więcej atomów potasu dodanych podczas formowania sfer prowadzi do otrzymania większych sfer.



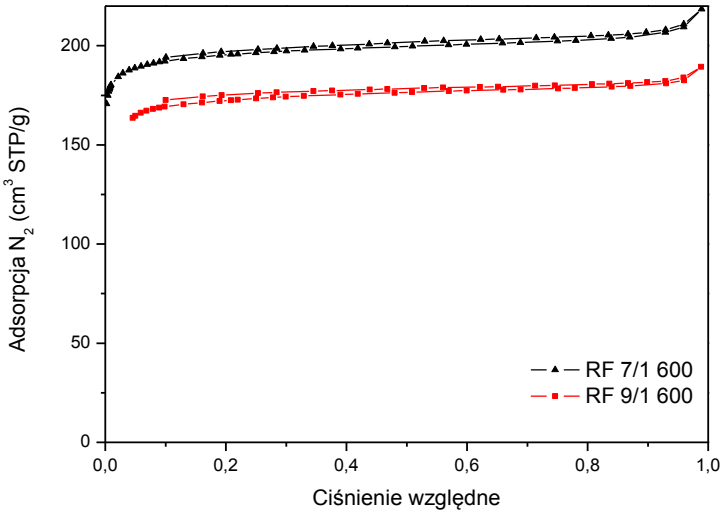
Rys. 3. Zdjęcia SEM przedstawiające próbki RF 7/1 600 (po lewej) i RF 9/1 600 (po prawej)

W tabeli 1 umieszczono wyniki badania powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów oraz adsorpcji CO_2 w 0°C badanych materiałów. Stwierdzono, że zastosowanie większej ilości szczawianu potasu jako aktywatora nie prowadzi do rozwinięcia powierzchni właściwej ani całkowitej objętości porów, wzrosła jednak wartość adsorpcji CO_2 w 0°C.

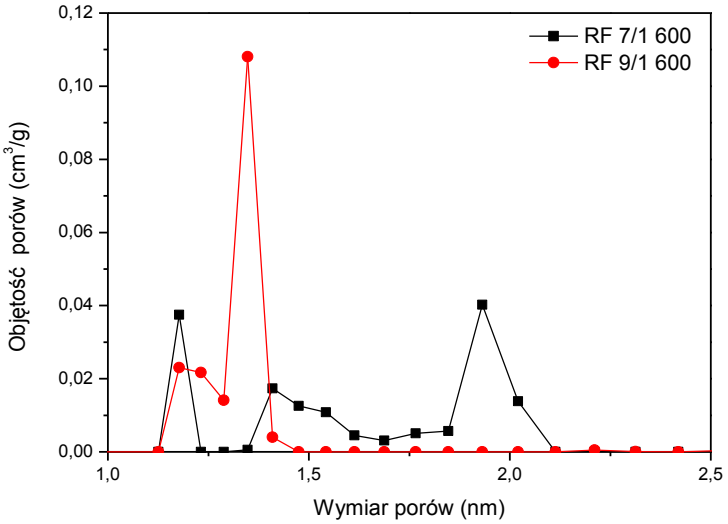
Tabela 4. Podstawowe właściwości fizyczne badanych materiałów

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	Całkowita objętość porów [cm^3/g]	Adsorpcja CO_2 w 0°C [mmol/g]
RF 7/1 600	599	0,34	3,73
RF 9/1 600	530	0,29	3,79

Dzięki wyznaczeniu izotermy adsorpcji azotu w temperaturze –196°C dokonano charakteryzacji struktury porowatej badanych materiałów. Widoczne na rys. 3 izotermy są klasycznymi izotermami adsorpcji I typu. W obu przypadkach między krzywą adsorpcji a desorpcji występuje minimalna pętla histerezy. Dodatkowo materiał o mniejszej zawartości potasu odznacza się lepszą zdolnością adsorpcji azotu w temperaturze –196°C. Rysunek 4 prezentuje rozkład wielkości porów badanych materiałów. Materiał, do otrzymania którego wykorzystano większą ilość szczawianu potasu, charakteryzuje się dużą mikroporowatością. Obecne są jedynie pory o szerokości poniżej 1,5 nm. Natomiast dla drugiego materiału zaobserwowano większy rozrzut wielkości porów. Obecne są zarówno pory o szerokości poniżej 1,25 nm jak i powyżej 2 nm.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji–desorpcji próbek RF 7/1 600 i RF 9/1 600



Rys. 5. Rozkład objętości porów dla próbek RF 7/1 600 i RF 9/1 600

WNIOSKI

W toku badań otrzymano i scharakteryzowano mikroporowate sfery węglowe. Aktywacja została przeprowadzona szczawianem potasu. Zbadano również wpływ stężenia aktywatora na właściwości fizyczne materiału. Wzrost stężenia aktywatora w mieszaninie reakcyjnej powoduje formowanie się większych form węglowych, które swoim kształtem odbiegają od kształtu sferycznego. Większą wartość powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów uzyskano dla próbki o mniejszej zawartości szczawianu potasu. Wraz ze wzrostem stężenia aktywatora rośnie zawartość mikroporów w materiale oraz wartość adsorpcji CO_2 w 0°C.

LITERATURA

[1] Anderson T.R., Hawkins E., Jones P.D. CO_2, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*. 40 (2016) 178–187.
[2] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa, WNT. (1999).
[3] Samanta A., Zhao A., Shimizu G.K.H., Sarkar P., Gupta R. Post-combustion CO_2 capture using solid sorbents: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463.
[4] Li J. R., Ma Y., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J., Jeong H.K., Balbuena P.B., Zhou H.C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1791–1823.
[5] Lu C., Bai H., Su F., Chen W., Hwang J.F., Lee H.H. Adsorption of Carbon Dioxide from Gas Streams via Mesoporous Spherical-Silica Particles. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 60 (2010) 489–496.
[6] Hauchhum L., Mahanta P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *Int. J. Energy Environ.* 5 (2014) 349–356.
[7] Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H.C. Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas," *Angew. Chemie – Int. Ed.* 51, (2012) 7480–7484.
[8] Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J. Carbon spheres. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 70 (2010) 1–28.
[9] Zhang Y., Yang W., Luo R., Shang H. Preparation of carbon nanospheres by non-catalytic chemical vapor deposition and their formation mechanism. *New Carbon Mater.* 31 (2016) 467–474.
[10] Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diam. Relat. Mater.* 50 (2014) 135–150.
[11] Ma Y., Hu Z., Huo K., Lu Y., Hu Y., Liu Y., Hu J., Chen Y. A practical route to the production of carbon nanocages. *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1667–1672.
[12] Pari G., Darmawan S., Prihandoko B. Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material. *Procedia Environ. Sci.* 20 (2014) 342–351.
[13] Huang F.C., Lee C.K., Han Y.L., Chao W.C., Chao H.P. Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2805–2812.
[14] Arif A.F., Kobayashi Y., Balgis R., Ogi T., Iwasaki H., Okuyama K. Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity. *Carbon N. Y.* 107 (2016) 11–19.
[15] Pol V.G., Shrestha L.K., Ariga K. Tunable, functional carbon spheres derived from rapid synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 10649–10655.
[16] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO_2 adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1849–1855.
[17] Guo M., Guo J., Tong F., Jia D., Jia W., Wu J., Wang L., Sun Z. Hierarchical porous carbon spheres constructed from coal as electrode materials for high performance supercapacitors. *RSC Adv.* 7 (2017) 45363–45368.
[18] Ludwinowicz J., Jaroniec M. Potassium salt-Assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO_2 adsorption. *Carbon N. Y.* 82 (2015) 297–303.
[19] Okunev A.G., Sharonov V.E., Aristov Y.I., Parmon V.N. Sorption of carbon dioxide from wet gases by K_2CO_3 in porous matrix: Influence of the matrix nature. *React. Kinet. Catal. Lett.* 71 (2000) 355–362.
[20] Li M., Li W., Liu S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 999–1004.
[21] Musa M.S., Sanagi M.M., Nur H., Wan Ibrahim W.A. Understanding pore formation and structural deformation in carbon spheres during KOH activation. *Sains Malaysiana* 44 (2015) 613–618.
[22] Liu J., Qiao S.Z., Liu H., Chen J., Opre A., Zhao D., Lu G.Q, Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 5947–5951.

Karolina STĘPIEŃ, Mirosława EL FRAY

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA NANOWŁÓKIEN POLIMEROWYCH

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC NANOFIBRES

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów, Zakład Materiałów Funkcjonalnych i Biomateriałów, al. Piastów 45, 71-311 Szczecin

Streszczenie: Jedną z najczęściej występujących chorób wśród społeczeństwa jest niewydolność serca. Problemem jest utrata kardiomiocytów i ograniczona praca narządu. Od ponad stulat podejmowane są próby leczenia niewydolności, stosując metody farmakologiczne lub przeszczep. Opracowuje się zatem nowe, lepsze metody leczenia, dążące do przywrócenia lub regeneracji prawidłowego funkcjonowania serca. Nadzieją na stworzenie substytutu, tzw. „łatki nasecrowej" jest inżynieria tkankowa. Podejście to ma na celu utworzenie polimerowego „rusztowania", na którym mogłyby się rozwijać komórki serca. Następnie mogą one zostać dostarczone bezpośrednio w uszkodzone miejsce tkanki serca i prowadzić do jej regeneracji.
Wciąż trwają badania nad idealnym kandydatem na polimerowe podłoże, które naśladowałoby trukturę naturalnej tkanki. Niniejsza praca jest zatem próbą otrzymania materiału spełniającego takie kryteria. W tym celu przeprowadzono syntezę multiblokowego alifatycznego kopoliestru PBS-DLS (poli(bursztynianu butylenu bursztynianu dilinolenu) w kilku konfiguracjach stosunków wagowych bloków sztywnych do giętkich. Nanowłókniste maty zostały wytworzone techniką elektroprzędzenia. Porównano wpływ rodzaju kolektorów oraz warunków peocesu na wytwarzane nanowłókna.

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, nanowłókna, polimery, inżynieria tkankowa, (poliburszty-nian butylenu bursztynianu dilinolenu).
Keywords: electrospinning, nanofibers, polymers, tissue engineering, poly(butylene succinate-dilinoleic succinate)

WSTĘP

Jedną z najczęściej występujących chorób cywilizacyjnych jest niewydolność serca. Jest ona najczęstszą przyczyną zgonów oraz hospitalizacji u osób po 65 roku życia. Niewydolność jest najczęściej konsekwencją przebytego zawału mięśnia serca. Od ponad stu lat podejmowane są próby leczenia niewydolności serca stosując metody farmakologiczne lub przeszczep [1].

Problem jednak nie jest rozwiązany, dlatego też opracowuje się coraz nowsze, lepsze metody leczenia dążące do przywrócenia lub regeneracji prawidłowego funkcjonowania serca. Inżynieria tkankowa stanowi nadzieję na stworzenie substytutu „łatki nasercowej" z osadzonych komórek kardiomiocytów na polimerowej, nanowłóknistej strukturze wzmacniającej, zwanej „skafoldem" [2].

Naturalna tkanka mięśnia sercowego składa się z hierarchicznie uporządkowanej, trójwymiarowej sieci zwiniętych (skręconych) nanowłókien kolagenowych, stanowiących matrycę dla

komórek kardiomiocytów [3]. Głównym składnikiem macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM) są włókna kolagenowe typu I i III, które zapewniają stabilność tej cyklicznie odkształcanej tkanki. W niniejszej pracy podjęto próbę odwzorowania naturalnej struktury macierzy zewnątrzkomórkowej (*ang. extracellular matrix, ECM*), wytwarzając włókna z multiblokowego kopoliestru.

W pracy wykorzystano nowe, biodegradowalne, multiblokowe alifatyczne kopoliestry typu poli(bursztynian butylenu-bursztynian dilinolenu) (PBS-DLS), do syntezy których wykorzystano kwas bursztynowy, 1,4-butanodiol i dimer alkoholu tłuszczowego zwany dalej w pracy diolem dilinolowym. Otrzymane wcześniej materiały o podobnej strukturze, tylko zsyntezowane z udziałem dimeru kwasu linolowego (kopolimery PBS-DLA) [4], charakteryzują się właściwościami typowymi dla elastomerów termoplastycznych, a dodatkową zaletą jest ich łatwa modyfikacja. Nanowłókniste maty z kopolimerów PBS-DLS otrzymano stosując dobrze znaną i powszechnie używaną technikę elektroprzędzenia [5].

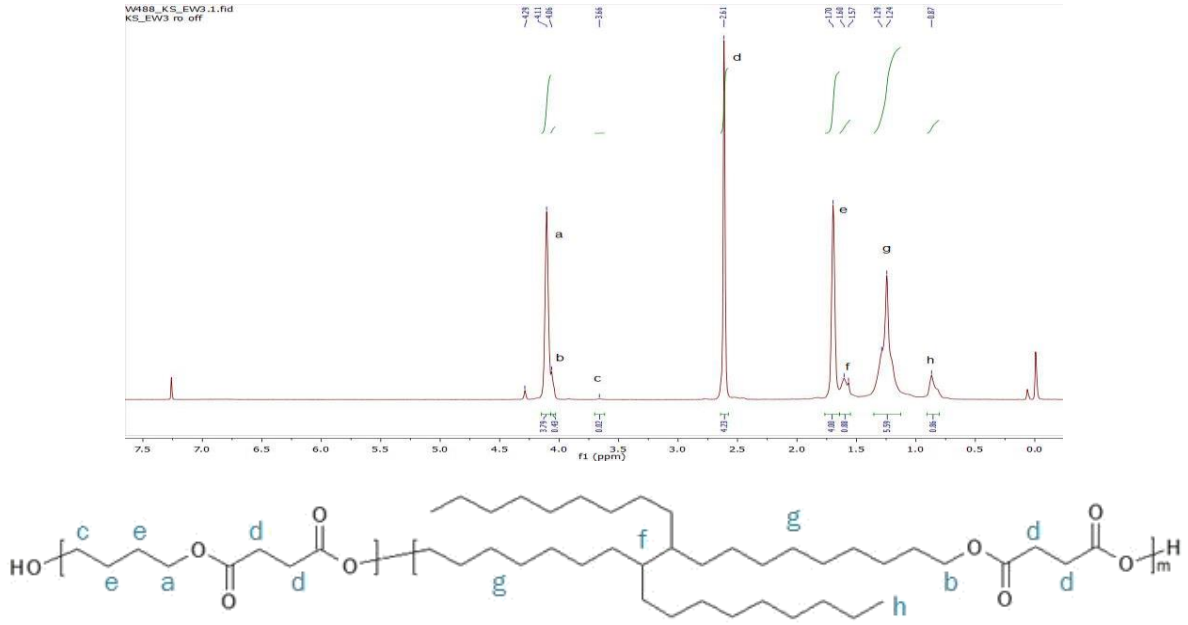
Otrzymane materiały scharakteryzowano oceniając ich budowę chemiczną, morfologię i właściwości mechaniczne pod kątem możliwości ich wykorzystania w medycynie regeneracyjnej serca.

MATERIAŁY I METODY

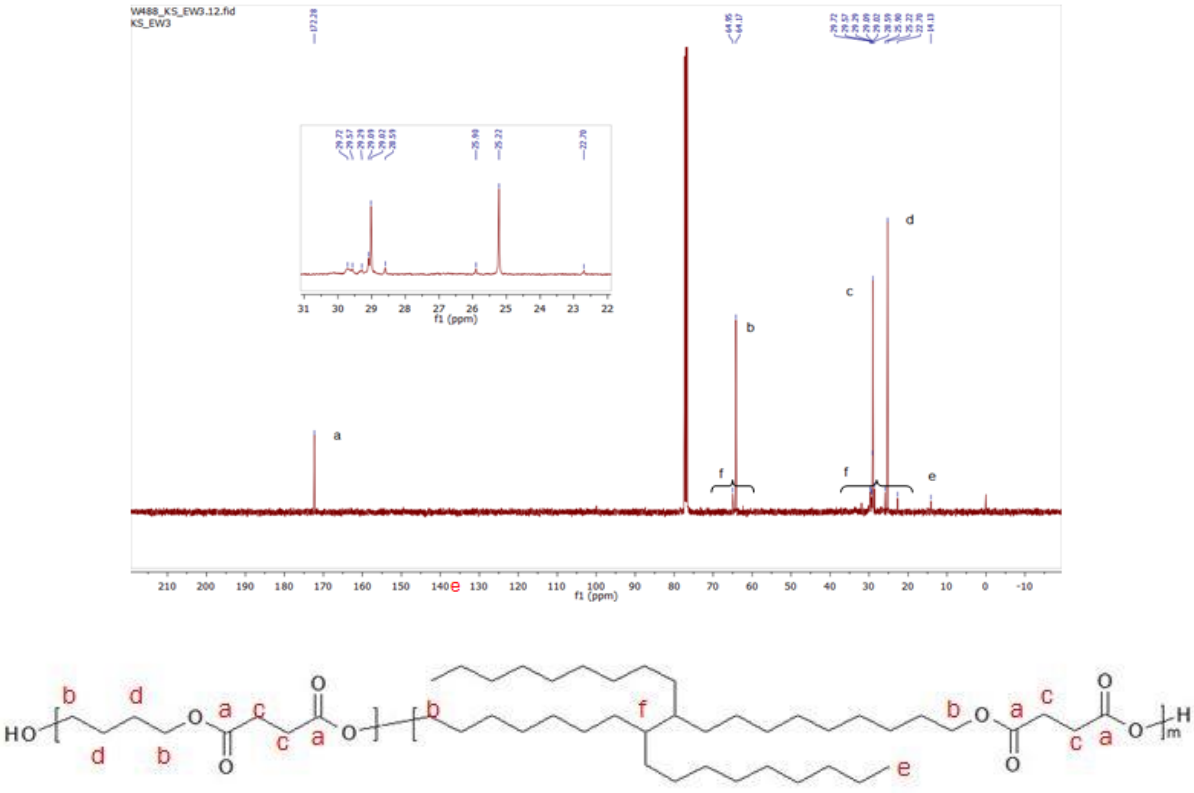
Nanowłókniste maty otrzymano wykorzystując multiblokowe kopolimery typu poli(bursztynian butylenu-bursztynian dilinolenu) PBS-DLS, o stosunku wagowym bloków sztywnych bursztynianu butylenu do giętkich bursztynianu dilinolenu, wynoszącym 70 : 30, 60 : 40 oraz 50 : 50% wag. Jako surowce do syntezy polimerów wykorzystano kwas bursztynowy (Sigma, Poznań), 1,4-butanodiol (Sigma, Poznań) i dimer alkoholu tłuszczowego (diol dilinolowy) „Pripol 2033" (Croda Coating & Polymers, Wielka Brytania). Przeprowadzono analizę otrzymanych materiałów za pomocą technik spektroskopowych (protonowego i węglowego rezonansu magnetycznego (^{1}H i ^{13}C NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz wyznaczając graniczną liczbę lepkościową (GLL). Nanowłókniste maty wytworzone techniką elektroprzędzenia zostały scharakteryzowane na podstawie mikrofotografii ze skaningowego mikroskopu laserowego (LSM), oceniono stopień ich porowatości oraz wykonano badania mechaniczne stosując maszynę wytrzymałościową Instron 3360 [6].

WYNIKI I DYSKUSJA

Badania ^{1}H NMR (Rys. 1) oraz ^{13}C NMR (Rys. 2) potwierdziły spodziewaną strukturę kopoliestrów PBS-DLS [6].



Rys. 1. Widmo ^{1}H NMR poli(bursztynianu butylenu-bursztynianu dilinolenu) PBS-DLS 70:30

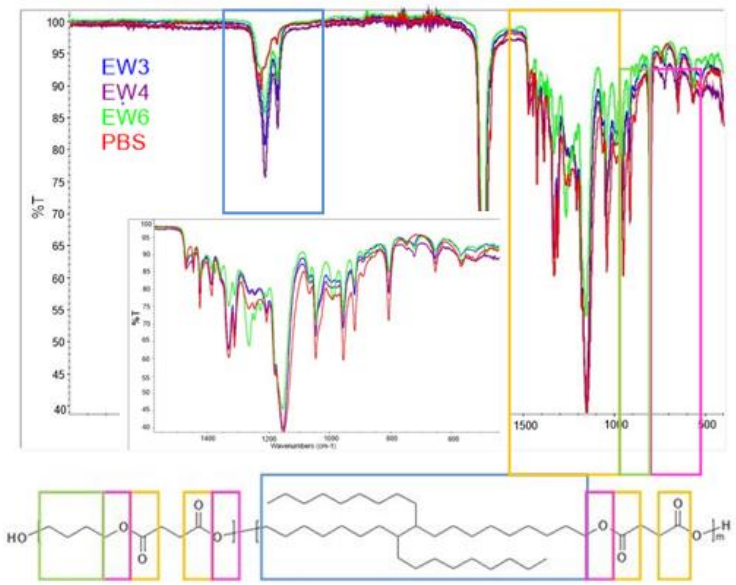


Rys. 2. Widmo ^{13}C NMR poli(bursztynianu butylenu-bursztynianu dilinolenu) PBS-DLS 70:30

Analizując widmo ^{1}H NMR dla kopolimeru PBS-DLS 70:30 (Rys. 1) stwierdzono występowanie sygnałów w zakresie 0,87–1,7 ppm, pochodzących od protonów znajdujących się w długim łańcuchu alifatycznym tłuszczowego diolu, tworzącego segmenty giętkie. Wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich (wyniki przedstawione w pracy [6]) sygnały pochodzące

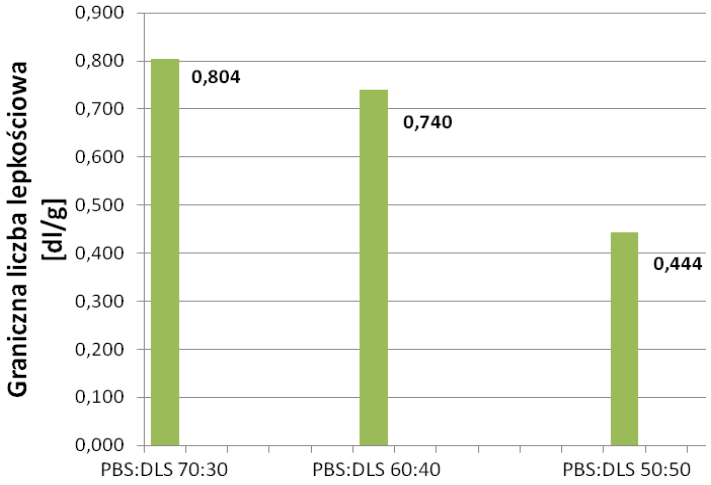
od tych sekwencji zwiększają intensywność, potwierdzając zakładany stosunek bloków sztywnych do giętkich. Podobną tendencję zaobserwowano na widmie ^{13}C NMR (rys. 2), gdzie sygnały zaznaczone literami e i f potwierdzają włączenie diolu dilinolowego w makrocząsteczkę, a ich intensywność wzrasta wraz z udziałem segmentów giętkich.

Analizę budowy chemicznej kopolimerów PBS-DLS przeprowadzono stosując spektroskopię w podczerwieni (IR). Na rysunku 3 przedstawiono widma IR dla zsyntezowanych kopolimerów o różnych udziałach bloków sztywnych i giętkich. Stwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla grup estrowych.



Rys. 3. Widma w podczerwieni dla kopolimerów PBS-DLS o różnym udziale bloków sztywnych do giętkich: EW3-70:30, EW4-60:40, EW6-50:50 %wag. PBS - poli(bursztynian butylenu)

Dla otrzymanych kopolimerów wyznaczono również wartości granicznej liczby lepkościowej stosując wiskozymetr Ubbelohde'a. Na rys. 4 można zauważyć liniowy wzrost wartości GLL, co wskazuje na wzrost ciężaru cząsteczkowego wraz z udziałem bloków sztywnych PBS.



Rys. 4. Wartości GLL dla kopolimerów PBS-DLS o zmiennej zawartości segmentów sztywnych i giętkich.

Stosując analizę termiczną DSC (tab. 5) określono dla każdego z kopolimerów temperaturę krystalizacji (T_c), topnienia (T_m), zeszklenia (T_g), wyznaczono entalpię każdej przemiany (ΔH_m, ΔH_c) oraz zmianę pojemności cieplnej (ΔC_p). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych, wartości temperatur przesuwają się w kierunku wyższych wartości. Dla kopolimerów PBS-DLS 60:40 oraz 50:50 zaobserwowano także tzw. „zimną krystalizację" (T_{cc}).

Tabela 5. Właściwości termiczne kopolimerów PBS-DLS (wartości zaznaczone kolorem niebieskim odnoszą się do materiałów przetworzonych metodą elektroprzędzenia z użyciem kolektora w postaci łaźni koagulacyjnej)

		Segmenty sztywne					Segmenty giętkie	
Symbol	Materiał	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	T_g [°C]	ΔC_p [J/g·°C]
EW5	PBS	65,0	63,4	–	114,0	54,15	–34,4	0,141
EW3	PBS:DLS 70:30	64,0 45,8	59,65 55,1	–	114,0 97,3	53,86 46,0	–33,7 –45,0	0,178 0,225
EW4	PBS:DLS 60:40	15,7 31,2	39,29 31,9	2,0 –	95,3 92,7	41,58 42,3	–44,3 –44,8	0,205 0,113
EW6	PBS:DLS 50:50	10,9 53,7	18,05 53,3	3,6 –	88,0 98,8	37,25 54,4	–45,3 –44,0	0,344 0,174

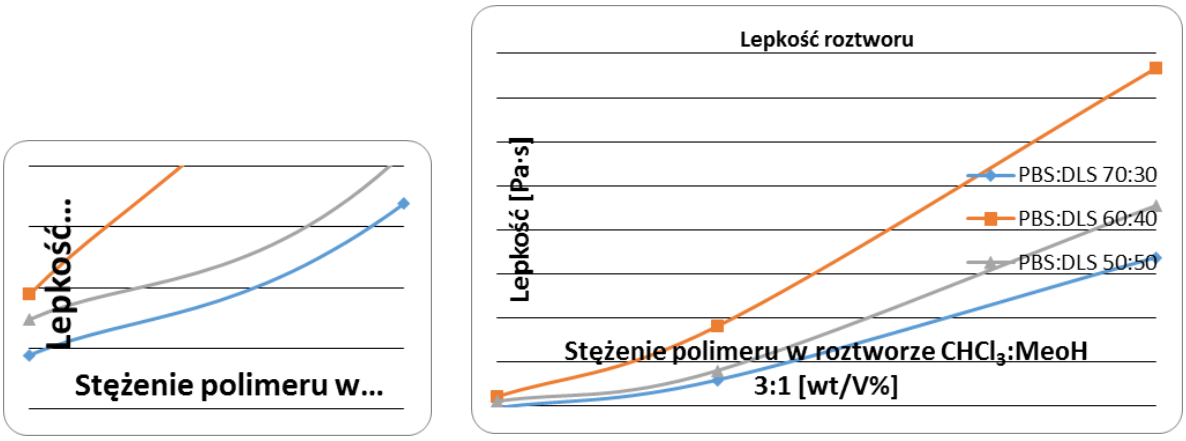
T_c – temperatura krystalizacji; T_m – temperatura topnienia; T_g – temperatura zeszklenia; ΔH_m – entalpia topnenia; ΔH_c – entalpia krystalizacji; ΔC_p – pojemność cieplna; T_{cc} – temperatura tzw. „zimnej krystalizacji"

Roztwory kopolimerów PBS-DLS posłużyły do wytworzenia nanowłókien metodą elektroprzędzenia stosując dwa rodzaje kolektorów, które istotnie wpływają na morfologię włókien (włókna proste *vs* włókna skręcone). Jednak na dobór parametrów elektroprzędzenia niezwykle istotny wpływ ma lepkość roztworu. Dlatego, za pomocą wiskozymetru Höpplera określono najpierw lepkość dynamiczną roztworów kopolimerów (rys. 5) dla stężeń 15, 20 oraz 30 wt/V%, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę chloroform-metanol (3 : 1).

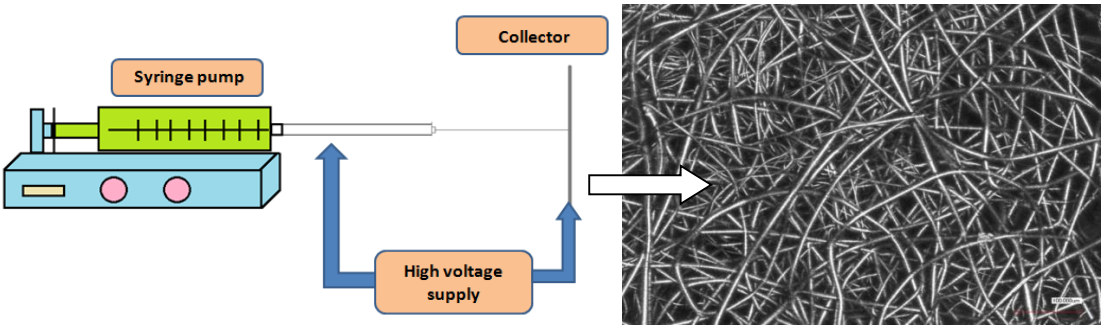
Jak wynika z rys. 5, już przy stężeniu 15 wt/V% polimeru występuje różnica w lepkości uzyskanych roztworów. Nie jest ona jednak aż tak wyraźna jak dla roztworów o stężeniu 30 wt/V%. Lepkość cieczy zasadniczo wpływa na proces elektroprzędzenia i dobór parametrów procesu, a także na średnicę otrzymanych włókien.

Biorąc pod uwagę przeprowadzoną charakterystykę kopolimerów oraz wpływu lepkości i rodzaju rozpuszczalnika na proces elektroprzędzenia, zoptymalizowano takie parametry jak stężenie (w zakresie od 15 do 30 wt/V%), szybkość przepływu roztworu (od 1 do 5 ml/h), wartość przyłożonego napięcia (od 15 do 20 kV) oraz odległość igły od kolektora (od 15 do 30 cm).

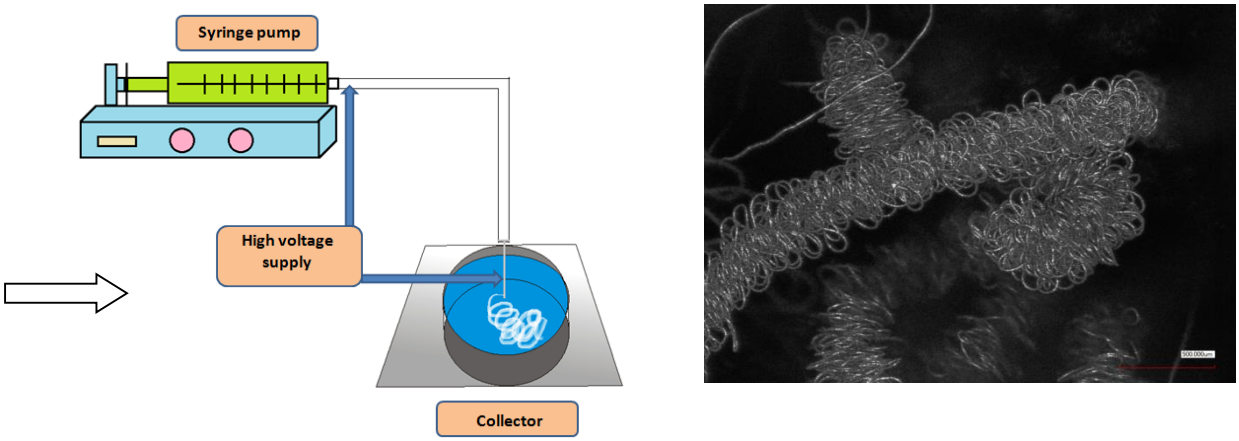
Włókna proste otrzymano stosując konwencjonalny układ do elektroprzędzenia z wykorzystaniem metalowej płytki (rys. 6). Włókna skręcone wytworzono używając kolektor w postaci łaźni koagulacyjnej napełnionej metanolem (rys. 7).



Rys. 5. Zależność lepkości roztworów użytych do elektroprzędzenia od stężenia

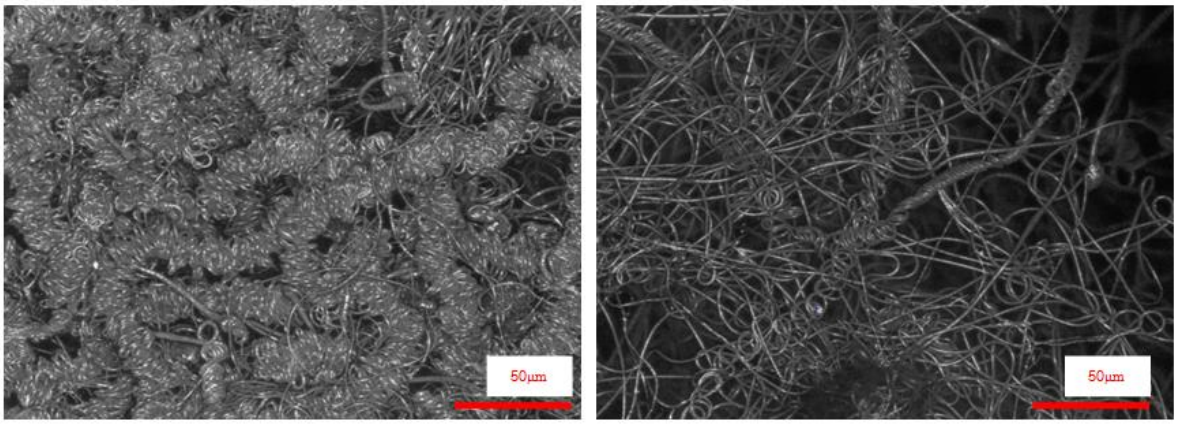


Rys. 6. Schemat zestawu do elektroprzędzenia z wykorzystaniem kolektora w postaci metalowej płytki oraz zdjęcie LSM przedstawiające włókna otrzymane w z 30 wt/V% roztworu PBS-DLS 70:30 w $CHCl_3$ (1 ml/h, 15 kV, 30 cm)



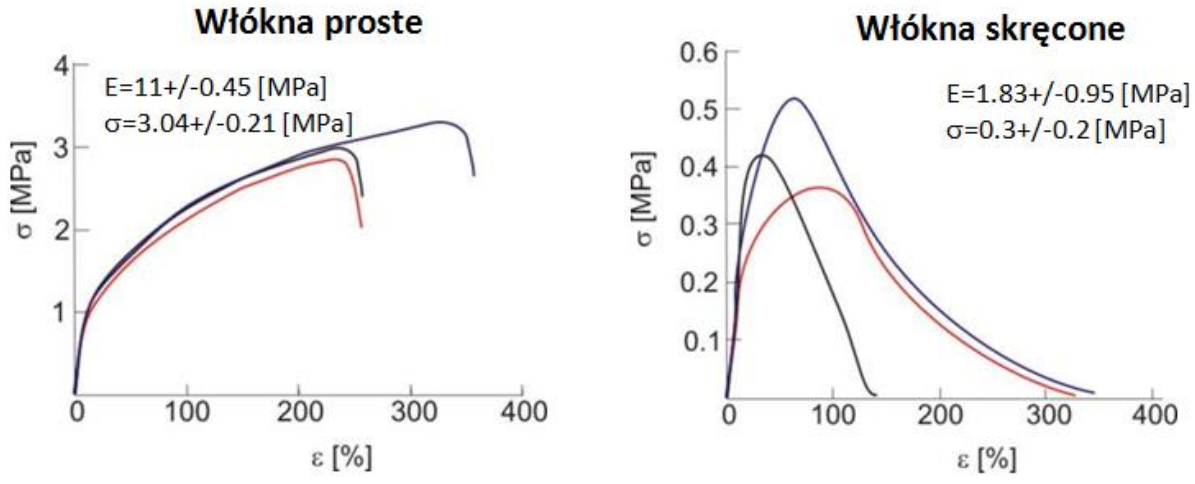
Rys. 7. Schemat elektroprzędzenia z wykorzystaniem łaźni koagulacyjnej oraz zdjęcie LSM przedstawiające włókna otrzymane z 30 wt/V% roztworu PBS-DLS 70:30 w $CHCl_3$ (10 ml/h, 15 kV, 26 cm).

W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika polimeru (dodatkowo zastosowano również dichlorometan) otrzymano z wykorzystaniem kolektora w postaci łaźni koagulacyjnej, włókna o różnym stopniu skręcenia włókien (rys. 8). Porównując włókna otrzymane w chloroformie lub dichlorometanie można stwierdzić, iż te pierwsze są znacznie bardziej skręcone.



Rys. 8. Nanowłókna wytworzone w procesie elektroprzędzenia z użyciem 20 wt/V% roztworu PBS-DLS 70:30 w: a) chloroformie i b) dichlorometanie przy tych samych parametrach procesu (10 ml/h, 17 kV, 24 cm)

Otrzymane w ten sposób nanowłókniste maty poddano badaniom mechanicznego rozciągania stosując maszynę Instron 3366 z prędkością rozciągania 200 mm/min (rys. 9). Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne naturalnej tkanki serca (σ = 3–15 kPa, E = 0,2–0,5 MPa) stwierdzono większe podobieństwo tych wartości do wyników uzyskanych dla skręconych włókien wytworzonych metodą elektroprzędzenia [7].



Rys. 9. Wykresy rozciągania statycznego włókien prostych oraz skręconych

Dodatkowo przeprowadzono badanie porowatości otrzymanych włóknistych materiałów wykorzystując metodę hydrostatyczną. Jako ciecz immersyjną użyto metanolu o gęstości 0,78313 g/cm^3 (temp. 19°C). W tabeli 6 przedstawiono wyniki porównawcze dla mat wykonanych z 30 wt/V% roztworu PBS-DLS 70:30 w $CHCl_3$. Znacznie bardziej porowate materiały, na

których komórki mogą się lepiej rozmnażać i przylegać, otrzymano wykorzystując łaźnię koagulacyjną.

Tabela 6. Parametry procesu i wyniki porowatości dla nanowłóknistych mat otrzymanych z zastosowaniem różnych kolektorów*

Elektroprzędzenie	Napięcie (kV)	Prędkość przepływu [ml/h]	Odległość, między igłą, a kolektorem [cm]	Średnica włókna d_{av} (μm)	Porowatość otwarta (%)	Porowatość pozorna (%)
Łaźnia koagulacyjna z MeOH	15	10	26	9,82 ±1,80	85,44	86,84
Metalowa płytka, pokryta folią aluminiową*	15	1	30	4,08 ±0,70	76,06	76,61

*Wyniki zaprezentowne w pracy [6].

WNIOSKI

Na podstawie analizy widm FT-IR oraz NMR potwierdzono multiblokową strukturę otrzymanego kopoliestru typu poli(bursztynianu butylenu-bursztynianu dilinolenu) (PBS-DLS). Dzięki analizie metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC scharakteryzowano temperatury przemian fazowych dla każdego kopolimeru.

Parametry elektroprzędzenia dobrano pod kątem różnic lepkości roztworów uzyskując włókna pozbawione kropel rozpuszczalnika lub innych defektów. Wykorzystanie dwóch różnych rodzajów kolektorów sprawiło, iż podczas elektroprzędzenia z użyciem płaskiego kolektora uzyskano proste włókna, natomiast wykorzystanie łaźni koagulacyjnej pozwoliło na wytworzenie włókien skręconych (sprężynkowatych). Włókna o takiej morfologii mogą stanowić idealne rusztowanie, na którym mogłyby rozwijać się komórki kardiomiocytów, gdyż strukturą przypominają one naturalne włókna kolagenowe występujące w macierzy zewnątrzkomórkowej tkanki miokardium (perimusium). Ze względu na właściwości mechaniczne stosunkowo zbliżone do cech naturalnego mięśnia sercowego włókna te mogłyby stanowić rusztowanie do rozwoju kardiomiocytów.

Uzyskane wyniki wskazują, iż otrzymane kopolimery mogą stanowić odpowiedni materiał do wytwarzania „skafoldów", a odpowiednio przetworzone w procesie elektroprzędzenia mogą być dobrymi kandydatami do zastosowań w inżynierii tkankowej serca. Zasadna jest więc kontynuacja badań pod kątem adhezji komórek do powierzchni włókien oraz oceny odpowiedzi komórkowej.

PODZIĘKOWANIA

Pracę wykonano w ramach realizacji projektu Harmonia 6 pt. "Nowe biodegradowalne podłoża elastomerowe dla medycyny regeneracyjnej serca", umowa numer UMO-2014/14/M/ST8/00610, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

[1] Kim P., Cho J. Myocardial tissue engineering using electrospun nanofiber composites, *BMB Reports* 49, (2016) 26–36.

[2] Tallawi M., Zebrowski D., Rai R., Roether J., Schubert D., El Fray M., Engel F., Aifantis K., Boccaccini A. R. Poly(Glycerol Sebacate)/Poly(Butylene Succinate-Butylene Dilinoleate) Fibrous Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering, *Tissue Engineering Part C: Methods* 21 (2015) 1–12.

[3] Fleischer S., Feiner R., Shapira A., Ji J., Sui X., Wagner H.D., Dvir T. Spring-like fibers for cardiac tissue engineering, *Biomaterials* 34 (2013) 8599–8606.

[4] Kozlowska A., Gromadzki D., El Fray M., Stepanek P., Morphology Evaluation of Biodegradable Copolyesters Based on Dimerized Fatty Acid Studied by DSC, SAXS and WAXS, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 16 (2008) 85–88.

[5] Liverani L., Piegat A., Niemczyk A., El Fray M., Boccaccini A.R. Electrospun fibers of poly(butylene succinate–co–dilinoleic succinate) and its blend with poly(glycerol sebacate) for soft tissue engineering applications, *European Polymer Journal* 81 (2016) 295–306.

[6] Stepien K. Wytwarzanie i ocena właściwości nanowłókien polimerowych, Praca inżynierska (2018)

[7] Chen Q., Bismarck A., Hansen U., Junaid S., Tran M.Q., Harding S.E., Ali N.N., Boccaccini A.R. Characterisation of a soft elastomer poly(glycerol sebacate) designed to match the mechanical properties of myocardial tissue, *Biomaterials* 21 (2008) 47–57.

Alicja SZYMAŃSKA

ZWIĘKSZANIE MIKROPOROWATOŚCI MIRONEKUTONU DO PROCESU ADSORPCJI CO_2

INCREASE THE MICROPOROSITY OF A MIRONEKUTON FOR CO_2 ADSORPTION

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

Streszczenie. Przedstawiono właściwości czystego Mironekutonu oraz aktywowanego alkalicznie za pomocą KOH. Aktywację alkaliczną prowadzono w celu zwiększenia powierzchni właściwej oraz mikroporowatości badanego minerału, który został następnie użyty jako adsorbent CO_2. Zarówno czysty minerał, jak i otrzymany adsorbent scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji/desorpcji N_2 oraz adsorpcji CO_2.

Słowa kluczowe: dwutlenek węgla, adsorpcja CO_2, minerały, mikroporowatość.
Keywords: carbon dioxide, CO_2 adsorption, minerals, micoporosity.

WSTĘP

Efekt cieplarniany został odkryty w 1824 roku przez Jeana Baptiste Josepha Fouriera. Efekt ten jest zjawiskiem fizycznym polegającym na przepuszczaniu przez atmosferę podczerwonego promieniowania słonecznego (krótkofalowego) do powierzchni Ziemi. Promieniowanie słoneczne jest przez nią w większości absorbowane (niewielka część zostaje odbita) i zamieniane na ciepło. Skutkuje to ogrzaniem powierzchni Ziemi i emisją zaabsorbowanego przez nią promieniowania (długofalowego), które następnie zostaje pochłonięte przez gazy atmosferyczne (tzw. gazy cieplarniane). Energia zgromadzona w gazach atmosferycznych jest przez nie wypromieniowywana w głównej mierze w stronę Ziemi (promieniowanie zwrotne) oraz częściowo w przestrzeń kosmiczną. Promieniowanie zwrotne jest główną przyczyną efektu cieplarnianego. Wyróżnia się około 30 gazów cieplarnianych. Do najważniejszych należą: para wodna, dwutlenek węgla (CO_2), metan (CH_4), freony (CFC), ozon (O_3) oraz tlenki azotu (NO_x). Para wodna jest odpowiedzialna za ok. 97% efektu cieplarnianego, który obserwuje się w pobliżu Ziemi (na większych wysokościach jest on mniejszy), a dwutlenek węgla za 0,04%. Niemniej jednak na przestrzeni samego XX wieku zaobserwowano 25-procentowy wzrost zawartości dwutlenku węgla w atmosferze. Należy również pamiętać o tym, iż stężenie pary wodnej w atmosferze jest regulowane przez procesy naturalne, których cykl jest krótki (trwa od kilku

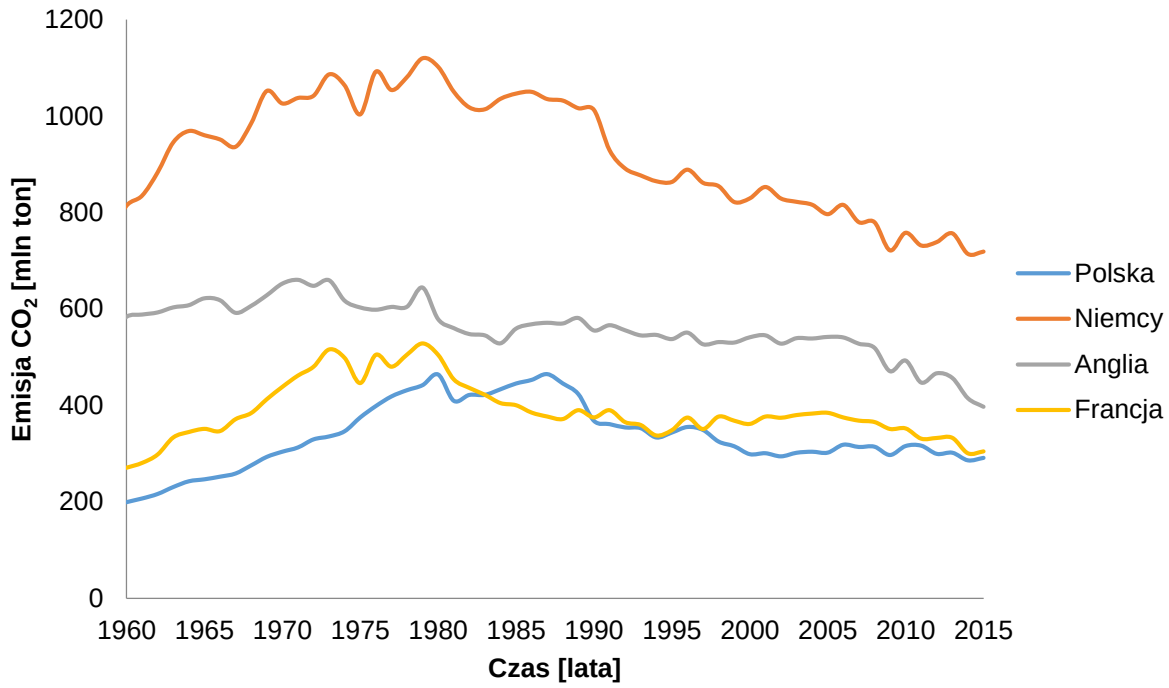
Adres do korespondencji: Alicja Szymańska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.szymanska@zut.edu.pl

do kilkunastu dni), a człowiek nie ma na niego znaczącego wpływu. Natomiast dwutlenek węgla oraz metan, które są gazami o największym udziale w tworzeniu efektu cieplarnianego (prócz pary wodnej), powstają nie tylko w sposób naturalny, ale również na skutek działalności człowieka. Dodatkowo posiadają długi czas rezydencji w atmosferze [1–7].

Intensywny rozwój wielu gałęzi przemysłu w znacznym stopniu przyczynia się do zwiększenia emisji gazów cieplarnianych, które powodują zmiany klimatyczne. W 2013 roku całkowita światowa emisja CO_2 wyniosła 35,1 mld ton. Największy udział w emisji CO_2 miały kolejno: energetyka zawodowa (30%, głównie elektrownie spalające węgiel kamienny i brunatny), transport (20%), przemysł (20%), wydobycie paliw kopalnych (10%), budowa i eksploatacja budynków mieszkalnych, handlowych i biurowych (10%) oraz wylesianie i spalanie biomasy (10%) [8].

Aby zapobiegać tym zmianom Rada Europejska zaproponowała ramy polityki klimatyczno-energetycznej do roku 2030, które zostały ogłoszone 24 października 2014 roku. Zawarty jest w nich m.in. cel w zakresie redukcji gazów cieplarnianych, który zakłada zmniejszenie emisji do roku 2030 przynajmniej o 40% w porównaniu z poziomem z roku 1990. Zmniejszenie emisji dwutlenku węgla można uzyskać m.in. poprzez stosowanie odnawialnych źródeł energii, lekkowodnych reaktorów jądrowych, zaawansowanych technologii spalania węgla, hybrydowych silników samochodowych, technologii przechwytywania oraz magazynowania CO_2 oraz zwiększenie efektywności końcowego użytkowania energii [9, 10].

Rysunek 1 przedstawia zmiany w emisji CO_2 na przestrzeni kilkudziesięciu lat dla wybranych krajów europejskich.



Rys. 1. Emisja CO_2 wybranych państw europejskich w latach 1960–2015 [11]

Na powyższym rysunku można zaobserwować wyraźny wzrost emisji CO_2 do roku 1980 oraz znaczny spadek po 1990 roku dla wszystkich wymienionych państw. Tendencja spadkowa emisji dwutlenku węgla utrzymuje się do dzisiaj i jest ona skutkiem między innymi prowadzonej polityki klimatyczno-energetycznej Unii Europejskiej, uwarunkowań prawno-politycznych (m.in. protokołu z Kioto), określonych wielkości uprawnień do emisji CO_2 oraz związanych z nimi opłatami (w szczególności za ich przekroczenie) [12].

Jednym z najważniejszych procesów z powodzeniem wykorzystywanym w zmniejszaniu emisji dwutlenku węgla jest adsorpcja, która znacząco zależy od mikroporowatości stosowanego adsorbentu. Do takich adsorbentów należą m.in. minerały, zeolity, związki metaloorganiczne, modyfikowane materiały mezoporowate, mezoporowate kompozyty krzemionkowo-węglowe oraz węgle aktywne. W literaturze znaleźć można szereg opracowań, w których autorzy przedstawiają wyniki badań nad wykorzystaniem różnych minerałów do procesu adsorpcji CO_2 [13–17].

Mironekuton to skała pochodzenia osadowego występująca tylko w jednym regionie Japonii, na wyspie Honsiu. Jest wyjątkowo bogaty w minerały oraz wiele pierwiastków śladowych. Powstał miliony lat temu w czasie narodzin Archipelagu Japońskiego, a pokłady Mironekutonu zostały utworzone przez organizmy morskie z dawnych epok w wyniku odkładania osadów warstwa za warstwą, ich rozkładu i przekształcania w nowe formacje. Cząstki Mironekutonu są silnie porowate i mają niezliczone mikropory o średnicy zaledwie 50 nm, co sprawia, że Mironekuton ma niezwykłe właściwości adsorpcyjne i dlatego został wybrany do przedstawionych w tej pracy badań nad adsorpcją CO_2. Mironekuton (Newstone International Corporation) składa się głównie z SiO_2 (55% wag.), Al_2O_3 (13% wag.), CaO (3,6% wag.), MgO (1,6% wag.) oraz siarki, potasu i tlenków m.in. tytanu, fosforu, kobaltu, sodu czy manganu. Do tej pory materiał ten znalazł zastosowanie w hodowli krewetek, gdyż tworzy w wodzie odpowiednie warunki do rozwoju bakterii, które wspierają wzrost roślin będących pożywieniem krewetek. Prócz tego Mironekuton stabilizuje wartość pH wody, pochłania szkodliwe substancje oraz zapachy, a także przyspiesza proces fotosyntezy [18].

Celem pracy było zwiększenie mikroporowatości Mironekutonu jako minerału o potencjalnym zastosowaniu w procesie adsorpcji CO_2.

METODYKA BADAŃ

Mironekuton utarto w moździerzu, a następnie dodano do niego wodorotlenek potasu w stosunku masowym 1 : 1 oraz 3 cm^3 wody dejonizowanej w celu homogenizacji substratów. Tak przygotowaną mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie suszono w 200°C przez 19 godzin. Po tym czasie otrzymany materiał ponownie utarto w moździerzu, umieszczono w łódce kwarcowej i poddano kalcynacji w temperaturze 800°C w atmosferze azotu (przepływ wynosił 18 dm^3/min). Po procesie kalcynacji próbka została ponownie utarta w moździerzu, a otrzymany proszek przemywano wodą dejonizowaną do stałego pH równego 6,5. Następnie próbkę traktowano roztworem kwasu chlorowodorowego (HCl, stężenie 1 mol/dm^3) przez 19 godzin, a po upływie tego czasu ponownie przemywano wodą dejonizowaną aż do uzyskania stałego pH wynoszącego 6,5.

W celu pełnej charakterystyki strukturalnej otrzymanego materiału oraz czystego minerału wyznaczono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze –196°C, izotermy adsorpcji CO_2 w temperaturze 0°C oraz 25°C pod ciśnieniem 1 bar, a także wykonano zdjęcia stosując technikę skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Powierzchnia właściwa (S_{BET}) została wyznaczona przy użyciu równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) oraz dystrybucję wielkości porów wyznaczono za pomocą modelu DFT, a całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanego pod ciśnieniem $p/p_o \approx 1$.

Pomiar adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze jego wrzenia (–196°C) oraz adsorpcji dwutlenku węgla wykonano przy użyciu aparatu Quadrasorb SI firmy Quantachrome Instruments (USA). Przed rozpoczęciem pomiaru odgazowano badane próbki przy użyciu aparatu MasterPrep. Puste celki pomiarowe (szklane, okrągłodenne) ważono, a następnie umieszczano w nich materiały za pomocą szklanych lejków. Wszelkie zanieczyszczenia, które ewentualnie zostawały na szyjce celki usuwano specjalnym wyciorem. Celki z naważonymi próbkami umieszczano w degazerze. Następnie ustawiano profil grzania, który został odpowiednio dobrany do badanych materiałów – należało ustalić możliwie najwyższą temperaturę niepowodującą zmian strukturalnych próbek poddanych analizie. Dzięki temu możliwe było usunięcie wody oraz lotnych związków zaadsorbowanych przez materiały. Próbki wygrzewano w temperaturze 250°C przez 12 godzin z narostem temperatury 1°C/min. Odgazowanie przebiegało w atmosferze azotu w warunkach obniżonego ciśnienia. MasterPrep podłączono do pompy, która umożliwiała uzyskanie podciśnienia wynoszącego poniżej 0,005 tora. Po zakończeniu odgazowania próbki ponownie ważono, a następnie umieszczano w aparacie Quadrasorb SI.

Morfologię materiałów zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SU 8200 firmy Hitachi. Na aluminiowy stolik naklejano taśmę węglową, na którą nanoszono niewielką ilość próbki, a jej nadmiar usuwano za pomocą sprężonego powietrza. Następnie próbkę umieszczano w aparacie.

WYNIKI BADAŃ

Wartości powierzchni właściwej, objętości mikroporów oraz całkowitej objętości porów Mironekutonu przed oraz po procesie aktywacji alkalicznej przedstawiono w tab. 1.

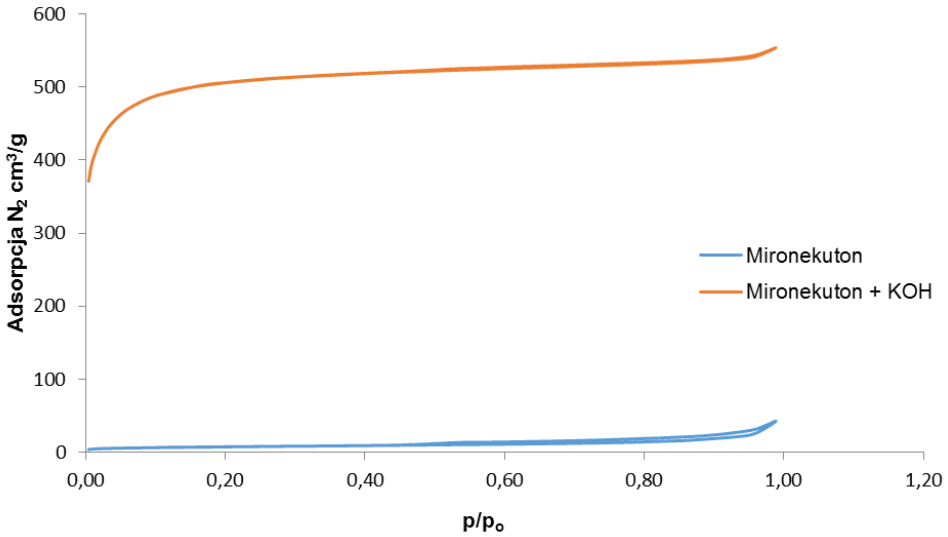
Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	MPV [cm^3/g]	TPV [cm^3/g]
Mironekuton	26	0,002	0,066
Mironekuton + KOH	1954	0,657	0,859

Wartości powierzchni właściwej, objętości mikroporów oraz całkowitej objętości porów dla Mironekutonu z dodatkiem wodorotlenku potasu uległy znacznemu podwyższeniu w porównaniu do czystego minerału. Powierzchnia właściwa minerału po zastosowaniu KOH zwiększyła

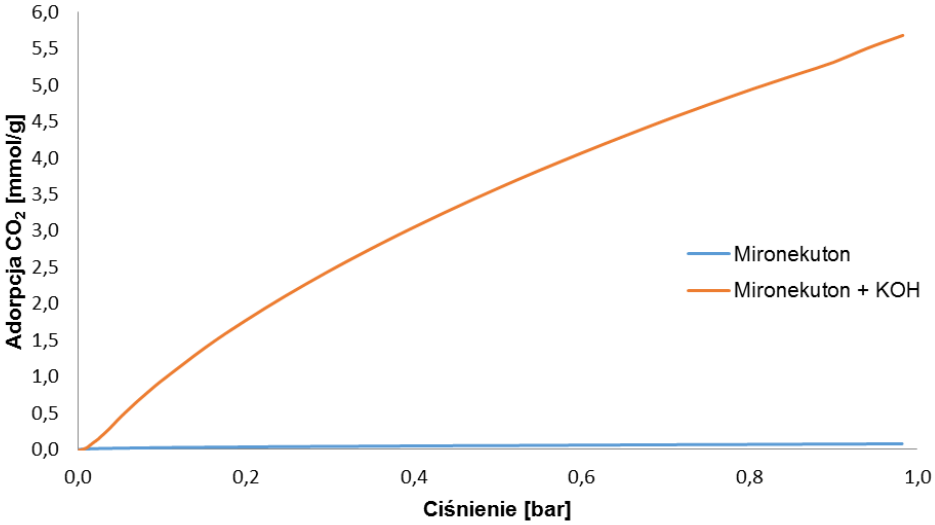
się ponad 75 razy względem powierzchni czystego Mironekutonu, objętość mikroporów zwiększyła się ponad 300 razy, a całkowita objętość porów ponad 13 razy.

Rysunek 2 przedstawia izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w temperaturze –196 °C, rysunek 3 – izotermę adsorpcji CO_2 w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 1 bar, natomiast rysunek 4 – izotermę adsorpcji CO_2 w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar.



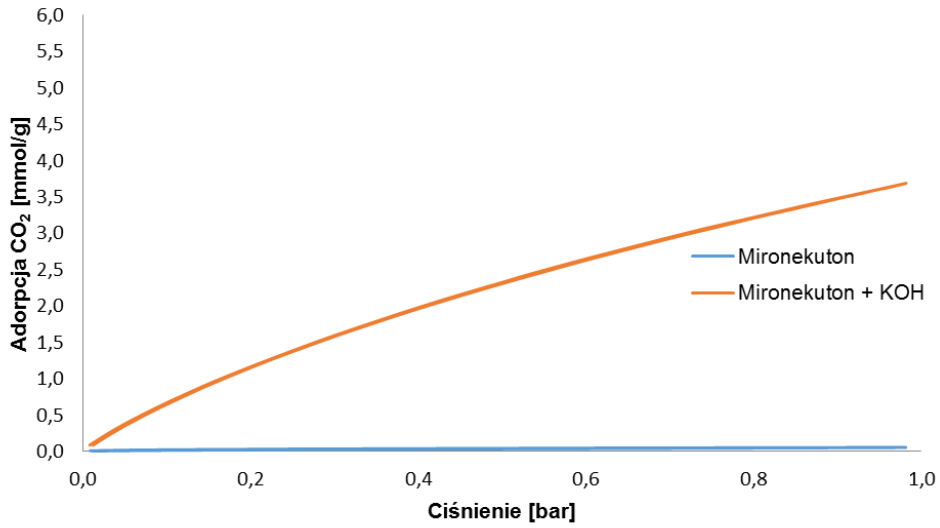
Rys. 2. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2

Kształt izotermy adsorpcji/desorpcji azotu czystego minerału reprezentuje typ III według klasyfikacji IUPAC, natomiast kształt izotermy dla minerału z dodatkiem KOH odpowiada typowi I. Typ III izoterm świadczy o tym, że adsorbent jest nieporowaty lub wysoce makroporowaty. Natomiast typ I izotermy świadczy mikroporowatości otrzymanego materiału.



Rys. 3. Izoterma adsorpcji CO_2 w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 1 bar

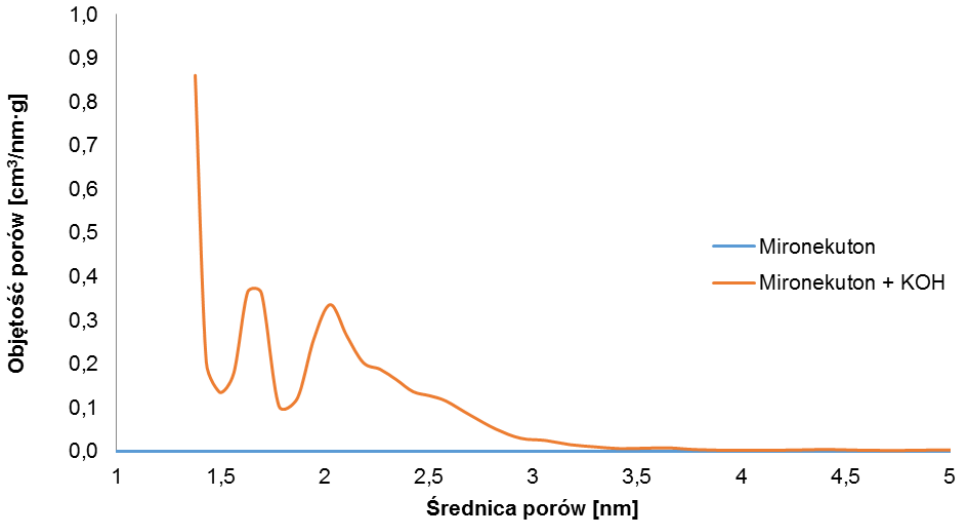
W przypadku czystego minerału adsorpcja CO_2 w temperaturze 0°C, pod ciśnieniem 1 bar wyniosła 0,0798 mmol/g, natomiast adsorpcja otrzymanego materiału wyniosła 5,6824 mmol/g, co stanowi ponad 70 razy lepszy wynik od czystego Mironekutonu.



Rys. 4. Izoterma adsorpcji CO_2 w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar

W przypadku czystego Mironekutonu adsorpcja CO_2 w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem 1 bar wyniosła 0,0566 mmol/g, natomiast adsorpcja otrzymanego minerału aktywowanego alkalicznie wyniosła 3,6892 mmol/g, co również jest ponad 70 razy lepszą wartością od uzyskanej dla czystego minerału.

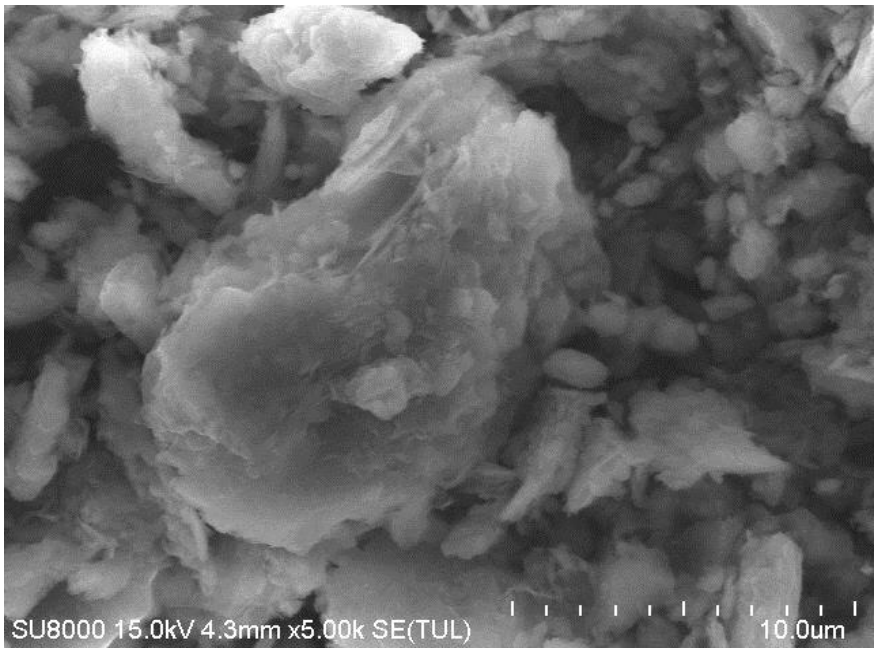
Rysunek 5 przedstawia rozkład objętości porów dla czystego minerału oraz aktywowanego wodorotlenkiem potasu.



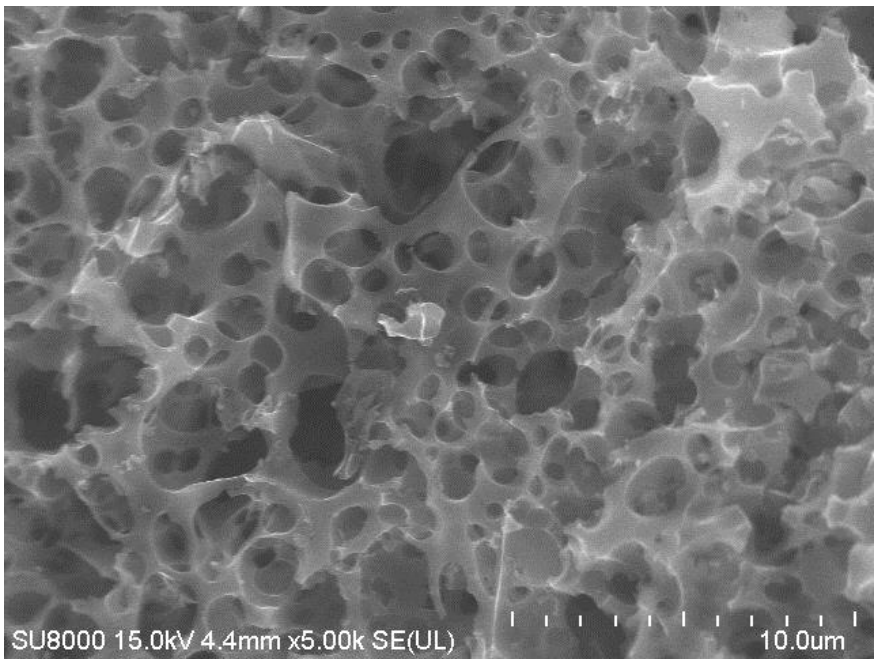
Rys. 5. Rozkład objętości porów dla badanych materiałów

Na wykresie wyraźnie widać, iż w czystym Mironekuton nie występują pory o średnicy do 5 nm, natomiast w minerale z dodatkiem zasady w większości występują mikropory (średnica poniżej 2 nm) oraz niewielkie mezopory (średnica poniżej 3 nm).

Na rysunku 6 zostało przedstawione zdjęcie SEM czystego Mironekutonu, natomiast na rysunku 7 minerału z dodatkiem KOH.



Rys. 6. Zdjęcie SEM Mironekutonu



Rys. 7. Zdjęcie SEM Mironekutonu z dodatkiem KOH

Na zdjęciu (rys. 6) z elektronowego mikroskopu elektronowego widać, iż czysty Mironekuton nie jest materiałem porowatym. Natomiast na powierzchni otrzymanego materiału (rys. 7.) widoczne są liczne makropory, które powstały w wyniku traktowania wodorotlenkiem potasu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zarówno powierzchnia właściwa, jak i całkowita objętość porów oraz objętość mikroporów minerału traktowanego wodorotlenkiem potasu wykazały o wiele wyższe wartości niż te, uzyskane dla czystego Mironekutonu. Wartość powierzchni właściwej wzrosła z 26 m^2/g do 1954 m^2/g. Całkowita objętość porów wzrosła 300-krotnie (wzrost z 0,002 cm^3/g do 0,657 cm^3/g), a objętość mikroporów 13-krotnie (wzrost z 0,066 cm^3/g do 0,859 cm^3/g).

Uzyskane izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze –196 °C jednoznacznie potwierdziły, iż izoterma czystego minerału reprezentuje typ III świadczący o nieporowatości lub makroporowatości badanego materiału, natomiast izoterma Mironekutonu po traktowaniu zasadą reprezentuje typ I, który jest charakterystyczny na materiałów mikroporowatych.

Wyniki uzyskane w badaniu adsorpcji CO_2 zarówno w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 1 bar, jak i 25°C pod ciśnieniem 1 bar były 70-krotnie wyższe dla materiału z dodatkiem KOH. Adsorpcja w temperaturze 0°C wzrosła z 0,0798 mmol/g w przypadku czystego Mironekutonu do 5,6824 mmol/g dla otrzymanego materiału, a adsorpcja w temperaturze 25°C wzrosła z 0,0566 mmol/g do 3,6892 mmol/g.

Poprzez określenie rozkładu objętości porów stwierdzono, iż w czystym minerale nie występują pory o średnicy do 5 nm, natomiast w minerale z dodatkiem zasady w większości występują mikropory (średnica do 2 nm) oraz niewielkie mezopory (średnica do 3 nm).

W wyniku traktowania Mironekutonu wodorotlenkiem potasu uzyskano znaczne zwiększenie mikroporowatości minerału, co doprowadziło do otrzymania dobrego adsorbentu do procesu adsorpcji dwutlenku węgla.

LITERATURA

[1] Haman K. Naturalne i antropogeniczne przyczyny zmian klimatu. *Nauka* 1 (2008) 119–127.
[2] https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/efekt-cieplarniany (dostęp online: 04.05.2018).
[3] Wolański P., Oleszczak D. Analiza wpływu modernizacji środków transportu na emisję i zawartość dwutlenku węgla w atmosferze. *Journal of KONES Internal Combussion Engines* 11 (2004) 3–4.
[4] Kotowicz J., Janusz K. Sposoby redukcji emisji CO2 z procesów energetycznych. *Rynek Energii* 1 68 (2007) 10–18.
[5] Barchański B. A jednak węgiel to teraźniejszość i przyszłość energetyki. *Polityka Energetyczna* 13 2 (2010) 11–28.
[6] Gomuła S., Piaskowska M. Emisja dwutlenku węgla a zagrożenie efektem cieplarnianym. *Polityka Energetyczna* 12 2/2 (2009) 185–192.
[7] Pikoń K. Uciążliwość ekologiczna utylizacji biogazu na składowiskach odpadów. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 1 (2005) 55–62.
[8] Bińkowska M. Perspektywiczne technologie wykorzystywania dwutlenku węgla odzyskanego ze spalin z instalacji energetycznej. *Materiały konferencyjne z Konferencji Naukowo Technicznej Nowoczesna Energetyka Europy Środkowo-Wschodniej* 2015, 19–28.10.2015.
[9] European Council 24 October 2014, Conclusions (EUCO 169/14).
[10] Malko J. Techniczne metody ograniczania emisji dwutlenku węgla. *Energetyka* 2 (2008) 107–114.
[11] Boden T.A., Marland G., Andres R.J. 2016. *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO_2 Emissions*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. doi 10.3334/CDIAC/00001_V2016.
[12] Stańczyk K., Bieniecki M. Możliwości redukcji emisji CO_2 i jej wpływ na efektywność i koszty wytwarzania energii z węgla. *Górnictwo i Nafta* 31 2 (2007) 575–586.
[13] Choma J., Stachurska K., Dziura A., Jaroniec M. Opis adsorpcji dwutlenku węgla w różnych temperaturach na mikroporowatych węglach aktywnych. *Ochrona Środowiska* 38 1 (2016) 3–8.
[14] Heller R., Zoback M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources* 8 (2014) 14–24.

[15] Lutyński M., Waszczuk P., Słomski P., Szczepański J. CO_2 sorption of Pomeranian gas Bering shales – the effect of Clay minerals. *Energy Procedia* 125 (2017) 457–466.
[16] Lutyński M., Sakiewicz P., Gonzalez M.A.G. Halloysite as Mineral Adsorbent of CO_2 – Kinetics and Adsorption Capacity, *Inżynieria Mineralna* 33 (1) (2014) 111–117.
[17] Quiroz-Estrada K., Hernández-Espinosa M.A., Rojas F., Portillo R., Rubio E., López L. N_2 and CO_2 Adsorption by Soils with High Kaolinite Content from San Juan Amecac, Puebla, México. *Minerals* 6 73 (2016) 1–12.
[18] http://www.newstone-intl.com/mironekutonreg.html (dostęp online: 04.06.2018).

Kacper SZYMAŃSKI, Paulina SIENKIEWICZ, Piotr ZADROŻNY, Sylwia MOZIA

WPŁYW ZAWARTOŚCI SREBRA W NANORURKACH TYTANIANOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, TRANSPORTOWE ORAZ ANTYBAKTERYJNE MEMBRAN Z POLIETEROSULFONU

THE EFFECT OF SILVER CONTENT IN TITANATE NANOTUBES ON PHYSICO-CHEMICAL, TRANSPORT AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF POLYETHERSULFONE MEMBRANES

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

Streszczenie. Przedstawiono badania wpływu zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych (Ag/TNT) na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran z polieterosulfonu (PES, 15%mas) z dodatkiem poliwinylopirolidonu (PVP, 10 kDa, 1%mas) jako czynnika porotwórczego. Membrany wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry), przy wilgotności powietrza 20±3%. Jako rozpuszczalnik polimeru zastosowano *N,N*-dimetyloformamid (DMF). Zawartość nanomateriału hybrydowego wynosiła w przypadku wszystkich membran 1%mas w stosunku do PES. W celu wytworzenia Ag/TNT nanorurki tytanianowe (TNT) otrzymane metodą hydrotermalną poddano procesowi fotodepozycji z zastosowaniem promieniowania UVC oraz $AgNO_3$ jako prekursora Ag. Zawartość Ag w Ag/TNT mieściła się w zakresie 2,83-23,21%mas. Stwierdzono, że ilość Ag w nanomateriale wpływała na właściwości transportowe i antybakteryjne membran. Wraz ze wzrostem zawartości Ag wzrastał maksymalny strumień permeatu (J_{max}) zmierzony podczas ultrafiltracji czystej wody. W przypadku membrany z dodatkiem TNT modyfikowanych srebrem w ilości 23,21%mas strumień J_{max} przy ciśnieniu transmembranowym równym 3 bar osiągnął wartość 622 dm^3/m^2h. Obecność Ag/TNT przyczyniła się do obniżenia kąta zwilżania membran, nie zaobserwowano natomiast istotnego wpływu modyfikacji na porowatość. Rozproszenie Ag/TNT w przekroju i na powierzchni membran określono na podstawie pomiarów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Badania właściwości antybakteryjnych membran wobec *Escherichia coli* wykazały obniżenie liczebności bakterii o ponad 99,9% przy zawartości Ag w Ag/TNT wynoszącej co najmniej 4,72%mas.

Słowa kluczowe: membrana, polieterosulfon, nanocząstki srebra, nanorurki tytanianowe
Keywords: membrane, polyethersulfone, silver nanoparticles, titanate nanotubes

WPROWADZENIE

Ciśnieniowe procesy membranowe ze względu na zalety, takie jak niskie zużycie energii i chemikaliów, automatyzacja i modułowość instalacji oraz wysoka i stabilna jakość permeatu, są atrakcyjną metodą oczyszczania wody i ścieków. Technikom tym, w szczególności mikro- i

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

ultrafiltracji, towarzyszy jednak niekorzystne zjawisko blokowania membran (*fouling*), powodujące spadek wydajności w czasie. *Fouling* wynika z osadzania się obecnych w nadawie substancji rozpuszczonych lub zawieszonych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, w porach lub na powierzchni membran. Szczególnym rodzajem blokowania jest *biofouling*, powodowany przez mikroorganizmy tworzące biofilm na powierzchni membrany. Ze względu na zdolność mikroorganizmów do szybkiego namnażania jest to jeden z najpoważniejszych problemów towarzyszących procesom membranowym stosowanym w oczyszczaniu wody i ścieków. Często *(bio)fouling* ma charakter nieodwracalny, dlatego poszukiwane są skuteczne rozwiązania umożliwiające ograniczenie tego zjawiska. W ostatnich latach, w związku z dynamicznym rozwojem nanotechnologii, uwaga badaczy została zwrócona w kierunku zastosowania nanocząstek w modyfikacji membran w celu zwiększenia ich odporności na *(bio)fouling*. W literaturze przedmiotu opisano wykorzystanie w tym kontekście nanocząstek SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, nanorurek haloizytowych, nanomateriałów węglowych, grafenu, fulerenów oraz nanocząstek metali takich jak Cu, Au, Pd, oraz Ag [1–4].

Wprowadzenie w strukturę membrany nanocząstek srebra, wykazujących właściwości antybakteryjne, jest jednym ze sposobów umożliwiających ograniczenie rozwoju biofilmu na jej powierzchni. Pomimo, że mechanizm działania nanocząstek Ag nie jest do końca poznany, przyjmuje się, że uwalniają one jony Ag^+, które przyciągane są do powierzchni bakterii na drodze oddziaływań elektrostatycznych, a następnie wnikają do komórki bakteryjnej. Wewnątrz komórki jony Ag^+ oddziałują z grupami tiolowymi (–SH) białek, co prowadzi do śmierci komórki bakteryjnej [5, 6]. Srebro może być wprowadzone w strukturę membrany samodzielnie [7], bądź w postaci osadzonej na nośniku, takim jak nanorurki węglowe i haloizytowe, zeolity czy tlenek krzemu [8–12].

Jako nośniki nanocząstek Ag mogą być również wykorzystane nanorurki TiO_2 lub nanorurki tytanianowe (TNT) [13]. Stosuje się różne metody modyfikacji TNT srebrem, m.in. fotodepozycję [14] i wymianę jonową [15]. W literaturze przedmiotu brak jest jednak informacji na temat modyfikacji membran hybrydowymi nanocząstkami Ag/TNT. Znaleźć natomiast można doniesienia wskazujące na pozytywny wpływ nanorurek tytanianowych na właściwości membran takie jak przepuszczalność wody i hydrofilowość. Padaki i in. [17] korzystny wpływ TNT na właściwości membran polimerowych przypisali dużej ilości grup hydroksylowych obecnych na powierzchni nanorurek, co przyczynia się do poprawy właściwości hydrofilowych membran. Alsohaimiet i in. [18] badali wpływ TNT funkcjonalizowanych kwasem sulfonowym na właściwości membran ultrafiltracyjnych z polisulfonu i wykazali, że modyfikowana membrana charakteryzowała się poprawionymi właściwościami bakteriostatycznymi i separacyjnymi.

Celem badań było określenie wpływu zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych (Ag/TNT) na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran z polieterosulfonu. Membrany wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) z zastosowaniem poliwinylopirolidonu jako czynnika porotwórczego i *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

Do wytwarzania membran zastosowano polieterosulfon (PES; BASF, Niemcy), poliwinylopirolidon (PVP) o masie cząsteczkowej 10 kDa (Sigma-Aldrich) oraz *N,N*-dimetyloformamid (DMF; Avantor Performance Materials Polska S.A.). Nanorurki tytanianowe otrzymano z TiO_2 w postaci anatazu (Sigma-Aldrich). Ponadto wykorzystano $(NH_4)_2SO_4$, $AgNO_3$, NaOH, HCl (35–38%mas) oraz H_2SO_4 (96%mas) dostarczone przez Avantor Performance Materials Polska S.A.

W testach mikrobiologicznych użyto płytek z podłożem agarowym PCA (Plate Count Agar; BIOCORP, Polska) oraz roztworu NaCl o stężeniu 8,5 g/dm^3 (Chempur, Polska). Jako mikroorganizmy modelowe zastosowano bakterie Gram-ujemne *Escherichia coli* (szczep K12, ATCC 29425, USA) w postaci zawiesiny o gęstości optycznej 0,5 w skali McFarlanda (standardy McFarland, bioMérieux, Francja).

We wszystkich eksperymentach stosowano czystą wodę (typ 2, przewodność 0,066 μS/cm; Elix 3, Millipore), o ile nie podano inaczej.

Przygotowanie nanorurek tytanianowych (TNT)

Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą hydrotermalną z TiO_2 w postaci anatazu. W pierwszej kolejności do naczynia teflonowego wprowadzono 2 g TiO_2 oraz 60 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 10 mol/dm^3. Tak przygotowaną zawiesinę poddano sonikacji przez 1 h w myjce ultradźwiękowej. Naczynie z zawiesiną umieszczono w autoklawie ze stali nierdzewnej, a następnie wygrzewano w temperaturze 140°C przez 24 h. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, mieszaninę przemywano 2 dm^3 0,1 mol/dm^3 HCl, a następnie wodą dejonizowaną, do czasu aż przewodność filtratu osiągnęła ~ 1μS/cm. Otrzymany biały produkt suszono w temperaturze 80°C przez 12 h, po czym roztarto w moździerzu agatowym.

Przygotowanie nanorurek tytanianowych modyfikowanych srebrem (Ag/TNT)

W celu otrzymania Ag/TNT na wytworzonych nanorurkach tytanianowych osadzano nanocząstki srebra metodą fotodepozycji. W pierwszej kolejności do 100 cm^3 roztworu $AgNO_3$ o stężeniu, odpowiednio, 2,5 (Ag/TNT/2,5); 5 (Ag/TNT/5); 50 (Ag/TNT/50) oraz 100 mmol/dm^3 (Ag/TNT/100) dodano 1 g TNT. Następnie zawiesinę umieszczono w szklanym reaktorze i mieszano z prędkością 250 obr/min w temperaturze pokojowej przez 2 h, jednocześnie naświetlając niskociśnieniową lampą rtęciową (TNN 15/32, Heraeus Noblelight GmbH, 15 W, λ_{max} = 254 nm). Otrzymaną zawiesinę odwirowano, a pozostały osad przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną w celu pozbycia się nadmiaru jonów Ag^+. Odmyty produkt suszono w temperaturze 80°C przez 12 h, po czym roztarto w moździerzu agatowym.

Przygotowanie roztworu błonotwórczego i membran

Membrany wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry), przy wilgotności powietrza 20 ±3%, stosując polieterosulfon (PES) jako polimer, *N,N*-dimetyloformamid (DMF) jako roz-

puszczalnik oraz poliwinylopirolidon (PVP) jako czynnik porotwórczy. Kąpiel żelującą stanowiła woda o przewodności 0,066 μS/cm i temperaturze 20 ±1°C. Do modyfikacji membran użyto TNT oraz Ag/TNT o różnej zawartości Ag (tabela 1).

Tabela 1. Zestawienie wytworzonych membran oraz użytych nanomateriałów

Nazwa membrany	Stężenie $AgNO_3$ [mmol/dm^3]	Zawartość Ag w Ag/TNT [% mas]
M-TNT	0	0
M-Ag/TNT/2,5	2,5	2,83
M-Ag/TNT/5	5	4,72
M-Ag/TNT/50	50	11,44
M-Ag/TNT/100	100	23,21

Membrany modyfikowane nanorurkami TNT oraz Ag/TNT przygotowano z roztworu błonotwórczego zawierającego 15% mas PES, 1% mas PVP i 84% mas DMF z dodatkiem nanomateriału w ilości 1% mas w stosunku do polimeru. W pierwszym etapie przygotowano zawiesinę nanocząstek w DMF (10 cm^3) stosując sonikację przez 30 min z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego (Vibra-cell VCX-130, Sonics, USA, moc wyjściowa 130 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 80%) wyposażonego w sondę ultradźwiękową (6 mm). Następnie otrzymaną zawiesinę wprowadzono do wcześniej przygotowanego roztworu PES i PVP w 40 cm^3 DMF i poddawano działaniu ultradźwięków na myjce ultradźwiękowej (Sonic-6D, Polsonic, Polska, moc wyjściowa 320 W, częstotliwość 40 kHz) w temperaturze 20–25°C przez 15 min, a następnie mieszano (200 obr/min) w temperaturze 55–60°C przez 15 min. Oba etapy (sonikację oraz mieszanie) prowadzono naprzemiennie przez 2 h. Gotowy roztwór błonotwórczy pozostawiono do odgazowania, a następnie rozprowadzono w postaci filmu na szklanej płycie z wykorzystaniem automatycznego aplikatora (Elcometer 4340, Elcometer Ltd., UK) z regulowaną szczeliną (0,1 mm). Płytę z filmem zanurzono następnie w kąpieli żelującej w celu uformowania struktury membrany.

Charakterystyka TNT oraz Ag/TNT

Morfologię TNT i TNT modyfikowanych Ag analizowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) FEI Tecnai F20. Próbki przygotowano przez sonikację nanomateriału w etanolu i osadzenie kropli zawiesiny na miedzianej siateczce z filmem węglowym (300 mesh).

Stężenie Ag w nanocząstkach hybrydowych określono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES) przy użyciu spektrometru Optima 5300DV (Perkin Elmer, USA). Przed analizą próbki Ag/TNT rozpuszczono w gorącym roztworze $(NH_4)_2SO_4$ w stężonym H_2SO_4. Po ochłodzeniu roztwór rozcieńczono wodą.

Charakterystyka membran

Porowatość membran określono metodą grawimetryczną i obliczono na podstawie równania:

$$P = \frac{(M_m - M_s)/\rho_w}{(M_m - M_s)/\rho_w + M_s/\rho_p} \times 100\%$$

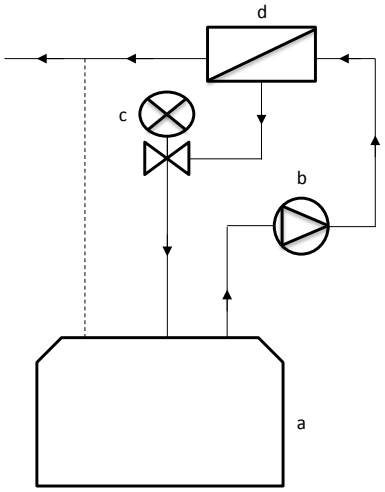
gdzie: M_m i M_s oznaczają, odpowiednio, membranę mokrą i suchą, natomiast ρ_w oraz ρ_p – gęstość wody (0,9982 g/cm^3) oraz polimeru (1,37 g/cm^3).
Podane wartości porowatości są średnią z trzech pomiarów.

Kąty zwilżania otrzymanych membran zbadano za pomocą goniometru (ramé-hart instruments co., USA). Badanie polegało na naniesieniu kropli wody o objętości 10 µl na powierzchnię próbki i odczytaniu wartości kątów zwilżania. Przedstawione wyniki są wartością średnią z co najmniej 9 powtórzeń.

Topografię powierzchni membran modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi (M-TNT) oraz nanorurkami zawierającymi srebro (M-Ag/TNT) analizowano metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) z użyciem mikroskopu NanoScope V Multimode 8 (Bruker Corp.) wyposażonego w sondę z azotku krzemu (ScanAsyst – Air). Zdjęcia wykonano w trybie ScanAsyst. Powierzchnia skanowania wynosiła 10 µm × 10 µm.

Zdjęcia przekroju poprzecznego membran wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU8020 Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope (UHR FE-SEM). Przed analizą próbki membran odwadniano w serii roztworów etanolu o stężeniach 0, 20, 40, 60, 80 i 96% obj., a następnie łamano w ciekłym azocie. Następnie próbki umieszczano na stoliku za pomocą taśmy węglowej, po czym napylano warstwą chromu (Q150T ES, Quorum Technologies Ltd.). Wykorzystano dwa tryby analizy SEM: SE (elektrony wtórne) oraz BSE (elektrony wstecznie rozproszone). Napięcie przyspieszające dla trybu SE wynosiło 5 kV, a dla trybu BSE 15 kV.

Właściwości transportowe i separacyjne membran badano wykorzystując instalację do ultrafiltracji przedstawioną na rys. 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do ultrafiltracji: a – zbiornik nadawy, b – pompa tłokowa, c – zawór iglicowy z manometrem, d – moduł membranowy ze stali nierdzewnej

Instalacja składała się z modułu membranowego ze stali nierdzewnej, zaworu iglicowego, manometru oraz pompy tłokowej z tłumikiem ciśnienia. Powierzchnia robocza membrany wynosiła 0,0025 m^2. Maksymalny strumień permeatu mierzono przy ciśnieniu transmembranowym ΔP = 1, 2 i 3 bar oraz prędkości przepływu nadawy równej 0,5 m/s. Temperatura nadawy

wynosiła 20 ±1°C. Strumień permeatu określono na podstawie pomiaru objętości cieczy przepływającej przez membranę w określonym przedziale czasu. Podane wyniki są średnią z co najmniej dwóch pomiarów.

Badanie właściwości antybakteryjnych membran

Przygotowanie pożywek

Podłoże mikrobiologiczne PCA zostało przygotowane zgodnie z instrukcją podaną przez producenta. Następnie sterylne szalki Petriego napełniono przygotowanym roztworem PCA i pozostawiono do zastygnięcia. Po tym czasie płytki sterylizowano z użyciem promieniowania UVC przez 20 minut i suszono przez 3 dni w temperaturze 30°C.

Określanie liczby bakterii

Do określenia liczby bakterii *Eschericha coli* wykorzystano metodę rozcieńczeń dziesiętnych w roztworze NaCl. Następnie wykonano posiew mikrobiologiczny nanosząc 0,3 cm^3 zawiesiny bakterii na szalki Petriego zawierające podłoże PCA i rozprowadzono za pomocą głaszczki. Dla każdego rozcieńczenia wykonano trzy powtórzenia. Płytki umieszczono w cieplarce w temperaturze 37°C na 24 h. Po tym czasie zliczono kolonie widoczne na płytkach z wykorzystaniem licznika bakterii (LKB 2002, POL-EKO, Polska). Otrzymane dane przeliczono na jtk/cm^3 (jednostki tworzące kolonie/cm^3) wg następującego wzoru:

$$\mathrm{jtk/cm^3} = \frac{\mathrm{a} \times \mathrm{b}}{\mathrm{v}}$$

gdzie: *a* – liczba kolonii bakterii widocznych na płytce Petriego, *b* – całkowity współczynnik rozcieńczenia, *v* – objętość zawiesiny bakterii umieszczona na płytce z agarem (0,3 cm^3).

Badanie aktywności antybakteryjnej membran

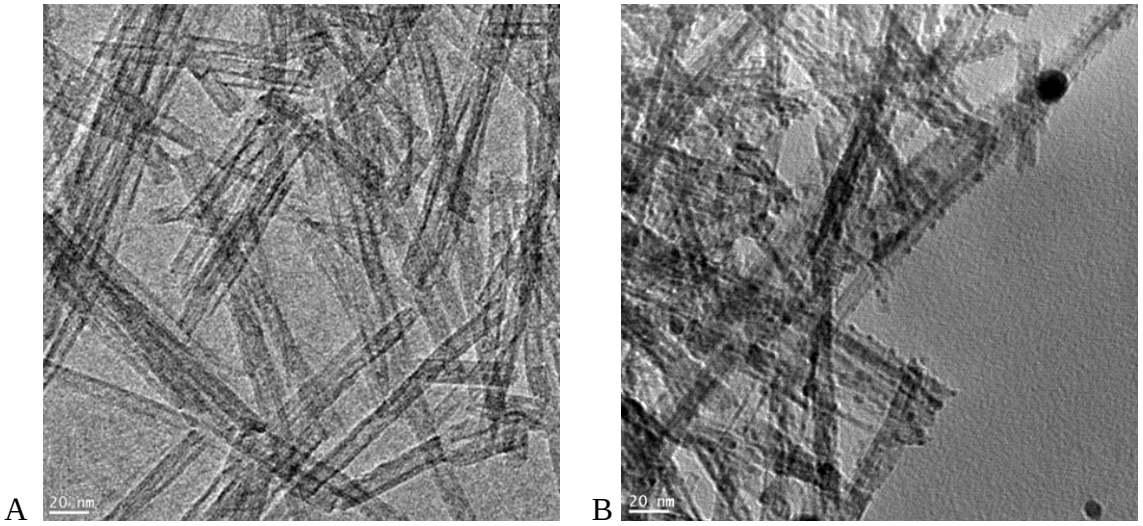
Próbkę membrany (12,5 cm × 4,5 cm) odwodniono wg procedury przedstawionej wcześniej i wysuszono na powietrzu. Następnie próbkę umieszczono w szklanej butelce zawierającej 100 cm^3 zawiesiny bakterii w roztworze NaCl (gęstość optyczna 0,5 według skali McFarlanda). Do butelki wprowadzono elipsoidalne mieszadełko (średnica 12 mm, długość 25 mm). Butelkę szczelnie zamknięto i umieszczono na mieszadle magnetycznym (250 obr/min) w temperaturze 37°C na 40 h. Po inkubacji pobrano z każdej butelki 3 próbki i określono liczbę kolonii wykorzystując metodę rozcieńczeń dziesiętnych opisaną powyżej. Próbę ślepą przygotowywano w tych samych warunkach, z tym że bez umieszczania membrany wewnątrz butelki.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Charakterystyka TNT i Ag/TNT

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia TEM nanorurek tytanianowych oraz materiału hybrydowego Ag/TNT/100. Niemodyfikowane TNT charakteryzowały się wielościenną i otwartą nanostrukturą. Długość TNT mieściła się w zakresie 50–200 nm, a średnica wewnętrzna w przedziale 6–8 nm. Rysunek 2B przedstawia nanorurki tytanianowe z osadzonymi nanocząstkami

Ag, otrzymanymi z zastosowaniem roztworu $AgNO_3$ o najwyższym stężeniu (100 mmol/dm^3). Większość nanocząstek srebra miała średnicę w zakresie od 2 do 5 nm, jednakże zaobserwowano również pojedyncze nanocząstki o średnicy około 12–15 nm.



Rys. 2. Zdjęcia TEM nanorurek: A – niemodyfikowanych, B – modyfikowanych nanocząstkami Ag: Ag/TNT/100.

Zawartość Ag w Ag/TNT wzrastała wraz ze wzrostem stężenia $AgNO_3$ i mieściła się w zakresie 2,83–23,21% mas (tab. 1).

Charakterystyka membran

W tab. 2 przedstawiono właściwości fizykochemiczne badanych membran. Nie zaobserwowano wpływu rodzaju nanomateriału na porowatość, która w przypadku wszystkich membran wynosiła ok. 80%. Obecność Ag w nanomateriale miała natomiast wpływ na wartości kąta zwilżania. W przypadku membrany M-TNT kąt zwilżania wynosił 50°, natomiast w przypadku membran modyfikowanych Ag/TNT był nieznacznie niższy i mieścił się w zakresie 44–49°.

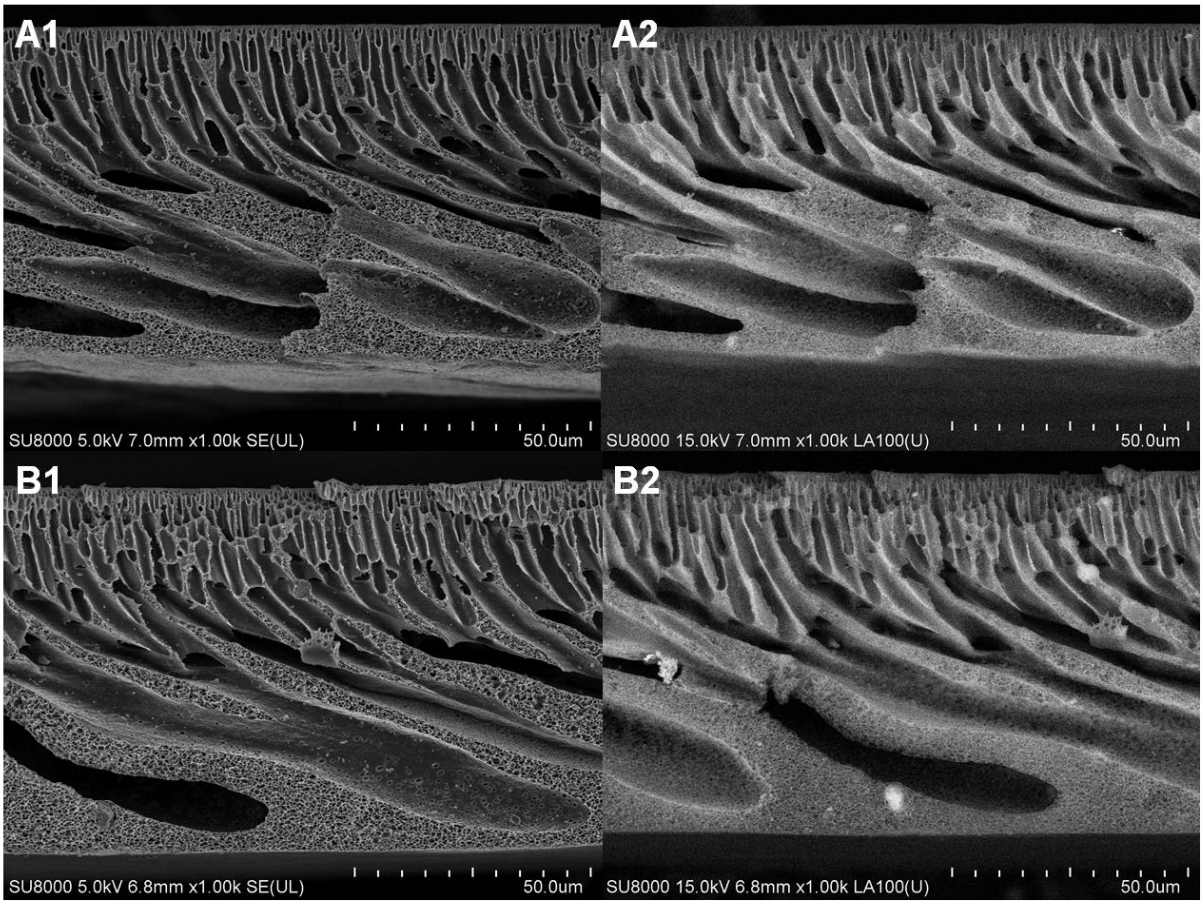
Tabela 2. Właściwości otrzymanych membran

Parametr		Rodzaj membrany				
		M-TNT	M-Ag/TNT/2,5	M-Ag/TNT/5	M-Ag/TNT/50	M-Ag/TNT/100
Maksymalny strumień permeatu [dm^3/m^{2}h]	3 bar	495	485	493	574	622
	2 bar	332	324	317	388	421
	1 bar	196	173	180	236	236
Kąt zwilżania [°]		50	49	45	44	46
Porowatość [%]		80	80	79	80	80

Analiza zdjęć SEM przekroju membrany zawierającej niemodyfikowane TNT (rys. 3 A1) oraz membrany z dodatkiem Ag/TNT/100 (rys. 3 B1) nie wykazała wpływu obecności srebra

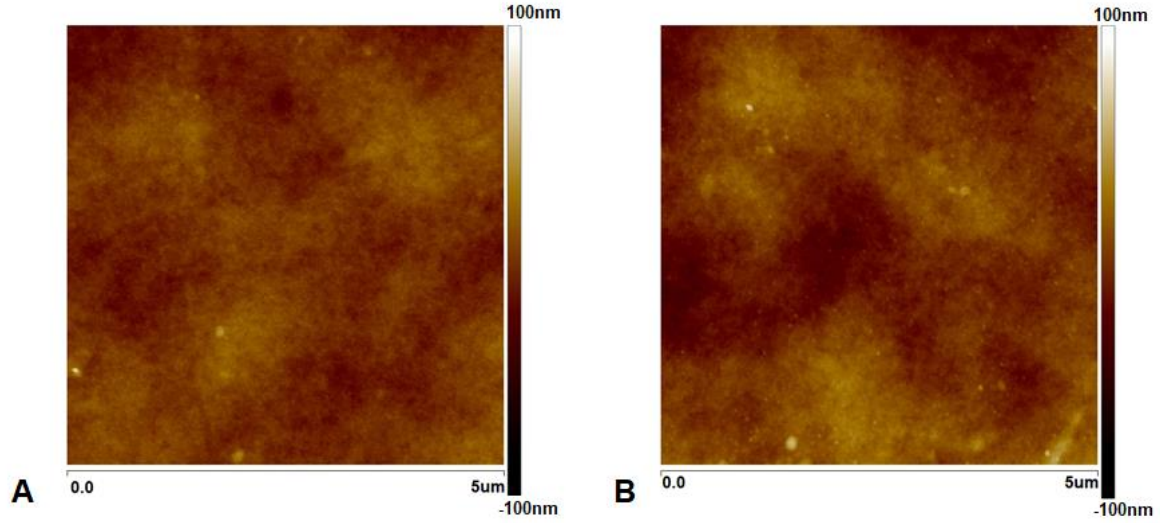
na strukturę otrzymanych membran. W obu przypadkach w dolnej warstwie membrany widoczne są pochylone, palczaste pory o dużych średnicach, zwężające się ku górze. Pory z dolnej warstwy membrany w połowie wysokości przekroju przechodzą w wydłużone pory prostopadłe do krawędzi membrany.

Na zdjęciach wykonanych w trybie BSE (rys. 3 A2 i B2) można zaobserwować jaśniejsze punkty odpowiadające nanocząstkom obecnym w strukturze membran. W przypadku obu membran widoczne jest równomierne rozproszenie nanomateriału w całym przekroju.



Rys. 3. Zdjęcia SEM-SE (lewa kolumna) oraz SEM-BSE (prawa kolumna) membran M-TNT (A1, A2) i M-Ag/TNT/100 (B1, B2)

Na podstawie analizy obrazów AFM (rys. 4) stwierdzono, że nie ma znaczących różnic w topografii powierzchni membrany M-TNT oraz membrany z najwyższą zawartością Ag (M-Ag/TNT/100). Na obu zdjęciach (rys. 4 A i B) widoczne są jaśniejsze punkty, które mogą świadczyć o obecności nanorurek w warstwie separacyjnej membran. Brak różnic w topografii można wyjaśnić w kontekście jednakowego stężenia nanocząstek (1% mas w stosunku do polimeru) w obu membranach. Uzyskane wyniki wskazują, że zawartość srebra w nanomateriale nie miała wpływu na jego rozproszenie na powierzchni membran.



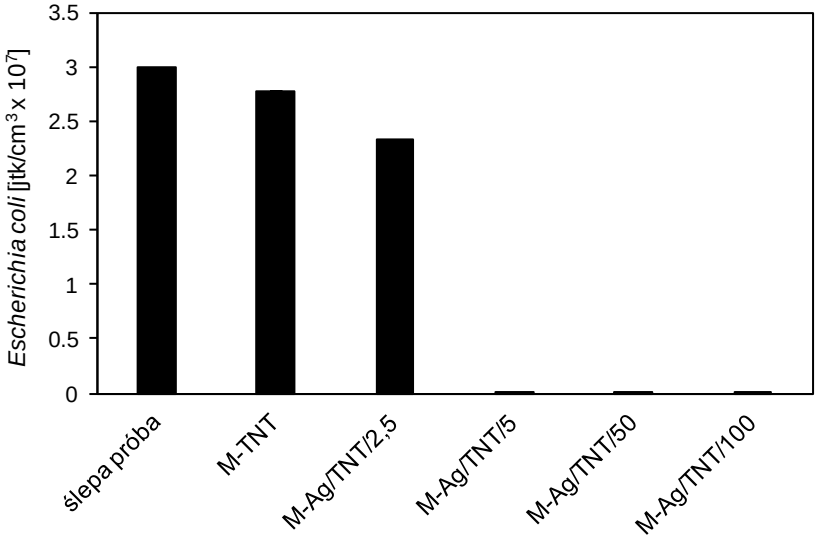
Rys. 4. Zdjęcia AFM powierzchni membrany M-TNT (A) oraz M-Ag/TNT/100 (B)

Właściwości transportowe membran określono mierząc maksymalny strumień permeatu (J_{max}) przy ciśnieniach transmembranowych ΔP = 1, 2 i 3 bar. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy strumieniami wyznaczonymi dla membran zawierających niemodyfikowane nanorurki oraz TNT z najniższą zawartością Ag (tab. 2). Natomiast zwiększenie stężenia Ag w nanokompozycie do 11,44% mas (M-Ag/TNT/50) oraz 23,21% mas (M-Ag/TNT/100) skutkowało poprawą J_{max} w stosunku do membrany zawierającej niemodyfikowane TNT o około 16% i 26% (ΔP = 3 bar), ok. 17% i 27% (ΔP = 2 bar) oraz o około 20% (ΔP = 1 bar). Dane literaturowe dotyczące wpływu dodatku nanocząstek Ag na właściwości fizykochemiczne oraz transportowe membran są niespójne. Część dostępnych źródeł podaje, że nanocząstki srebra wpływają na pogorszenie przepuszczalności membran wraz ze wzrostem stężenia Ag [19]. Autorzy pogorszenie właściwości transportowych tłumaczą blokowaniem porów membrany przez nanocząstki Ag. Znane są również doniesienia dotyczące modyfikacji roztworu błonotwórczego nanomateriałami hybrydowymi zawierającymi srebro, np. nanorurkami haloizytowymi z dodatkiem Ag [20] lub kompozytami Ag/fosforan cyrkonu sodu [21], które spowodowały wzrost J_{max}. Zaobserwowano ponadto, że zwiększenie stężenia Ag w nanokompozycie skutkowało poprawą właściwości transportowych [20, 21]. Pomimo niespójności dotyczącej wpływu nanocząstek Ag na przepuszczalność, badacze są zgodni co do wpływu tego dodatku na poprawę hydrofilowości membran. Biorąc pod uwagę powyższe, zmiany wartości maksymalnych strumieni permeatu, przedstawione w tab. 2, można przypisać różnicom w stężeniu Ag w nanokompozytach.

Ocena właściwości antybakteryjnych membran

Dane przedstawione na rys. 5 obrazują wpływ zawartości srebra w nanomateriale na właściwości antybakteryjne membran z PES. Najniższą efektywność zahamowania wzrostu bakterii *E. coli* zaobserwowano w obecności membrany M-TNT. W tym przypadku ilość bakterii wyrażona jako jtk/cm^3 została obniżona o 7% w porównaniu do próby kontrolnej. Natomiast

już niewielki dodatek Ag (M-Ag/TNT/2,5) spowodował znaczną poprawę właściwości antybakteryjnych membrany. Dalsze zwiększanie stężenia Ag w nanokompozycie przyczyniło się do niemal całkowitego zahamowania wzrostu bakterii *E. coli* w zawiesinie modelowej.



Rys. 5. Właściwości antybakteryjne membran. Wpływ zawartości Ag w Ag/TNT na przeżywalność bakterii *Escherichia coli*

Mechanizm antybakteryjnego działania srebra nie został jeszcze dostatecznie poznany, jednak wiadomo, że oddziaływania między mikroorganizmami a tym czynnikiem zależą od szczepu bakterii oraz formy, w jakiej występuje Ag. W przypadku kompozytu Ag/TNT można rozpatrywać dwa mechanizmy inhibicji wzrostu bakterii. Po pierwsze, można przypuszczać, że może dochodzić do mechanicznego uszkadzania ścian komórkowych przez TNT znajdujące się na powierzchni membrany. Podobny mechanizm zaproponowano w przypadku nanorurek węglowych [22]. Dodatkowo obecność nanocząstek Ag na powierzchni TNT wzmacnia efekt zahamowania wzrostu bakterii *E. coli* poprzez uwalnianie jonów Ag^+. Jony srebra po wniknięciu do wnętrza komórki łączą się z grupami –SH białek bakteryjnych powodując ich uszkodzenie, co w efekcie prowadzi do śmierci bakterii [23].

WNIOSKI

Zaobserwowano pozytywny wpływ wzrostu zawartości Ag w nanokompozytowych cząstkach Ag/TNT na poprawę hydrofilowości membran. Znalazło to odzwierciedlenie w wyższych strumieniach permeatu obserwowanych podczas ultrafiltracji wody przez membrany M-Ag/TNT/50 oraz M-Ag/TNT/100 w porównaniu z membranami zawierającymi niskie stężenie Ag. Aktywność antybakteryjna membran z PES wzrastała wraz z ilością Ag w nanokompozycie. W przypadku membran M-Ag/TNT/5, M-Ag/TNT/50 oraz M-Ag/TNT/100 zaobserwowano niemal całkowite zahamowanie wzrostu bakterii.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

[1] Richards H.L., Baker P.G.L., Iwuoha E. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: A critical review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol*. 2 (2012) 183–193.
[2] Sawada I., Fachrul R., Ito T., Ohmukai Y., Maruyama T., Matsuyama H. Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *J. Membrane Sci*. 387–388 (2012) 1–6.
[3] Marinov I., Ivanov Y., Gabrovska K., Godjevargova T. Amperometric acetylthiocholine sensor based on acetylcholinesterase immobilized on nanostructured polymer membrane containing gold nanoparticles. *J. Mol. Catal. B: Enzym*. 62 (2010) 66–74.
[4] Richards H.L., Baker P.G.L., Iwuoha E. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: A critical review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol*. 2 (2012) 183–193.
[5] Zhu J., Hou J., Zhang Y., Tian M., He T., Liu J., Chen V. Polymeric antimicrobial membranes enabled by nanomaterials for water treatment. *J. Membrane Sci*. 550 (2018) 173–197.
[6] Wei L., Wang H., Wang Z., Yu M., Chen S. Preparation and long-term antibacterial activity of TiO_2 nanotubes loaded with Ag nanoparticles and Ag ions. *RSC Adv*. 5 (2015) 74347–74352.
[7] Ben-Sasson M., Lu X., Bar-Zeev E.R., Zodrowa K.S., Nejati S., Qi G.P., Giannelis E., Elimelech M. In situ formation of silver nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membranes for biofouling mitigation. *Water Res*. 62 (2014) 260–270.
[8] Al Aani S., Gomez V., Wright C.J., Hilal N., Fabrication of antibacterial mixed matrix nanocomposite membranes using hybrid nanostructure of silver coated multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J*. 326 (2017) 721–-736.
[9] Zhang J., Zhang Y., Chen Y., Du L., Zhang B., Zhang H., Liu J., Wang K. Preparation and characterization of novel polyethersulfone hybrid ultrafiltration membranes blending with modified halloysite nanotubes loaded with silver nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res*. 51 (2012) 3081–3090.
[10] Díez B., Roldán N., Martín A., Sotto A., Perdigón-Melón J.A., Arsuaga J., Rosal R. Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyethersulfone ultrafiltration membranes *J. Membrane Sci*. 526 (2017) 252–263.
[11] Wu J., Yu C., Li Q. Regenerable antimicrobial activity in polyamide thin film nanocomposite membranes. *J. Membrane Sci*. 476 (2015) 119–127.
[12] Vatanpour V., Shockravi A., Zarrabi H., Nikjavan Z., Javadi A. Fabrication and characterization of anti-fouling and anti-bacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane. *Ind. Eng. Chem. Res*. 30 (2015) 342–352.
[13] He B.L., Dong B., Li H.L. Preparation and electrochemical properties of Ag-modified TiO_2 nanotube anode material for lithium–ion battery. *Electrochem. Commun*. 9 (2007) 452–430.
[14] Basri H., Ismail A.F., Aziz M., Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. *Desalination* 273 (2011) 72–80.
[15] Guin D., Manorama S.V., Latha J.N.L., Singh S. Photoreductionof silver on bare and colloidal TiO_2 nanoparticles/nanotubes: synthesis, characterization, and tested for antibacterial outcome. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13393–13397.
[16] Cesano F., Bertarione S., Uddin M.J., Agostini G., Scarano D., Zecchina A. Designing TiO_2 based nanostructures by control of surface morphology of pure and silver loaded titanate nanotubes, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2009) 169–178.
[17] Padaki M., Emadzadeh D., Masturra T., Ismail A.F. Antifouling properties of novel PSF and TNT composite membrane and study of effect of the flow direction on membrane washing. *Desalination* 362 (2015) 141–150.
[18] Alsohaimi I.H., Kumar M., Algamdi M.S., Khan M.A., Nolan K., Lawler J., Antifouling hybrid ultrafiltration membranes with high selectivity fabricated from polysulfone and sulfonic acid functionalized TiO_2 nanotubes. *Chem. Eng. J*. 316 (2017) 573–583.
[19] Koseoglu-Imer D.Y., Kose B., Altinbas M., Koyuncu I. The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes. *J. Membrane Sci*. 428 (2013) 620–628.
[20] Zhang J., Zhang Y., Chen Y., Du L., Zhang B., Zhang H., Liu J., Wang K. Preparation and characterization of novel polyethersulfone hybrid ultrafiltration membranes blending with modified halloysite nanotubes loaded with silver nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res*. 51 (2012) 3081–3090.
[21] Huang J., Arthanareeswaran G., Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance. *Desalination* 285 (2012) 100–107.

[22] Kang S., Herzberg M., Rodrigues D.F., Elimelech M., Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes: Size Does Matter! *Langmuir* 24 (2008) 6409–6413.
[23] Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J Biomed. Mater Res*. 52 (2000) 662–668.

Agnieszka WOJCIECHOWSKA, Zofia LENDZION-BIELUŃ

SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH METODĄ SOLWOTERMALNĄ WSPOMAGANĄ MIKROFALAMI

SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES MICROWAVE-ASSISTED SOLVOTHERMAL METHOD

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

Streszczenie. Nanocząstki o właściwościach magnetycznych otrzymano przy zastosowaniu metody solwotermalnej wspomaganej mikrofalami. Do syntezy magnetytu użyto chlorek żelaza(III), octan sodu oraz glikol polietylenowy. Zbadano wpływ temperatury oraz zmiany stosunku reagentów (chlorku żelaza(III) do octanu sodu) na średnią wielkość krystalitów tlenku żelaza(II, III). Otrzymane nanocząstki charakteryzowano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD).

Słowa kluczowe: nanocząstki magnetyczne, magnetyt, metoda solwotermalna.
Keywords: magnetic nanoparticles, magnetite, solvothermal method.

NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE

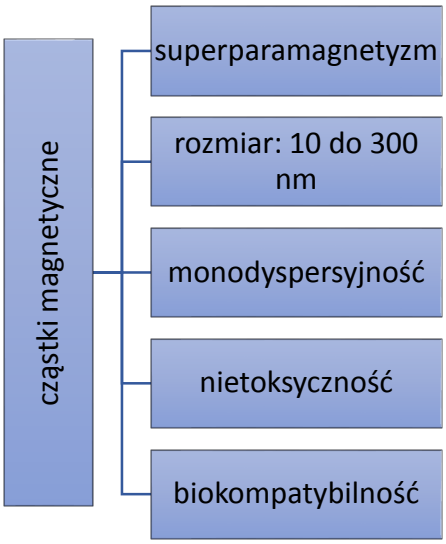
Nanocząstki magnetyczne mogą znaleźć zastosowanie w medycynie dzięki możliwości ich funkcjonalizowania poprzez np. dołączanie odpowiednich grup funkcyjnych. Prowadzone są badania nad wykorzystaniem ich w leczeniu oraz diagnostyce wielu chorób. Przykładem jest wykorzystanie nanocząstek magnetycznych jako ulepszonego środka kontrastowego w magnetycznym rezonansie jądrowym (MRI) co umożliwia wczesne wykrycie wielu chorób m.in. miażdżycy czy zmian nowotworowych. Wykorzystanie nanocząstek magnetycznych poprawia jakość obrazu uzyskanego dzięki badaniu MRI oraz umożliwia skrócenie czasu badania. Ponadto nanocząstki tlenku żelaza(II, III) są stosowane w układach dostarczania leków, w bioanalizie oraz hipertermii [1].

Prowadzone są również badania w kierunku wykorzystania tlenku żelaza(II, III) o rozmiarach nanometrycznych do syntezy fotokatalizatorów, które będą stosowane w ochronie środowiska m.in. do:

– degradacji zanieczyszczeń organicznych,
– rozkładu szkodliwych zanieczyszczeń,
– redukcji emisji CO_2 w produkcji paliw węglowodorowych,
– rozkładu wody w celu uzyskania wodoru [2].

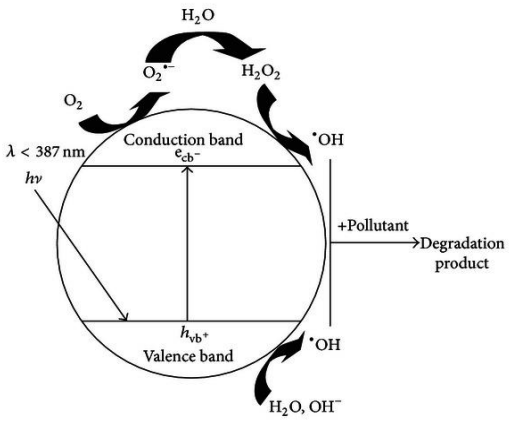
Dodatkowo magnetyt jest wykorzystywany w takich dziedzinach jak: kataliza, fotomagnetyzm, magnetooptyka, czujniki, przechowywanie danych, drukarki atramentowe, urządzenia o częstotliwości wysokiej i radiowej [3, 4].

W zależności od zastosowania nanocząstki magnetyczne muszą wykazywać odpowiednie właściwości np. wąski rozkład wielkości, właściwości superparamagnetyczne. Schemat poniżej przedstawia podstawowe właściwości nanocząstek tlenku żelaza(II, III) do zastosowań w medycynie [1]:



Rys. 1. Właściwości nanocząstek do zastosowań biomedycznych [1]

Prowadzono badania nad wykorzystaniem nanocząstek magnetycznych do fotokatalizy. Proces ten umożliwia usuwanie zanieczyszczeń niewielkimi kosztami, w łagodnych warunkach (temperatura i ciśnienie) oraz daje możliwość całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń. Fotokataliza polega na absorpcji promieniowania przez fotokatalizator. Jeśli energia padającego światła jest równa lub wyższa od energii pasma wzbronionego to następuje migracja elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa z wytworzeniem par elektron (e^-) – dziura elektronowa (h^+). Gdy na powierzchni fotokatalizatora zaadsorbują się cząsteczki wody lub grupy hydroksylowe, a potencjał redoks powstałej dziury jest wysoki, powstają rodniki hydroksylowe. Z kolei rodniki hydroksylowe utleniają zaadsorbowane zanieczyszczenia na fotokatalizatorze [5]. Na rysunku 2 przedstawiono uproszczony mechanizm fotokatalizy.



Rys. 2. Mechanizm fotokatalizy z użyciem fotokatalizatora na bazie TiO_2 [6]

Cechy, którymi powinien charakteryzować się dobry fotokatalizator to wysoka aktywność w odpowiednim zakresie promieniowania, obojętność biologiczna, fotostabilność oraz odporność na wpływ środowiska zewnętrznego. Ponadto taki fotokatalizator powinien być syntezowany prostymi oraz tanimi metodami. Ze względu na wąskie pasmo wzbronione oraz wysoką stabilność chemiczną prowadzone są badania nad wykorzystaniem magnetytu do syntezy fotokatalizatorów. Dużą zaletą takich katalizatorów jest możliwość ich odzyskania po zakończonym procesie oczyszczania ścieków. Prowadzi to do skrócenia czasu oraz zmniejszenia kosztów oczyszczania ścieków ze względu na uniknięcie stosowania procesów wirowania lub filtracji w celu odzyskania fotokatalizatorów. W tym przypadku wykorzystuje się właściwości magnetyczne cząstek i rozdział następuje poprzez separację magnetyczną wykorzystującą prosty magnes [7].

Nanocząstki magnetyczne podczas syntezy mogą ulegać aglomeracji, dlatego powleka się je dodatkową powłoką. Do powlekania magnetytu stosowano m.in.:

– powłoki organiczne (to znaczy środki powierzchniowo czynne wyposażone w funkcjonalną grupę reaktywną, taką jak grupa hydroksylowa, aldehydowa, aminowa i karboksylowa),

– powłoki nieorganiczne (tj. SiO_2, węgiel),

– powłoki polimerowe (np. polistyren, glikol polietylenowy, poli(alkohol winylowy), polisacharydy) [7].

Najczęściej ze względu na wysoką stabilność chemiczną i termiczną, niską toksyczność, wysoką biokompatybilność, możliwość otrzymywania tanimi i przyjaznymi metodami dla środowiska powleka się nanocząstki magnetyczne dodatkową warstwą węglową [4].

Aby fotokatalizator na bazie magnetytu osiągnął wysoką aktywność fotokatalityczną tworzy się hybrydy o strukturze rdzeń-otoczka, gdzie jako rdzeń stosuje się nanocząstki magnetyczne, a jako otoczkę najczęściej stosuje się półprzewodniki. W literaturze najszerzej opisano siarczki, selenki i tellurki metali (CdS, ZnS, WS_2, CdSe, CdTe) oraz tlenki metali (SnO_2, ZnO, Fe_2O_3, WO_3, ZrO_2, TiO_2). Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu, ze względu na dobre właściwości fotokatalityczne, niski koszt, niską toksyczność, dobrą odporność chemiczną oraz stabilność termiczną. Wadą TiO_2 jest posiadanie właściwości fotokatalitycznych tylko w zakresie promieniowania ultrafioletowego, które stanowi zaledwie 5% promieniowania słonecznego. Dlatego podczas stosowania fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu(IV) dodatkowo stosuje się lampy UV co powoduje wzrost kosztów. Trwają badania nad modyfikacją TiO_2 w celu rozszerzenia jego właściwości fotokatalitycznych na zakres światła widzialnego, aby zwiększyć szybkość rozkładu zanieczyszczeń organicznych na mniej szkodliwe związki m.in. na dwutlenek węgla, woda oraz kwasy mineralne [8, 9, 10].

W literaturze opisano między innymi takie sposoby modyfikacji tlenku tytanu jak: sensybilizacja barwnikami absorbującymi promieniowanie w zakresie światła widzialnego. Wadą tej metody jest możliwość wypłukiwania barwnika z fotokatalizatora z upływem czasu. Dlatego taki katalizator nie mógłby być wielokrotnie stosowany. Innym sposobem jest domieszkowanie za pomocą niewielkich ilości innych pierwiastków np. azotem, siarką czy węglem. Dodatek innego pierwiastka powoduje wystąpienie dodatkowego stanu energetycznego, który umożliwia fotowzbudzenie nośników ładunku w wyniku absorpcji promieniowania o niższej energii [11].

SUPERPARAMAGNETYZM

Właściwości magnetyczne Fe_3O_4 silnie zależą od wielkości oraz od kształtu nanocząstek. Z literatury wynika, że nanocząstki o wielkości poniżej 30 nm charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią oraz posiadają właściwości superparamagnetyczne. Dzięki temu są podatne na działanie pól magnetycznych, powodując, że nie ulegają trwałemu namagnesowaniu bez zewnętrznego pola magnetycznego. Jest to spowodowane tym, że gdy rozmiar cząstek spada poniżej wielkości krytycznej wtedy cząstki zmieniają się ze stanu wielodomenowego na stan jednodomenowy. Nanocząstki magnetyczne, gdy są wystawione na działanie zewnętrznego pola magnetycznego, ich momenty magnetyczne natychmiast obracają się w kierunku tego pola, zwiększając strumień magnetyczny. Po usunięciu pola magnetycznego, ruchy Browna są wystarczające, aby momenty magnetyczne mogły się przeorientować. Skutkiem tego wypadkowa momentów magnetycznych wynosi zero. Dlatego ich magnetyczne właściwości są nieobecne [1, 3].

METODY OTRZYMYWANIA MAGNETYTU

Najczęściej do otrzymywania nanocząstek stosuje się:
– metodę hydrotermalną,
– metodę współstrąceniową,
– mikroemulsję,
– rozkład związków metaloorganicznych [3].

Metoda współstrąceniowa jest najczęściej stosowaną metodą ze względu na łatwość wykonania oraz niski koszt syntezy. Ogólnie metoda polega na dodaniu zasady (najczęściej NaOH lub NH_4OH) do wodnego roztworu soli zawierających jony Fe^{3+} i Fe^{2+} w stosunku molowym 2 : 1. Przy powyższym stosunku molowym strącanie zachodzi przy pH pomiędzy 9 a 14. Synteza zachodzi według ogólnej reakcji:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2O$$

Wadą metody jest brak kontroli nad wielkością otrzymywanych cząstek. Przeprowadzono wiele badań, które pokazały istotny wpływ prędkości mieszania, kolejności dodawania reagentów, rodzaju atmosfery (obojętna lub powietrza) i temperatury na wielkość oraz kształt cząstek [12].

Innym dobrze znanym sposobem jest metoda hydrotermalna. Synteza przeprowadzana jest w środowisku wodnym w autoklawie lub w reaktorze w wysokiej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu. Takie warunki powodują szybki etap zarodkowania, a wzrost utworzonych nanocząstek jest również szybszy. Powyższy mechanizm sprzyja powstawaniu nanocząstek na bazie tlenku żelaza o małych rozmiarach. Główny czynnik wpływający na rozmiar krystalitów to czas, aczkolwiek również wpływ ma temperatura oraz prekursor. Wadą tej metody jest długi czas syntezy dochodzący do kilkunastu godzin [13].

Opracowano również metodę termicznego rozkładu preursora żelaza w gorącej mieszaninie reakcyjnej, która pozwalała na uzyskanie cząstek o wąskim rozkładzie wielkości oraz wysokiej krystaliczności. Rozkład termiczny zachodzi w dwóch fazach: pierwsza to powstawanie

zarodków w temperaturze ok 200^{o}C oraz druga faza, czyli wzrost w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Kształt oraz rozmiar jest kontrolowany za pomocą parametrów (stężenia soli, temperatury), prekursora żelaza, rodzaju stabilizatora oraz jego stężenia i rozpuszczalnika. Nanocząstki uzyskane w ten sposób posiadają hydrofobowe właściwości, co umożliwi ich ponowne rozpuszczenie w roztworach wodnych [14].

Kolejną powszechnie stosowaną metodą jest metoda zol-żel, która polega na hydroksylacji i kondensacji prekursorów w roztworze. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się trójwymiarową sieć tlenków metali. W celu kontroli rozmiaru i zapobieganiu agregacji stosuje się poliole m.in. glikol etylenowy oraz glikol propylenowy. W tej metodzie wykorzystuje się toksyczne lub drogie materiały, dlatego często modyfikuje się tą metodę [15].

Innym podejściem do otrzymywania cząstek magnetycznych jest zastosowanie metody sonochemicznej polegającej na wywołaniu reakcji chemicznej kawitacją akustyczną. Fale akustyczne tworzą oscylujące pęcherzyki, które gromadzą energię ultradźwiękową. Gdy osiągną one odpowiedni rozmiar, rozpadają się i uwalniają zgromadzoną energię. W wyniku czego powstaje wysoka temperatura (około 5000 K) i ciśnienie (1000 bar) oraz zachodzi szybkie chłodzenie. Nanocząstki magnetytu otrzymuje się w roztworze etanolu i wody z osadu $Fe(OH)_2$ w warunkach ultradźwiękowych. Przeprowadzono badania, które pokazały, że w znacznie krótszym czasie można uzyskać magnetyt, ponadto cząstki wykazywały znacznie lepsze właściwości magnetyczne niż otrzymane w tradycyjnych metodach. O wielkości cząstek decydowała proporcja woda/alkohol oraz rodzaj zastosowanego alkoholu [1].

Do niedawno opisanych metod należą syntezy z wykorzystaniem mikrofal, które umożliwiają prowadzenie reakcji w bardzo krótkim czasie przy jednoczesnej kontroli wielkości krystalitów [16].

Do mniej znanych metod syntezy nanocząstek należą metody aerozol/para, metoda elektochemiczna, mikroemulsja oraz biosynteza [1].

W poniższej tabeli przedstawiono zalety oraz wady poszczególnych sposobów syntezy magnetytu:

Tabela 1. Wady i zalety metod otrzymywania nanocząstek magnetycznych [1]

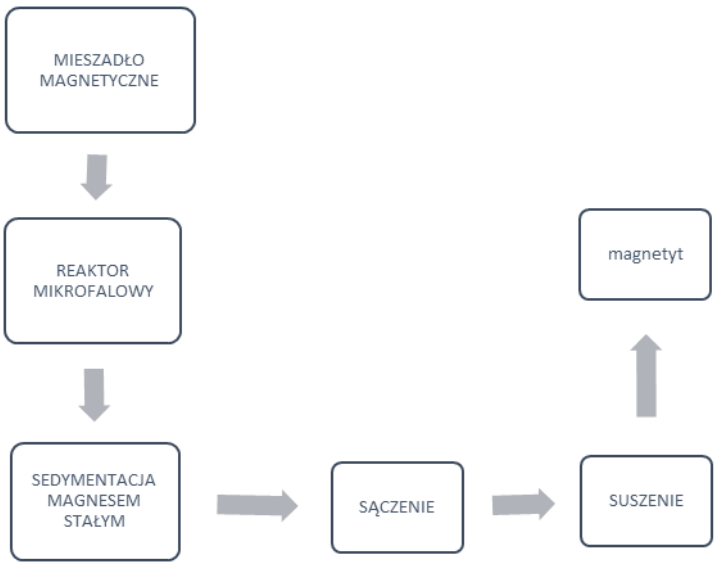
Metoda	Zalety	Wady
Współstrącanie	– łatwa metoda – niska cena	– brak kontroli rozmiaru
Hydrotermalna	– kontrola nad geometrią i rozmiarem	– reakcja zachodzi powoli
Rozkład termiczny	– kontrola nad rozmiarem i morfologią – równomierny rozmiar wielkości cząstek	– otrzymane cząstki są hydrofobowe
Zol-żel	– dobra kontrola nad rozmiarem i kształtem	– drogie i toksyczne reagenty
Sonoliza	– przyspieszenie szybkości reakcji – redukcja wzrostu kryształów	– brak kontroli kształtu
Mikrofalowa	– kontrola nad rozmiarem i kształtem – szybka i energooszczędna metoda	– potrzebny odpowiedni reaktor
Aerozol/para	– małe nanocząstki o wąskim rozkładzie wielkości	– drogi sprzęt – niska wydajność
Elektrochemiczna	– kontrola nad rozmiarem	–
Mikroemulsja	– jednolity rozkład wielkości	– trudności w przełożeniu skali laboratoryjnej na przemysłową
Biosynteza	– przyjazna środowisku – wysoka wydajność – dobra odtwarzalność	– powolna metoda

Często łączone są poszczególne metody w celu polepszenia kontroli nad właściwościami otrzymywanych nanocząstek. Połączenie metody współstrąceniowej oraz solwotermalnej powoduje uzyskanie lepszej kontroli nad rozmiarem otrzymywanych nanocząstek. W metodzie solwotermalnej istotny wpływ ma zastosowany rozpuszczalnik oraz temperatura i czas reakcji. W zależności od temperatury oraz czasu można kontrolować wielkość uzyskiwanych nanocząstek. Ozel i in. [3] badali wpływ temperatury i czasu na wielkość cząstek. Zaobserwowali, że wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu reakcji otrzymali większe krystality.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA MAGNETYTU

Z przygotowanego wodnego roztworu chlorku żelaza(III) (Chempur) o stężeniu 47% mas. pobrano 1,8 ml roztworu. Następnie dodano 40 ml glikolu polietylenowego (Chempur) o masie cząsteczkowej 400. Kolejno do mieszaniny dodano 3,6 g octanu sodu (Sigma Aldrich) i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w atmosferze azotu, aż do całkowitego rozpuszczenia wszystkich reagentów. Klarowny roztwór przeniesiono do teflonowego pojemnika, który został umieszczony w reaktorze mikrofalowym. Ustawiono parametry reaktora: moc mikrofal 600 W, czas 30 min. Parametrem zmiennym było ciśnienie, które wynosiło odpowiednio w poszczególnych syntezach 2,4; 3,8; 6; 10; 13 bar. Po zakończeniu syntezy nanocząstki zostały oddzielone od roztworu na drodze separacji magnetycznej. Otrzymane nanocząstki przemyto wodą oraz etanolem. Ostatnim etapem było suszenie otrzymanych nanocząstek w temperaturze 60^{o}C przez 10 h.

Wykonano również 3 syntezy, gdzie zamiast wodnego roztworu chlorku żelaza użyto stały chlorek żelaza(III). Zastosowano różny stosunek wagowy reagentów (chlorku żelaza(III) do octanu sodu) oraz skrócono czas syntezy do 20 minut. Moc mikrofal wynosiła 600 W a ciśnienie 1 bar. Schemat obrazujący kolejne kroki w syntezie nanocząstek Fe_3O_4 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat syntezy cząstek magnetycznych metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalami

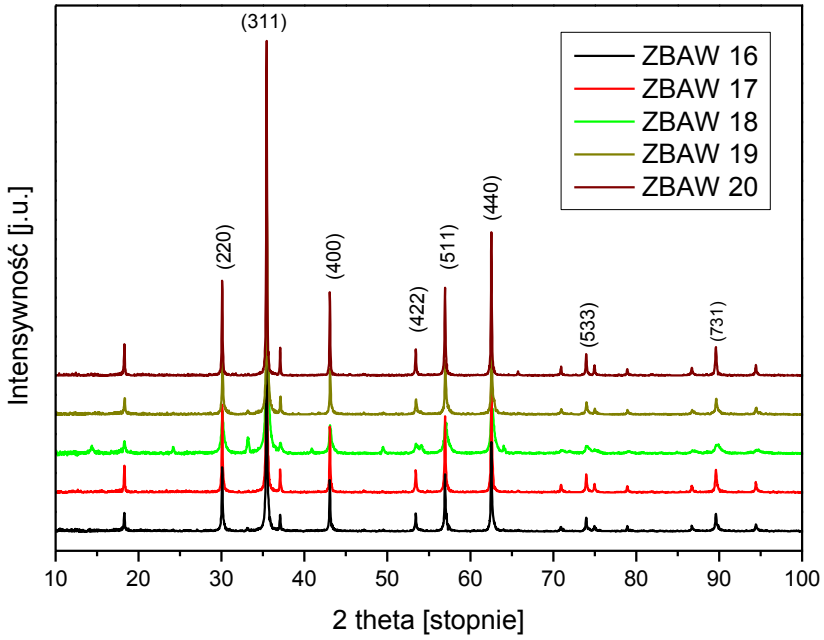
Skład fazowy oraz średni rozmiar krystalitów otrzymanych materiałów określono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania przeprowadzono na aparacie X'Pert Pro firmy Philips, w którym źródłem promieniowania była lampa miedziana emitująca promieniowanie CuK_{α}. Do wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitów otrzymanego tlenku żelaza wykorzystano wzór Scherrera [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta}$$

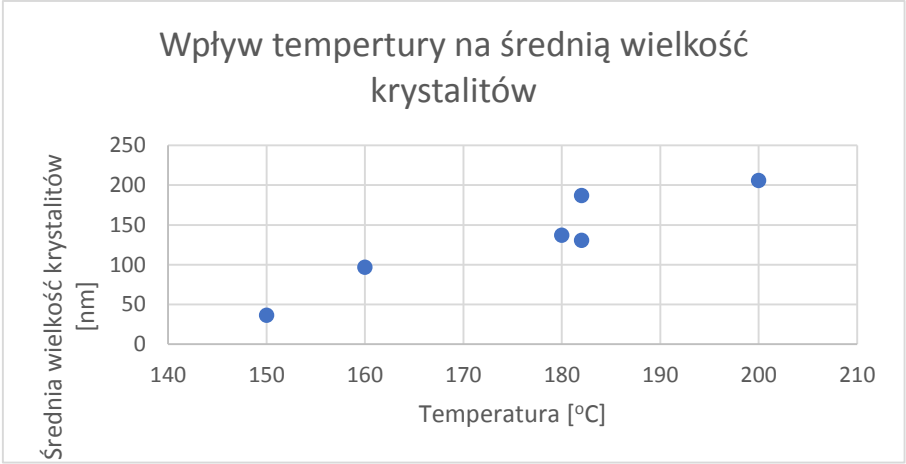
gdzie: D – rozmiar krystalitów, k – współczynnik Sherrera, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, β – szerokość refleksu, θ – kąt odbłysku.

WYNIKI

Na rysunku 4 przedstawiono dyfraktogramy materiałów syntezowanych z roztworu chlorku żelaza(III). Widoczne refleksy odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (220), (311), (400), (422), (511), (440) i (533) charakterystycznym dla fazy magnetytu o strukturze odwróconego spinelu. Można również zaobserwować piki pochodzące od śladowych ilości tlenku żelaza na III stopniu utlenienia.



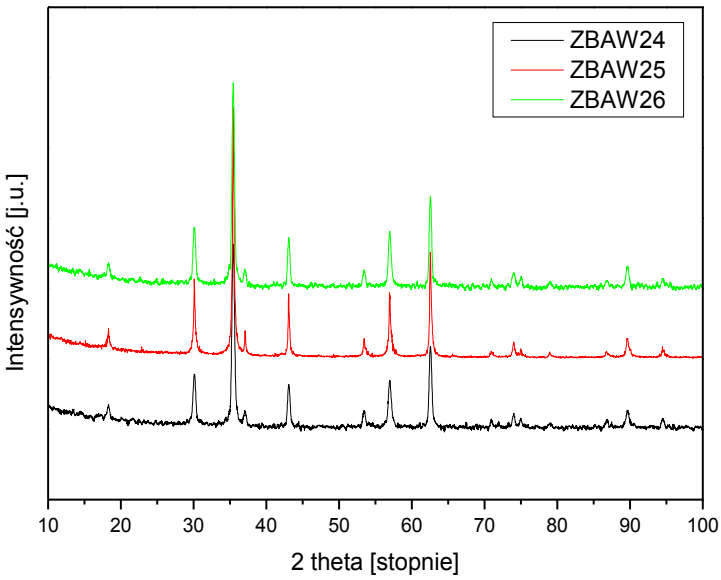
Rys. 4. Dyfraktogramy Fe_3O_4 otrzymanego w różnych temperaturach



Rys. 5. Wpływ temperatury na średnią wielkość krystalitów magnetytu

Zmieniając wartość ciśnienia uzyskano różne temperatury syntezy. Zwiększając ciśnienie w reaktorze mikrofalowym zwiększała się temperatura. Na rysunku 5 przedstawiono wpływ temperatury na średnią wielkość krystalitów tlenku żelaza(II i III). Wraz ze zwiększeniem temperatury reakcji w reaktorze mikrofalowym średnia wielkość krystalitów nanocząstek rośnie. Najmniejsze krystality 36,4 nm otrzymano w temperaturze 150°C. Synteza w temperaturze 200°C prowadzi do tlenku żelaza(II i III) o średnim rozmiarze krystalitów powyżej 200 nm.

W kolejnym etapie badań sprawdzono wpływ stosunku masowego chlorku żelaza(III) do octanu sodu na skład fazowy oraz średnią wielkość Fe_3O_4. Przedstawione na rysunku 6 dyfraktogramy potwierdzają, iż otrzymane materiały zawierają tlenek żelaza(II i III).



Rys. 6. Dyfraktogramy Fe_3O_4 przy zastosowaniu różnych stosunków wagowych reagentów

W tabeli 2 przedstawiono jak wpływa ilość octanu sodu na wielkość otrzymanych krystalitów Fe_3O_4.

Tabela 2. Wpływ stosunku masowego chlorku żelaza(III) do octanu sodu na średnią wielkość krystalitów cząstek magnetycznych – temperatura syntezy 150°C

Nazwa próbki	Stosunek masowy chlorku żelaza(III) do octanu sodu	Średnia wielkość krystalitów Fe_3O_4 [nm]
ZBAW 24	1 : 2,9	50,2
ZBAW 25	1: 3,6	44,5
ZBAW 26	1 : 5,8	44,5

WNIOSKI

Zbadano wpływ temperatury na średnią wielkość krystalitów i stwierdzono, że najmniejsze krystality powstają w temperaturze 150^{o}C. Istotnym parametrem wpływającym na rozmiary powstających nanocząstek jest stężenie roztworu soli żelaza. Zwiększenie stosunku masowego chlorku żelaza(III) do octanu sodu (1 : 3,6) spowodowało zmniejszenie powstających krystalitów. Natomiast dalsze zwiększenie stężenia soli nie wpłynęło na wielkość nanocząstek.

LITERATURA

[1] Schneider M., Lassalle V. Magnetic iron oxide nanoparticles as novel and efficient tools for atherosclerosis diagnosis, Biomedicine & Pharmacotherapy 93 (2017) 1098–1115.

[2] Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W., A review on TiO_2-based Z-scheme photocatalysts, Chinese Journal of Catalysis 38 (2017), 1936–1955.

[3] Ozel F., Kockar H. Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 373 (2015) 213–216.

[4] Shrifian-Esfahni A., Salehi M.T., Nasr-Esfahni M., Ekramin E. Superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza modyfikowane chitozanem: projektowanie, wytwarzanie, opis i działanie przeciwbakteryjne, *CHEMIK* 69 (2015) 19–32.

[5] Kosmala K., Szymańska R. Nanocząstki tlenku tytanu(IV), otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, *KOSMOS Problemy nauk biologicznych* 2016 (311) 235–245.

[6] Nickheslat A., Amin M., Izanloo H., Fatehizadeh A., Mousavi S. Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide, *Journal of Environmental and Public Health* (2013) 9.

[7] Pang Y.L., Lim S., Ong Wen H., Chong T. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceramics International* 42 (2016) 9–34.

[8] Al-Hetlani E., Amin M.O., Madkour M. Detachable photocatalysts of anatase TiO_2 nanoparticles: Annulling surface charge for immediate photocatalyst separation, Applied Surface Science 411 (2017) 355–362.

[9] Liu Ch., Zhu X., Wang P., Zhao Y., Ma Y. Defects and interface states related photocatalytic properties in reduced and subsequently nitridized Fe_3O_4/TiO_2, Journal of Materials Science & Technology, 34 (2018) 931–941.

[10] Kusiak-Nejman E., Janus M., Grzmil B., Morawski A.W. Methylene Blue decomposition under visible light in the presence of carbon-modified TiO2 photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 226 (2011) 68–72.

[11] Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Origin of the photoactivity of N-doped anatase and rutil TiO2, *Phys. Rev*. (2004) 70.

[12] Azcona P., Zysler R., Lassalle V. Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications, *Colloids Surf. A Physicochem*. 504 (2016) 320–330.

[13] Ge S., Shi X., Sun K., Li C., Baker J.R., Banaszak Holl M.M., Orr B.G. A facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties, *J. Phys. Chem. C Nanomater*. 113 (2009) 13593–13599.

[14] Woo K., Hong J., Choi S., Lee H.W., Ahn J., Kim C.S., Lee S.W. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles, Chem. Mater. 16 (2004) 2814–2818.

[15] Xu J., Yang H., Fu W., Du K., Sui Y., Chen J., Zeng Y., Li M., Zou G. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method, J. Magn. Magn. Mater. 309 (2007) 307–311.

[16] Caillot T., Aymes D., Stuerga D., Viart N., Pourroy G. Microwave flash synthesis of iron and magnetite particles by disproportionation of ferrous alcoholic solutions, J. Mater. Sci. 37 (2002) 5153–5158.

[17] Sathya K., Saravanathamizhan R., Baskar G. Ultrasound assisted phytosynthesis of iron oxide nanoparticle, Ultrasonics Sonochemistry, 39 (2017) 446–451.

Kamila ZABIELSKA, Tomasz ALEKSANDRZAK, Elżbieta GABRUŚ

BADANIA KINETYKI ADSORPCJI DWUTLENKU WĘGLA NA ZEOLICIE 13X

RESEARCH OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION KINETICS IN ZEOLITE 13X

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

Streszczenie. Dwutlenek węgla (CO_2) jest związkiem odpowiedzialnym za efekt cieplarniany, a jedną z metod wychwytywania CO_2 ze strumienia gazu jest proces adsorpcji. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów kinetyki adsorpcji CO_2 na zeolicie 13X w temperaturach (293 K; 303 K; 313 K; 323 K; 333 K; 348 K). Dane te uzyskano za pomocą Inteligentnego Analizatora Grawimetrycznego (IGA-002, Hiden Isochema, Wielka Brytania). Równania kinetyki adsorpcji pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu zostały skorelowane z danymi doświadczalnymi.

Słowa kluczowe: kinetyka adsorpcji, dwutlenek węgla, Zeolit 13X, adsorpcja, model pseudo-pierwszego rzędu, model pseudo-drugiego rzędu.
Keywords: adsorption kinetics, carbon dioxide, Zeolite 13X, adsorption, the pseudo-first order kinetic model, the pseudo-second order kinetic model.

WPROWADZENIE

Efekt cieplarniany powstaje w wyniku emisji do atmosfery związków takich jak np. para wodna, dwutlenek węgla, metan, ozon, freony. Substancje te emitowane są ze źródeł naturalnych lub w wyniku działalności człowieka. Dwutlenek węgla to główny gaz cieplarniany, który powoduje globalne ocieplenie. CO_2 jest emitowany do atmosfery w procesach wytwarzania energii elektrycznej i ciepła [1, 2]. Aby uniknąć powstawanie efektu cieplarnianego należy wykonywać działania zmniejszające powstawanie dwutlenku węgla, które mają charakter ogólnoświatowy.

W 1997 roku podpisano Protokół z Kioto, którego głównym postulatem było zredukowanie emisji gazów cieplarnianych w latach 2008–2012 o 5% w stosunku do poziomu panującego w 1990 roku. Protokół wymagał monitorowania przez kraje członkowskie skali emisji gazów cieplarnianych i sporządzania raportów rocznych [3, 4]. Innym dokumentem regulującym wydzielanie dwutlenku węgla jest pakiet energetyczno-klimatyczny. To zespół aktów prawnych uzgodnionych przez członków państw Unii Europejskiej. Głównym celem tego przedsięwzięcia jest zmniejszenie o 20% emisji gazów cieplarnianych do 2020 roku. Plan ten może zostać wykonany, jeśli źródła energii stosujące paliwa kopalne zastąpi się źródłami odnawialnymi energii (OZE) oraz zmniejszy się emisję CO_2 poprzez jego wychwytywanie i magazynowanie w strukturach skalnych. Natomiast proces sekwestracji CO_2 (CCS) opierający się na jego wychwytywaniu i odseparowaniu przed emisją do atmosfery wymaga wielu badań [5, 6].

Adres do korespondencji: Kamila Zabielska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42 pok. 114, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kamila.zabielska@gmail.com

Do wychwytywania dwutlenku węgla ze strumienia gazu stosowane są następujące metody: wychwytywanie przed spalaniem (pre-combustion), wychwytywanie po spalaniu (post-combustion) i spalanie tlenowe węgla (oxy-combustion) [6, 7].

Jeżeli dwutlenek węgla ma być magazynowany pod ziemią to należy oddzielić go od innych gazów spalinowych oraz przemysłowych. Do wychwytywania dwutlenku węgla stosuje się następujące procesy: absorpcja, adsorpcja, separacja membranowa i frakcjonowanie kriogeniczne [7].

Proces absorpcji umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia czystości rozdzielanego produktu. Absorpcję można podzielić na absorpcję chemiczną i fizyczną. W absorpcji chemicznej, składnik mieszaniny gazowej reaguje z fazą ciekłą, wytwarzając nowe związki podczas przemiany chemicznej. Ten proces jest stosowany, jeśli wymagana jest wysoka czystość dwutlenku węgla w produkcie. Rozpuszczalnikiem są zazwyczaj aminy, takie jak monoetyloamina (MEA), dietyloamina (DEA), jak również wodny roztwór amoniaku. W procesie absorpcji fizycznej dwutlenek węgla może być poddany absorpcji przez rozpuszczalnik zgodnie z prawem Henry'ego i regenerowany przez zmniejszenie ciśnienia i wzrost temperatury [6, 8–10].

Rozdzielenie gazów na membranach jest związana z różnicą w oddziaływaniach fizykochemicznych i chemicznych pomiędzy składnikami mieszaniny gazów na tworzywie membrany. Do wychwytywania CO_2 używa się membran separujących i absorbujących gaz. Metoda kriogeniczna polega na sprężaniu i chłodzeniu dwutlenku węgla do pożądanej temperatury, a następnie wyodrębnieniu separowanego składnika w formie ciekłej [6, 8–10].

Adsorpcja jest procesem polegającym na adhezji cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych, powodującym lokalne zmiany stężenia dzięki działaniu sił powierzchniowych. Proces adsorpcji można podzielić na adsorpcję fizyczną i chemiczną. W adsorpcji chemicznej występują siły, które pozwalają na utworzenie nowego związku chemicznego. Natomiast ciepło adsorpcji jest równe ciepłu reakcji chemicznej. W adsorpcji fizycznej dochodzi do oddziaływań van der Waalsa pomiędzy adsorbatem i adsorbentem. W przypadku adsorpcji należy uwzględnić aspekty termodynamiczne i kinetyczne, aby poznać więcej szczegółów na temat jej działania i mechanizmów. Zjawisko adsorpcji jest bardziej skuteczne w niskiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem [11–14].

W przemyśle stosuje są cykliczne procesy adsorpcji, w których wyróżnia się dwa główne etapy: adsorpcji i regeneracji adsorbentu. W etapie adsorpcji strumień gazu przepływa przez kolumnę ze złożem adsorbentu. W wyniku procesu adsorpcji dwutlenek węgla jest usuwany ze strumienia gazu przez adsorbent. Kiedy dojdzie do nasycenia adsorbentu, wówczas zachodzi etap regeneracji adsorbentu [6, 11, 12].

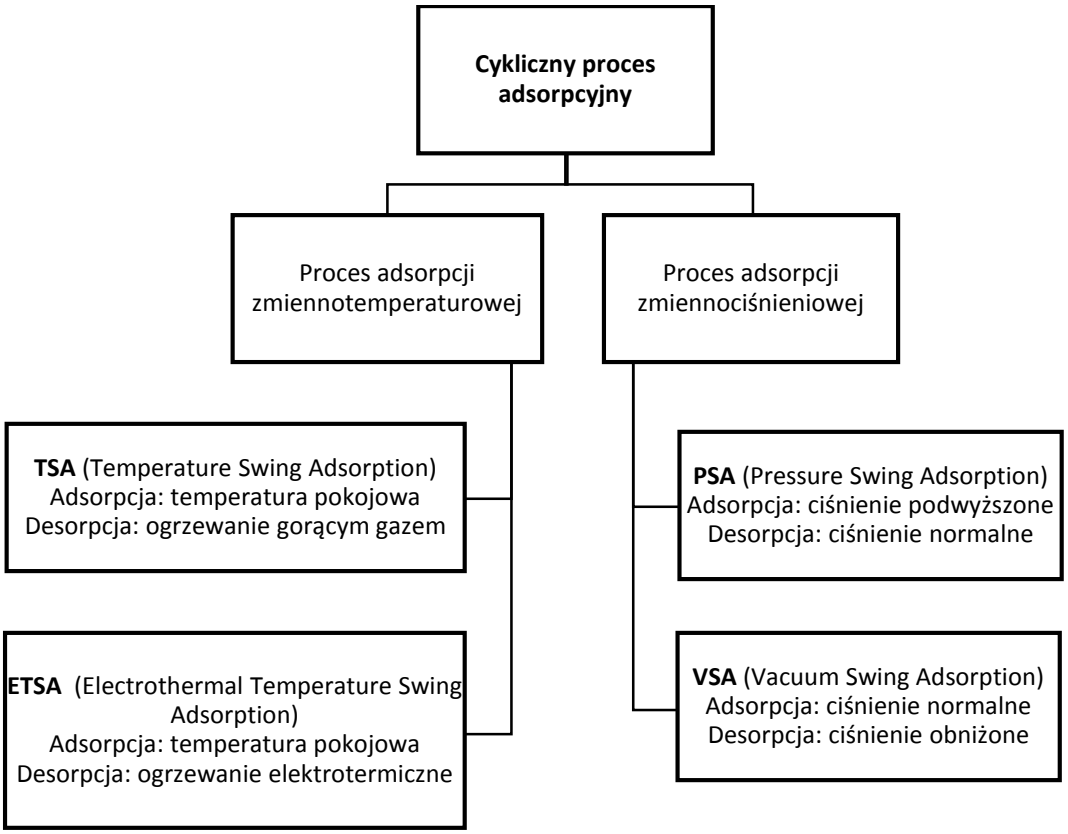
Kinetyka adsorpcji określa szybkość nasycenia cząstek adsorbentu adsorbatem w zależności od takich parametrów jak: wielkość i budowa cząsteczek adsorbatu, struktura i pojemność adsorpcyjna adsorbentu, temperatura, warunki hydrodynamiczne i metoda prowadzenia procesu [11, 13, 14].

Efektywny adsorbent powinien charakteryzować się wysoką powierzchnią właściwą oraz wysoką zdolnością adsorpcji dwutlenku węgla. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są: węgiel aktywny, zeolitowe sita molekularne oraz żel krzemionkowy. W pracy zastosowano zeolit

13X. Został on wybrany ze względu na swoją strukturę, odporność na wysokie temperatury i łatwą regenerację [11–14].

Zeolity są krystalicznymi glinokrzemianami metali alkalicznych i metali dwuwartościowych. Struktura zeolitu składa się z tetraedrów SiO_4 oraz AlO_4, które są połączone ze sobą za pomocą wspólnych jonów tlenu. Zespolone tetraedry tworzą poliedry. Ze względu na różne ułożenie i połączenie poliedrów można otrzymać różne sita molekularne. Zeolity można podzielić na trzy typy: A, X i Y [11, 12, 15, 16].

Istnieją różne typy cyklicznych procesów adsorpcyjnych do oddzielania dwutlenku węgla. Na rysunku 1 przedstawiono podział cyklicznych układów adsorpcyjnych wykorzystywanych do odzyskiwania dwutlenku węgla [11, 13, 15, 17].



Rys. 1. Podział cyklicznych procesów adsorpcyjnych stosowanych do oddzielania dwutlenku węgla

Wychwycony z mieszanin dwutlenek węgla może być składowany w następujących formacjach geologicznych: wyczerpane złoża ropy naftowej i gazu, geologiczne formacje wodonośne oraz nieeksploatowane pokłady węgla [7, 9].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Charakterystyka adsorbentu

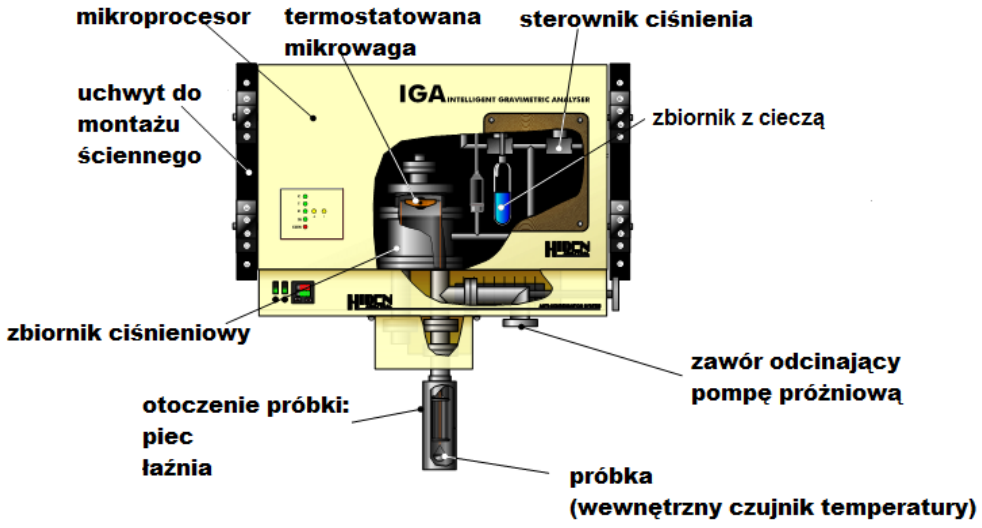
Badania równowagi i kinetyki adsorpcji dwutlenku węgla zostały wykonane na zeolicie 13X (Polskie Odczynniki Chemiczne S.A. Gliwice, Polska). Podstawowe właściwości fizyczne zeolitu 13X przedstawiono w tab. 1. Sita molekularne pokazano na rys. 2.

Tabela 1. Właściwości fizyczne adsorbentu – zeolit 13X [15]

Właściwość	Zeolit 13X
Powierzchnia właściwa (BET), m^2/s	726
Gęstość nasypowa adsorbentu, kg/m^3	689
Gęstość pozorna ziarna adsorbentu, kg/m^3	1100
Porowatość złoża, m^3/m^3	0,374
Porowatość ziarna adsorbentu, m^3/m^3	0,247
Średnica ziarna adsorbentu, m	0,0036
Efektywny promień porów ziarna adsorbentu, nm	23

Rys. 2. Zeolitowe sita molekularne 13X

Opis aparatury eksperymentalnej i metodyki pomiarowej



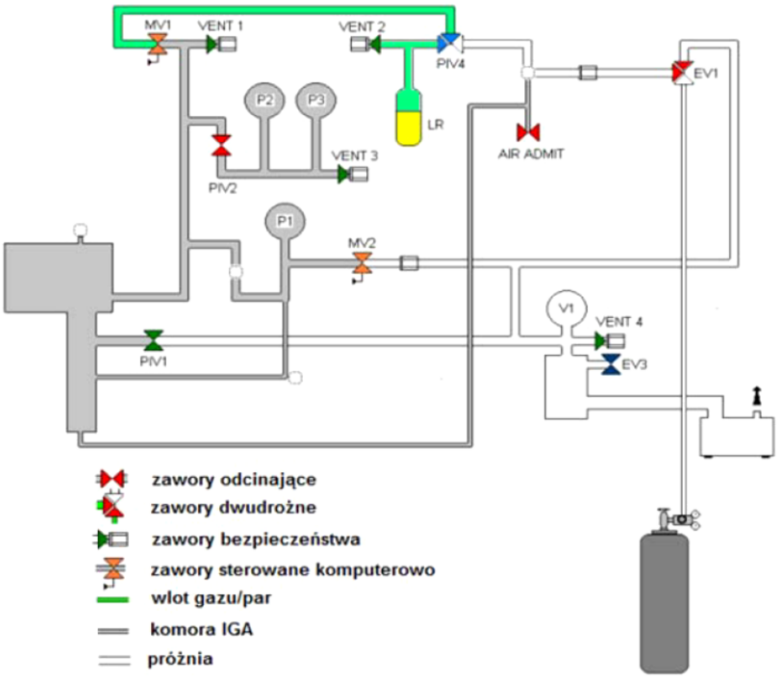
Rys. 3. Budowa systemu IGA-002 [18]

Badania kinetyki adsorpcji zostały wykonane za pomocą urządzenia IGA-002 (Hiden Isochema, Wielka Brytania). W systemie IGA głównym elementem jest waga posiadająca czułość pomiaru masy ważenia 0,1 µg [18]. Budowę systemu IGA-002 zaprezentowano na rys. 3.

Próbkę (adsorbent) umieszczono w sitku wykonanym ze stali nierdzewnej i podwieszonym do wagi za pomocą złotego łańcuszka oraz wolframowego drucika. Masa próbki wyniosła około 82 mg. Próbka została umieszczona w metalowym reaktorze umożliwiającego uzyskanie ultrawysokiej próżni. Reaktor był termostatowany przeponowo za pomocą cyrkulacyjnej łaźni wodnej GR 150 (Grant Instruments, Wielka Brytania) lub ogrzewany przeponowo za pomocą pieca elektrycznego Cryofurnace (Hiden Isochema, Wielka Brytania). Temperaturę próbki mierzono za pomocą czujnika Pt 100, który został umieszczony obok próbki. Temperatura próbki była kontrolowana poprzez regulator PID, który posiada dokładność: dla łaźni +/–0.05°C, dla pieca +/–0.1°C. Ciśnienie panujące w reaktorze było mierzone za pomocą manometru o czułości pomiaru +/– 0,625 Pa [17].

Przed dokonaniem pomiaru próbka adsorbentu była odgazowywana w temperaturze 200°C przy próżni wynoszącej 10^{-6} Pa przez okres 2 godzin. Taką wysoką próżnię można było osiągnąć dzięki zespołowi dwóch pomp próżniowych: pompy membranowej MD 1 (Vacuum-brand, Niemcy) i pompy turbomolekularnej TMU 071 P (Pfiffer Vacuum Technology, Niemcy). Po procesie odgazowania próbki, pomiar wielkości adsorpcji odbywał się w wybranych warunkach temperatury i ciśnienia. Źródłem dwutlenku węgla była butla ciśnieniowa. Czystość CO_2 wynosiła 99,995% [18].

System IGA-002 w oparciu o pomiary ciśnienia wewnątrz komory, w której znajdowała się próbka, automatycznie regulował zaworem wlotowym (źródło CO_2) i wylotowym (pompa próżniowa) reaktora, aby otrzymać zadaną wartość ciśnienia. W trakcie pomiaru dokonywano pomiarów masy próbki adsorbentu przy stałym ciśnieniu CO_2 i stałej temperaturze [18].



Rys. 4. Schemat systemu IGA-002 [19]

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Proces adsorpcji składa się z trzech etapów. Pierwszy to transport cząstek substancji ulegającej adsorpcji do zewnętrznej powierzchni ziaren, czyli dyfuzja zewnętrzna. Drugi to dyfuzja substancji adsorbowanej (adsorbatu) w głąb porów ziarna, czyli dyfuzja wewnętrzna. Trzeci to właściwy akt adsorpcji [11, 14, 20].

Szybkość procesu adsorpcji to przyrost ilości substancji zaadsorbowanej w czasie $q_t = f(t)$. Na podstawie wyników pomiarów kinetyki adsorpcji na pojedynczych ziarnach albo na cienkich warstwach adsorbentu określa się współczynniki kinetyczne. Dyfuzję wewnętrzną opisuje efektywny współczynnik dyfuzji, a dyfuzję zewnętrzną współczynnik wnikania masy. Właściwości kinetyczne, charakteryzujące szybkość adsorpcji informują o mechanizmach procesu w danym układzie oraz zależą od: stężenia początkowego, czasu kontaktu i masy adsorbentu. Bardzo pomocne w rozpoznaniu mechanizmów są modele kinetyczne [11, 13, 14].

Modele kinetyki adsorpcji

Do analizy kinetyki adsorpcji wytypowano modele reakcyjne odniesione do stężenia adsorbatu w fazie stałej. Aby skorelować modele z danymi eksperymentalnymi, wybrano równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu.

Równanie pseudo-pierwszego rzędu

W 1898 roku, Lagergren przedstawił równanie pseudo-pierwszego rzędu do opisu kinetyki procesu adsorpcji. To równanie uważane jest za początkowy model odnoszący się do szybkości adsorpcji w oparciu o zdolność adsorpcji i można je przedstawić w następujący sposób:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1}$$

gdzie q_e to wielkość adsorpcji nasycenia, q_t to wielkość adsorpcji w czasie t, a k_1 to stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu [21].

Równanie (1) przedstawia nieodwracalną kinetykę I rzędu i spełnia założenie odnośnie równowagi procesu sorpcji, ponieważ wykorzystuje parametr q_e. Scałkowanie równania (1) z warunkami brzegowymi $q_t = 0$ w czasie $t = 0$ i $q_t = q_t$ w czasie $t = t$, można zapisać następująco:

$$ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \tag{2}$$

Równanie (2) można przekształcić do zależności, dzięki której możliwe jest obliczenie stężenia substancji zaadsorbowanej w ziarnie ciała stałego po określonym czasie t [20, 21]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

Model pseudo-pierwszego rzędu został zastosowany do korelacji krzywych kinetyki adsorpcji dwutlenku węgla na zeolicie 13X. Wartości parametrów modelu i dopasowania przedstawiono w tabelach 2–3 oraz na rysunkach 5–10.

Równanie pseudo-drugiego rzędu

Kinetykę nieodwracalną pseudo-drugiego rzędu można opisać równaniem

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{4}$$

Równanie (4),tak jak w przypadku równania (1), mimo swojej nieodwracalnej postaci traktuje proces sorpcji jako odwracalny ze względu na użycie parametru q_e [20, 21]. Równanie (4) można przekształcić do postaci:

$$\frac{q_t}{{q_e}^2 - q_e q_t} = k_2 t \tag{5}$$

Równanie (5) można przedstawić postaci liniowej:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

którą można przekształcić do formy opisującej zmianę stężenia adsorbatu w sorbencie od czasu *t* [20, 21]:

$$q_t = \frac{{q_e}^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{7}$$

Model pseudo-drugiego rzędu zastosowano do korelacji krzywych kinetyki adsorpcji dwutlenku węgla na zeolicie 13X. Wartości parametrów modelu i dopasowania przedstawiono w tabelach 2–3 oraz na rysunkach 5–10.

Wartości parametrów modeli zostały obliczone za pomocą regresji nieliniowej przy użyciu oprogramowania Statistica 13.1 (Statsoft) poprzez dopasowanie ich do danych eksperymentalnych.

Średni błąd względny δ, który jest miarą dopasowania parametrów modelu do danych eksperymentalnych, został obliczony w następujący sposób:

$$\delta = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{q_{exp} - q_{sim}}{q_{exp}}\right| 100\% \tag{8}$$

gdzie: q_{exp} jest eksperymentalną zdolnością adsorpcji, q_{sim} to obliczona pojemność adsorpcji, a *N* to liczba punktów eksperymentalnych.

Współczynnik korelacji *R* to zależność liniowa między dwiema zmiennymi i jest obliczana za pomocą oprogramowania Statistica 13.1 (Statsoft). Jeżeli jego wartość jest podniesiona do kwadratu, wówczas R^2 to współczynnik determinacji, który jest miarą jakości dopasowania modelu. Mówi on o tym, jaki procent jednej zmiennej wyjaśnia zmienność drugiej zmiennej. Przyjmuje on wartości od 0 do 1.

WYNIKI

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano krzywe kinetyczne dla układu dwutlenek węgla – zeolit 13X. Krzywe kinetyczne wyznaczono dla temperatur 293, 303, 313, 323, 333 oraz 348 K przy ciśnieniu CO_2 równym 1,3 kPa i w przedziale czasu od 0 do 1000 s.

Spośród wybranych modeli, równanie modelu pseudo-pierwszego rzędu pozwala na dobre przewidywanie krzywych kinetycznych dwutlenku węgla na zeolicie 13X. Średni błąd względny dopasowania dla modelu pseudo-pierwszego rzędu wynosi około 2,82%. Uzyskane stałe modelu pseudo-pierwszego rzędu, średni błąd względny oraz współczynnik determinacji dla poszczególnych temperatur przedstawiono w tab. 2. Uzyskane stałe modelu pseudo-drugiego rzędu, średni błąd względny oraz współczynnik determinacji dla zadanych temperatur przedstawiono w tab. 3.

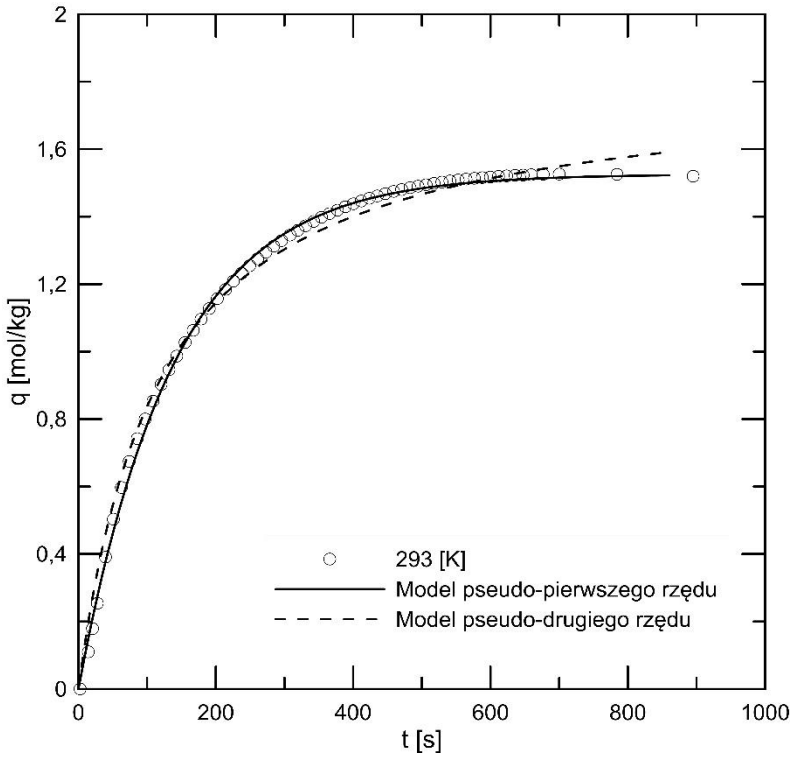
Tabela 2. Parametry modelu pseudo-pierwszego rzędu, współczynnika determinacji i średniego błędu względnego dla dwutlenku węgla na zeolicie 13X

T, K	q_e, mol/kg	k, 1/s	R^2	δ, %
293	1,5256	0,007	0,9979	3,61
303	1,1822	0,0081	0,9983	2,82
313	0,9524	0,0095	0,995	3,11
323	0,7008	0,0109	0,9974	2,72
333	0,4353	0,0131	0,9955	1,95
348	0,2713	0,0237	0,9923	2,72
			Wartość średnia	2,82

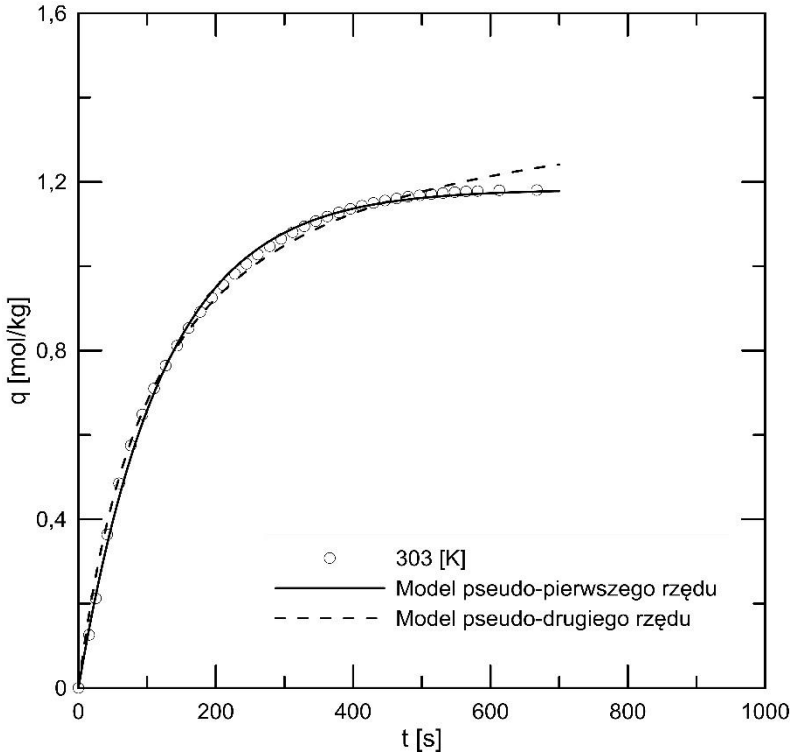
Tabela 3. Parametry modelu pseudo-drugiego rzędu, współczynnika determinacji i średniego błędu względnego dla dwutlenku węgla na zeolicie 13X

T, K	q_e, mol/kg	k, 1/s	R^2	δ, %
293	1,8047	0,0048	0,986	7,32
303	1,4395	0,0062	0,995	5,20
313	1,1195	0,0103	0,9798	6,75
323	0,7749	0,0213	0,963	8,05
333	0,4832	0,0404	0,9585	6,57
348	0,3001	0,1169	0,9766	8,08
			Wartość średnia	7,00

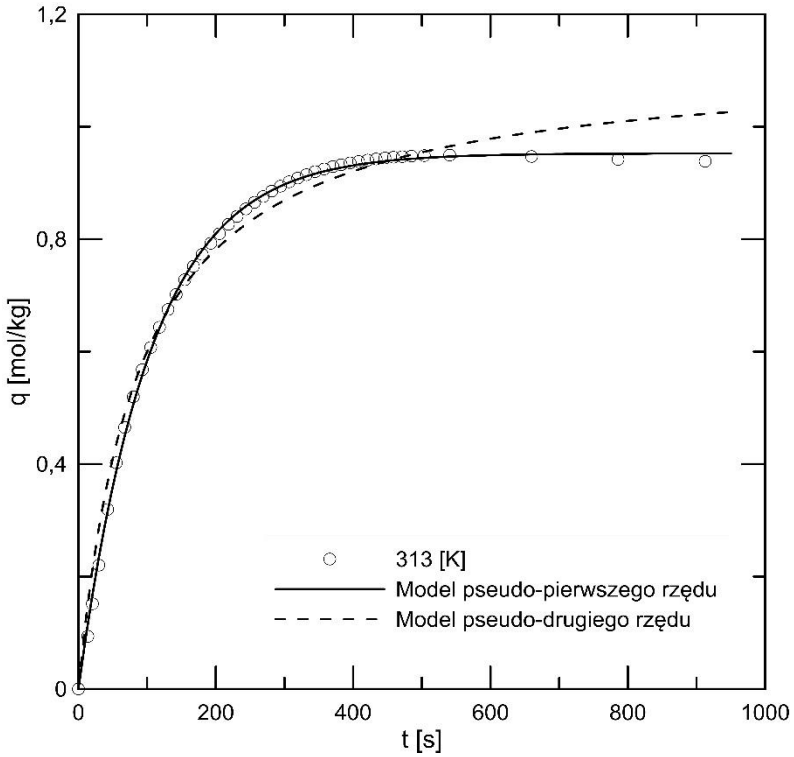
Dopasowanie modelu pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu do danych eksperymentalnych dla kinetyki adsorpcji dwutlenku węgla na zeolicie 13X przedstawiono na rys. 5–10.



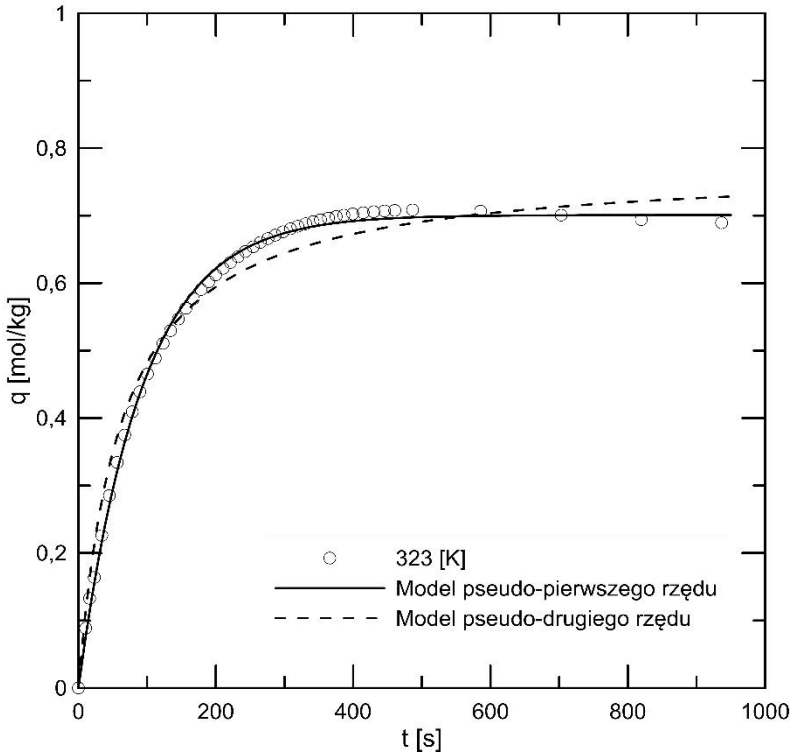
Rys. 5. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 293 K



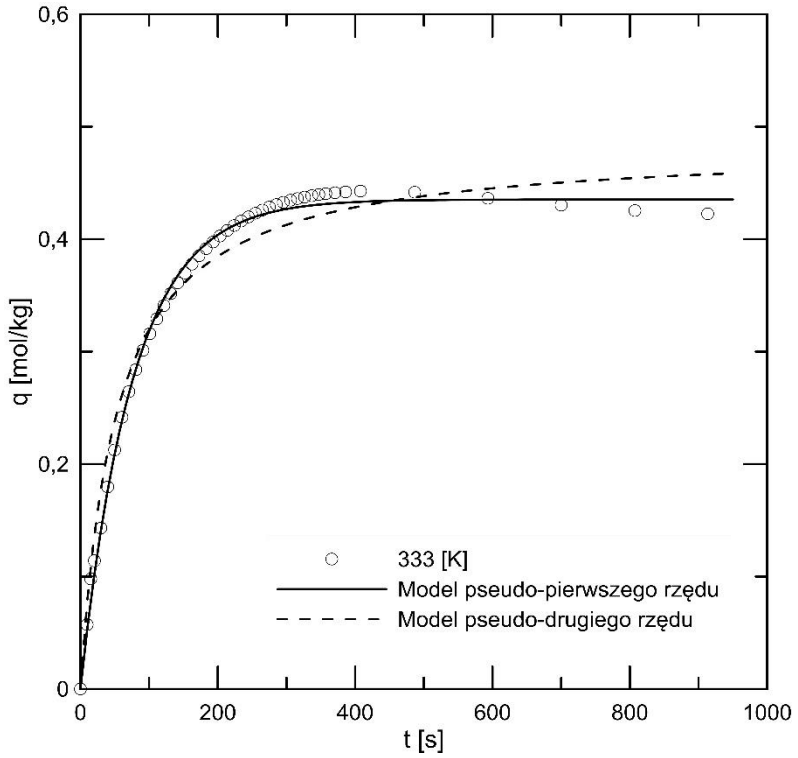
Rys. 6. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 303 K



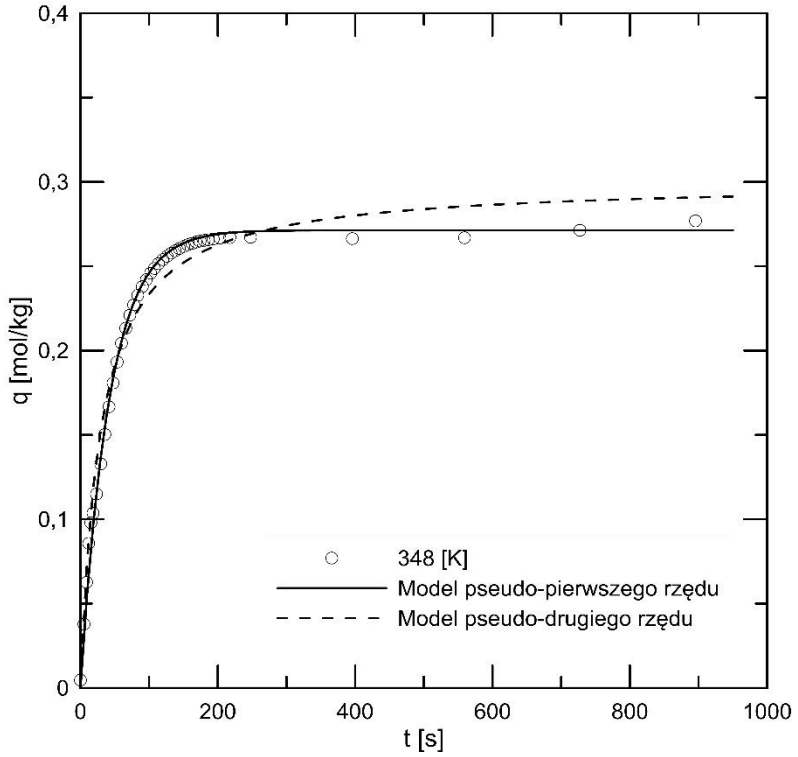
Rys. 7. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 313 K



Rys. 8. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 323 K



Rys. 9. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 333 K



Rys. 10. Eksperymentalna i skorelowana krzywa kinetyczna dwutlenku węgla na zeolicie 13X w temperaturze 348 K

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań w temperaturach 293, 303, 313, 323, 333, 348 K i pod ciśnieniem 1,3 kPa stwierdzono, że zeolit 13X charakteryzuje się wysoką zdolnością adsorpcji dwutlenku węgla i może być stosowany do jego zatrzymywania. Najwyższą zdolność adsorpcji 1,53 mol/kg uzyskano temperaturze 293,15 K i pod ciśnieniem 1,3 kPa.

Wyznaczone doświadczalnie krzywe kinetyczne dwutlenku węgla na zeolicie 13X opracowano za pomocą wybranych modeli kinetyki: pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Obliczone średnie błędy względne δ i współczynniki determinacji R^2 modeli dopasowanych do danych eksperymentalnych wykazały, że uzyskano dobrą zgodność. Z wybranych modeli lepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych wykazał model pseudo-pierwszego rzędu z względnym średnim błędem 2,82% i współczynnikiem determinacji 0,996. Analiza wyników badań i obliczeń wykazała, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się współczynnik kinetyczny, jest to związane z oporami przepływu masy. Obliczone współczynniki kinetyczne mogą być zastosowane przy modelowaniu matematycznym cyklicznych procesów adsorpcji stosowanych do usuwania dwutlenku węgla ze strumienia gazu przy zastosowaniu zeolitu 13X.

LITERATURA

[1] Kotowicz J., Janusz K. Manners of the reduction of the emission CO_2 from energetic processes. *RynekEnergii* 1 (2007) 10–18.
[2] Lin C.-C., Liu W.-T., Tan C.-S. Removal of Carbon Dioxide by Adsorption in a Rotating Packed Bed. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 2381–2386.
[3] Stewart C., Hessami M. A. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 403–420.
[4] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1998
[5] Miłek M. *Problemy z pakietem klimatyczno-energetycznym*. Wydawnictwo PWSZ. 2009
[6] Nowak W., Majchrzak-Kucęba I., Wawrzyńczak D., Bieniek J., Srokosz K., Błeszyński L., Zajączkowska J. Adsorpcyjne usuwanie CO_2 ze spalin kotłowych. *Energetyka* 1 (2014) 15–19.
[7] Dubiński J., Wachowicz J., Koteras A. Podziemne składowanie dwutlenku węgla – możliwości wykorzystania technologii CCS w polskich uwarunkowaniach. *Górnictwo i geologia*. 1 (2010) 5–19.
[8] Creamer A. E., Gao B. *Carbon Dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability. (2015).
[9] Tarkowski R., *Geologiczna sekwestracja CO_2*. Studia, Rozprawy, Monografie. IGSMiE PAN. (2005).
[10] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright I. Process in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 14–27.
[11] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT. (1999)
[12] Sarbak Z. *Adsorpcja i adsorbenty*. Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.(2000).
[13] Thomas W. J., Crittenden B. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann. (1998).
[14] Gabruś E. *Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej*. BEL Studio Sp. z o.o. (2016).
[15] Nastaj J. *Modelowanie wybranych procesów adsorpcyjnych i biosorpcyjnych w ochronie środowiska*. BEL Studio Sp. z o.o. (2013).
[16] Małecki Z., Rajewski J. Czas zeolitów. *Świat szkła* 116 (2008) 55–57.
[17] Keller J., Staudt R. *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms*. Springer.(2005).
[18] Nastaj J., Aleksandrzak T. Comparison of static and dynamic methods of adsorption isotherms determination. *20th International Congress of Chemical and Process Engineering* (2013) 25–29.
[19] User Manual. Hiden Isochema. (2007)
[20] Qiu H., LV Lu., Pan B.-C., Zhang Q-J., Zhang W.-M., Zhang Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10 (2009) 716–724.
[21] Perus R., Warchoł J., Chutkowski M. Kinetyka sorpcji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego na sorbentach naturalnych. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN* 7 (2006) 33–52.

Tomasz ZINKO, Paulina PIANKO-OPRYCH

ANALIZA NUMERYCZNA WPŁYWU KSZTAŁTU KANAŁÓW PRZEPŁYWU REAGENTÓW NA OSIĄGANĄ MOC POLIMEROWEGO OGNIWA PALIWOWEGO PEMFC

NUMERICAL ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL FLOW CHANNELS ON POWER

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

Streszczenie. Symulacje numeryczne zostały przeprowadzone w celu zwiększenia wydajności pojedynczego polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). W pierwszym kroku wykonano obliczenia CFD (Computational Fluid Dynamics) dla konstrukcji ogniwa, która charakteryzowała się kanałami dystrybucji paliwa i powietrza w kształcie podwójnej serpentyny. Następnie uzyskane wyniki zweryfikowano danymi pomiarowymi dla tożsamej geometrii [10]. Wysoka zgodność krzywych mocy i polaryzacji otrzymanych na drodze symulacji komputerowych z eksperymentalnymi świadczyła o poprawności zdefiniowanego modelu numerycznego ogniwa PEMFC. W kolejnym kroku analizie numerycznej poddano drugą konstrukcję ogniwa z równomierną siecią krzyżową kanałów dystrybucji reagentów. Takie rozwiązanie konstrukcyjne w założeniu miało zapewnić bardziej jednolity rozkład gazów wewnątrz ogniwa, od którego z kolei zależy poziom wykorzystania powierzchni aktywnej katalitycznie i wielkość generowanej przez ogniwo mocy. Po porównaniu wyników dwóch przypadków numerycznych okazało się, że wyższe wartości mocy w badanym zakresie prądu i napięcia uzyskano dla ogniwa PEMFC z kanałami w kształcie podwójnej serpentyny. Pomimo, iż modyfikacja podstawowej geometrii nie poprawiła właściwości ogniwa, to badania nad nią pokazały, że budowa bardziej skomplikowanej geometrii nie zawsze gwarantuje poprawę osiągów ogniwa. W przyszłości planowane jest prowadzenie dalszych prac modyfikacji konstrukcji i poszukiwanie optymalnych rozwiązań dla ogniwa PEMFC.

Słowa kluczowe: CFD, ogniwo paliwowe, PEMFC, kanały przepływu reagentów, charakterystyka mocy, krzywa polaryzacji, rozkład gęstości prądu.
Keywords: CFD, fuel cell, PEMFC, flow channel design, current-power curve, polarization curve, current density distribution.

WPROWADZENIE

W dobie wysokiego zapotrzebowania na energię elektryczną oraz rosnącej świadomości społeczeństwa o ochronie środowiska i szybkim wyczerpywaniu paliw kopalnianych, ogromnego znaczenia nabierają alternatywne i odnawialne źródła energii. Jedną z technologii przyszłości wydają się być ogniwa paliwowe.

Ogniwa paliwowe zasilane wodorem charakteryzują się zerową emisją szkodliwych zanieczyszczeń, wysoką sprawnością elektryczną w zakresie 40-60% (w systemach kogeneracji

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

energii elektrycznej i ciepła nawet 90%), modułowością w budowie, skalowalnością mocy, szerokim spektrum zastosowania oraz cichą pracą bez drgań i ruchomych części w eksploatacji [1, 2]. Do powszechnego zastosowania w przemyśle i życiu codziennym zniechęcają wciąż wysokie koszty produkcji i koszty materiałowe oraz krótka żywotność, czy niska trwałość ogniw. Wynika to z pracy w specyficznych warunkach: w środowisku utleniająco-redukcyjnym i podwyższonej temperaturze operacyjnej, które sprzyjają korozji i degradacji ogniw.

Wewnątrz ogniwa paliwowego ma miejsce wiele złożonych zjawisk elektrochemicznych i mechanizmów transportu. Zauważono [3] bezpośredni wpływ rozkładów paliwa i utleniacza w kanałach dystrybucji reagentów na występowanie punktów podwyższonej temperatury i gęstości prądu prowadzących do przyspieszonego zużywania i degradacji ogniw oraz obszarów obniżonej generacji mocy wpływającej na niewykorzystanie całkowitej aktywnej elektrochemicznie powierzchni ogniwa powodującej spadek wydajności ogniw. Kluczowym aspektem jest odpowiedni poziom utleniacza w katodzie. Zbyt niska zawartość tlenu objawia się niepożądanymi lokalnymi obszarami obniżonej generacji prądu lub nawet całkowitego jego braku, a w rezultacie spadkiem mocy urządzenia. Z kolei przeszacowana wartość utleniacza wpływa na wzrost oporu jonowego, powodując zmniejszenie wydajności układu [4]. Kolejną istotną kwestią w ogniwie PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) jest zawartość wody, która ma ogromny wpływ na przewodność protonów, właściwości transportowe i drożność gazów [5–7].

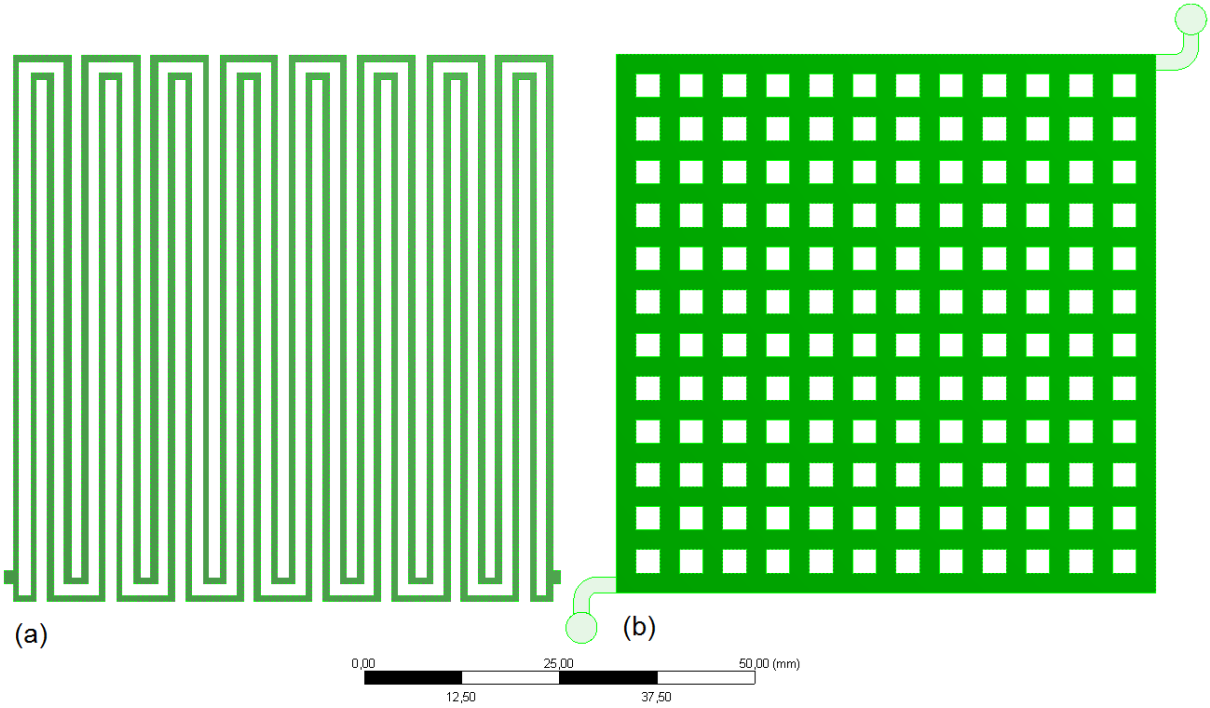
Wydłużenie żywotności i zwiększenie wydajność ogniw wymaga dogłębnego poznania zjawisk i optymalizacji parametrów procesowych. Wymaga to przeprowadzenia licznych testów i budowy prototypów konstrukcji. W celu ograniczenia wydatków w fazie projektowej stosuje się analizy komputerowe CFD (Computational Fluid Dynamics, czyli Numerycznej Mechaniki Płynów), które umożliwiają ocenę warunków hydrodynamicznych, uzyskanie rozkładów parametrów wewnątrz układu (gdzie dostęp jest ograniczony, kosztowny lub wręcz niemożliwy w warunkach laboratoryjnych), optymalizację warunków pracy oraz testowanie różnych konfiguracji konstrukcji i zmian kształtu bez konieczności budowy prototypów dla kolejnych założeń projektowych. Wpływ nawrotu kanału przepływu w kształcie „U” na warunki hydrodynamiczne w ogniwie badano w [8]. W pracy [9] pokazano, iż przeciwprądowy przepływ reagentów w ogniwie poprawia jednorodność rozkładu temperatury oraz udziałów składników w stosunku do przepływu współprądowego. Zastosowanie CFD pozwala zbadać również pracę układu w skrajnych warunkach, zagrażających bezpieczeństwu bądź skutkujących uszkodzeniem konstrukcji.

W związku z powyższym postanowiono przeprowadzić analizę numeryczną ogniw polimerowych i zbadać wpływ dwóch konstrukcji kanałów dystrybucji: w kształcie podwójnej serpentyny oraz równomiernej sieci krzyżowej. Celem analizy było podjęcie próby zwiększenia wydajności ogniwa poprzez przetestowanie nowego rozwiązania konstrukcyjnego kanałów PEMFC, które z założenia miało zapewniać bardziej jednolity rozkład gazów wewnątrz ogniwa.

MODEL NUMERYCZNY

Przedmiotem badań numerycznych były dwa ogniwa polimerowe PEMFC zasilane czystym wodorem. Bazowe ogniwo charakteryzowało się kanałami przepływu paliwa

i utleniacza w kształcie podwójnej serpentyny (rys. 1a). W drugim przypadku ogniwa zmodyfikowanego zaprojektowano system dystrybucji paliwa i powietrza w kształcie równomiernej sieci kanalików z kwadratowymi wypustkami o boku 3 mm (rys. 1b). Geometrie ogniw poza kanałami dystrybucji reagentów składały się z warstw katalizatora, warstw dyfuzyjnych, kolektorów zamykających układ po stronie anody i katody oraz rozdzielającej elektrody membrany. Modele geometryczne oraz ich dyskretyzacja na elementy skończone zostały wykonane przy użyciu oprogramowania ANYSYS Workbench 15.0.



Rys. 1. Geometria kanałów przepływu paliwa i utleniacza dla bazowego (a) i zmodyfikowanego (b) ogniwa PEMFC

Obliczenia przepływowe sprzężone z elektrochemicznymi przeprowadzono wykorzystując trójwymiarowy i stacjonarny model składający się z równań zachowania masy, pędu, składników reakcji i energii oraz potencjału elektrycznego dopełnionymi źródłami wynikającymi ze zjawisk zachodzących wewnątrz ogniwa, które przedstawiono w tabeli 1. Założono przepływ laminarny i nieściśliwy, idealną mieszaninę gazów, jednorodność i izotropowość parametrów materiałowych.

Tabela 1. Równania modelu ogniwa PEMFC

Nazwa	Równanie	Nr
Bilans masy	$\nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0$	(1)
Bilans pędu	$\nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \bar{v}) + S_M$	(2)
Bilans składników	$\nabla \cdot (\rho \bar{v} y_j) = \nabla \cdot (\rho D_j \nabla y_j) + S_j$	(3)
Bilans energii	$\nabla \cdot (\rho c_p T \bar{v}) = \nabla \cdot \left((\varepsilon k_f + (1-\varepsilon) k_s) \nabla T - \sum_j c_p T J_j \right) + S_h$	(4)
Źródła pędu	$S_M = -\frac{\mu}{K} \varepsilon \bar{v}$	(5)

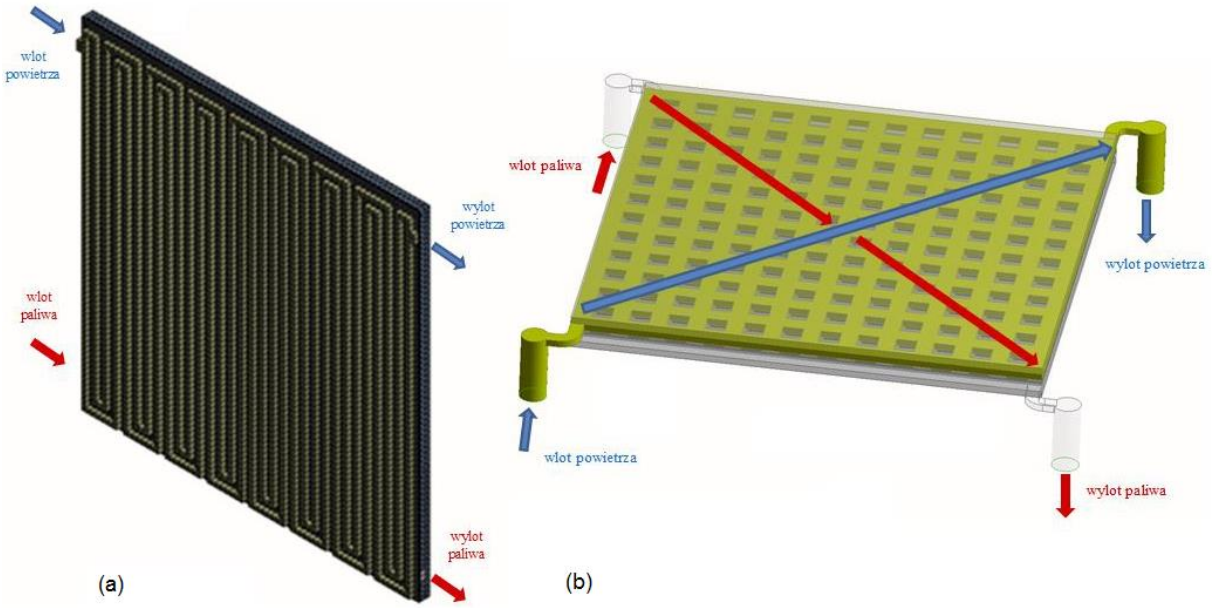
Źródła energii	$S_h = I^2 R_{ohm} + h_{reaction} + \eta R_{an,cat} + h_{phase}$	(6)
Źródła składników	$S_{H_2} = -\frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an},\ S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{cat},\ S_{H_2O} = \frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{an}$	(7-9)
Bilans potencjału elektrycznego	$\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) + R_s = 0,\ \nabla \cdot (\sigma_m \nabla \phi_m) + R_m = 0$	(10-11)
Źródła prądu w anodzie i katodzie	$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{X_{H_2}}{X_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT} \right)$	(12)
	$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{X_{O_2}}{X_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(- e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right)$	(13)

Oznaczenia: c_p – ciepło właściwe [J/(kg·K)], D_j – współczynnik dyfuzji składnika [m^2/s], F – stała Faraday'a [C/mol], h_{phase} – ciepło utajone [J], $h_{reaction}$ – ciepło reakcji [J], I – prąd [A], i – referencyjna gęstość prądu wymiany [C/(m^2·s)], J – strumień dyfuzyjny [1/m^{2}s], K – przepuszczalność materiału [m^2], k – przewodność cieplna [W/(m·K)], $M_{w,j=}$–masa składnika [kg/mol], n – liczba elektronów, p – ciśnienie [Pa], R – stała gazowa [J/(K·mol)], R_{Ohm} – opór elektryczny [Ohm], R – objętościowy człon transportu prądu [C/(m^2·s)], s – objętościowe udziały pary wodnej, S – człony źródłowe [mol/(m^3·s)], t – czas [s], T – temperatura [K], V_{OC} – napięcie układu bez obciążenia [V], X – lokalne stężenia składnika [mol/m^3], y – udział masowy składnika [kg/kg], α – współczynnik transportu w ogniwie, ε – porowatość, λ – współczynnik stechiometryczny, μ – lepkość dynamiczna [Pa·s], η – potencjał aktywacji [V], ρ – gęstość [kg/m^3], $\bar{v}$ – wektor prędkości [m/s], σ_m – przewodność elektryczna membrany [1/(Ohm·m)], ϕ – potencjał elektryczny [V], s – ciało stałe, f – płyn, an – anoda, cat – katoda, mem – membrana.

Symulacje wykonano dla temperatury pracy ogniwa 80^{o}C przy stechiometrycznych masowych natężeniach przepływu paliwa i powietrza w stosunku 1.5:4 oraz definiując właściwości materiałowe zgodnie z tabelą 2. System dystrybucji paliwa i powietrza w obu ogniwach PEMFC pokazano na rys. 2.

Tabela 2. Właściwości materiałowe warstw ogniwa PEMFC

Warstwa	Właściwość	Wartość	Jednostka
Kolektor prądu	Gęstość	2719	kg/m^3
	Pojemność cieplna	871	J/(kg·K)
	Przewodność cieplna	100	W/(m·K)
	Przewodność elektryczna	10^6	1/(Ohm·m)
Warstwa katalizatora oraz dyfuzyjna	Gęstość	2719	kg/m^3
	Pojemność cieplna	871	J/(kg·K)
	Przewodność cieplna	10	W/(m·K)
	Przewodność elektryczna	5000	1/(Ohm·m)
Membrana	Gęstość	1980	kg/m^3
	Pojemność cieplna	2000	J/(kg·K)
	Przewodność cieplna	2	W/(m·K)
	Przewodność elektryczna	10^{-16}	1/(Ohm·m)



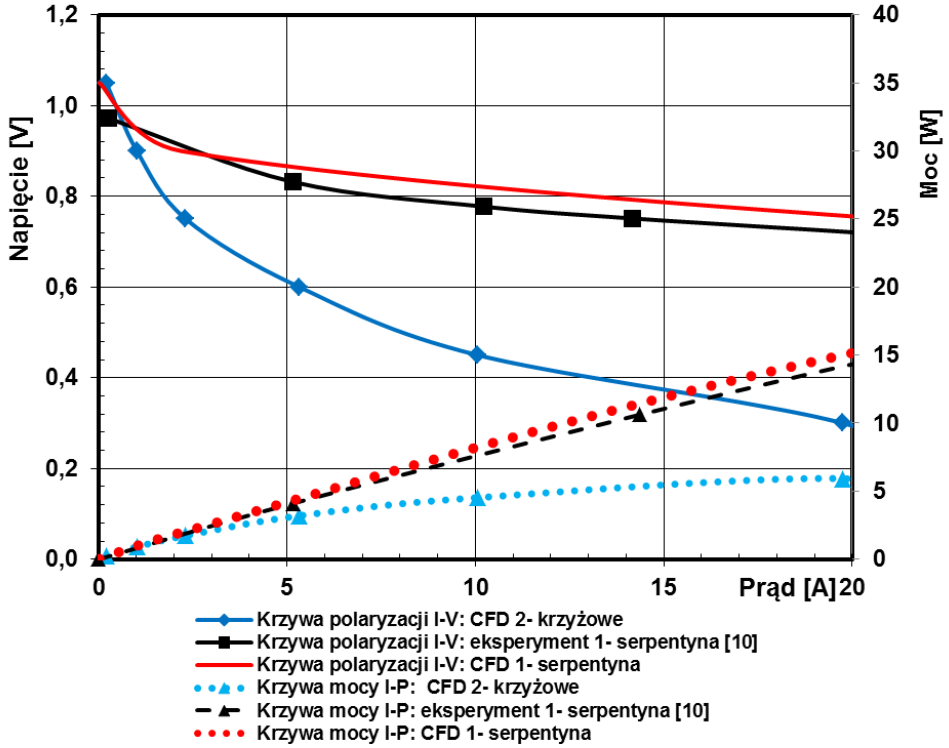
Rys. 2. System dystrybucji paliwa i utleniacza dla bazowego (a) i zmodyfikowanego (b) ogniwa PEMFC

DYSKUSJA WYNIKÓW

W wyniku przeprowadzonych symulacji numerycznych uzyskano krzywe polaryzacji i charakterystyki mocy, które pozwalają porównać wydajność ogniwa przy takich samych parametrach początkowych. Na rys. 3 przedstawiono zależności prąd-napięcie i prąd-moc dla dwóch przypadków, kolejno liniami ciągłą i przerywaną – czerwonymi dla PEMFC z kanałami w kształcie podwójnej serpentyny oraz niebieskimi dla PEMFC z równomierną siecią krzyżowych kanałów. Dodatkowo, w celu dokonania walidacji poprawności utworzonego modelu numerycznego, jego wyniki porównano z danymi literaturowymi [10] krzywych polaryzacji i mocy dla ogniwa o identycznej geometrii do wariantu podwójnej serpentyny. Dane eksperymentalne zaznaczono na rys. 3 kolorem czarnym.

Porównanie krzywych obliczeniowych i pomiarowych dla ogniwa serpentynowego ukazuje ich wysoką zbieżność dla prądu w zakresie od 0 do 20 A, wskazując na poprawność zdefiniowanego modelu CFD. Zestawiając rezultaty dwóch przypadków numerycznych, można dostrzec, że wartości prądu i mocy są wyższe dla ogniwa PEMFC z kanałami podwójnej serpentyny. Świadczy to o korzyści wykorzystania takiej konstrukcji ogniwa.

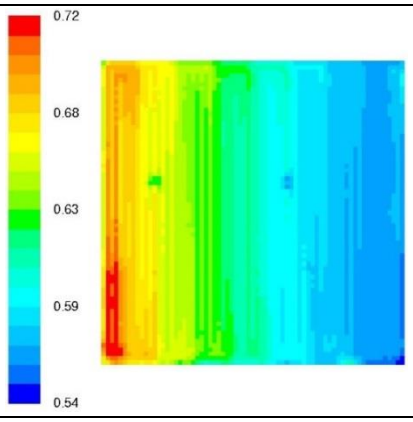
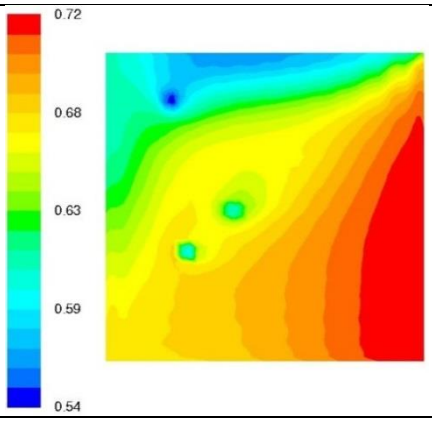
Analizując rozkłady udziałów masowych wodoru i tlenu oraz gęstości prądu przy napięciu pracy ogniwa 0.75 V, które przedstawiono w tabeli 3, można zauważyć, iż serpentynowy kształt kanałów reagentów sprzyjał ujednoliceniu rozkładu parametrów, prowadząc do lepszego wykorzystania aktywnej chemicznie powierzchni ogniwa PEMFC i wyższych osiągów mocy. Zauważalne jest również to, że rozkłady udziałów masowych składników i gęstości prądu zależą od kierunku przepływu w kanałach utleniacza, a nie paliwa.



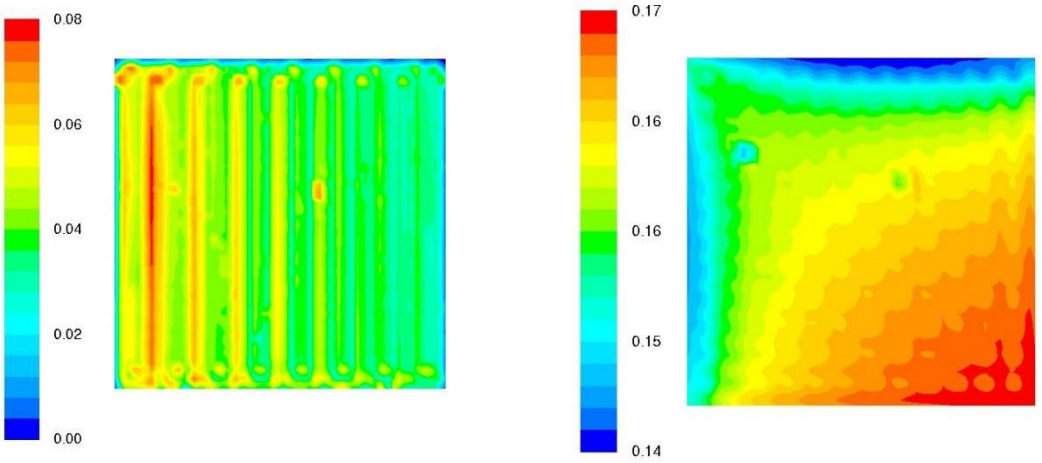
Rys. 3. Charakterystyki mocy (linia przerywana) i polaryzacji (linia ciągła) dla ogniw PEMFC z kanałami: krzyżowymi (niebieski) oraz w kształcie podwójnej serpentyny (czerwony) wraz z danymi pomiarowymi dla geometrii podwójnej serpentyny z [10] (czarny)

Poprzez weryfikację wyników obliczeniowych z pomiarami [10] dowiedziono, że zbudowany model CFD dla ogniwa polimerowego jest poprawny. W pracy pokazano, iż wyższymi wartościami mocy w badanym zakresie prądu i napięcia charakteryzowała się konstrukcja ogniwa PEMFC z kanałami w kształcie podwójnej serpentyny w porównaniu do konstrukcji z siecią kanałów krzyżowych. Wynikało to z lepszej dystrybucji paliwa i utleniacza w ogniwie, co bezpośrednio wpływało na lokalne rozkłady generowanego prądu elektrycznego.

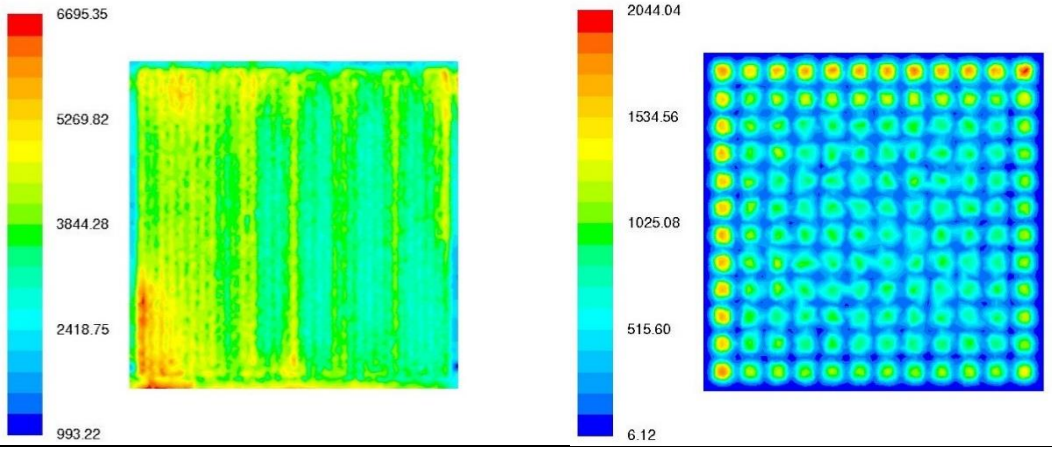
Tabela 3. Rozkłady wybranych parametrów w ogniwach PEMFC przy napięciu pracy 0,75 V

PEMFC z kanałami serpentynowymi	PEMFC z kanałami krzyżowymi
	

(a) Rozkłady udziałów masowych wodoru [kg/kg]



(b) Rozkłady udziałów masowych tlenu [kg/kg]



(c) Rozkłady gęstości prądu [A/m^2]

PODSUMOWANIE

Układ o zmodyfikowanej geometrii z siecią krzyżowych kanałów, który wydawał się zapewniać bardziej równomierny rozkład gazów w przestrzeni ogniwa, okazał się w tym przypadku gorszym rozwiązaniem. Należy podkreślić, iż efekt ten mimo, że nie przyniósł odpowiedzi na to, jak należy zmodyfikować bazową geometrię, jest istotny, gdyż pokazuje, że pójście w kierunku rozdrobnienia strumienia i skomplikowania geometrii wcale nie gwarantuje lepszych osiągów ogniwa. Modelowanie CFD w tym przypadku pozwoliło na zaoszczędzenie środków na materiały i czasu pracowników w warsztacie, które byłyby poświęcone na skonstruowanie i przetestowanie ogniwa o konstrukcji, która mimo początkowych oczekiwań nie spełniła założeń poprawy wydajności ogniwa.

Fakt, iż zdefiniowany model matematyczny dobrze przewiduje zachowanie dla bazowej geometrii ogniwa z serpentynowymi kanałami, pozwala patrzyć z optymizmem na dalsze działania. Niezbędne jest testowanie kolejnych modyfikacji konstrukcji i poszukiwanie optymalnego rozwiązania dla ogniwa. Zgodność obliczeń z danymi doświadczalnymi [10] daję pewność, iż

opracowana procedura modelowania numerycznego, niezależnie od geometrii, dostarczy wiarygodnych wyników wartości napięć, prądu i mocy podczas badania nowych rozwiązań konstrukcyjnych ogniwa paliwowego PEMFC.

LITERATURA

[1] Li H., Knights S., Shi Z., Van Zee J. W., Zhang J. Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies, *CRC Press, Boca Raton* (2010) 20–339.

[2] Andersson M., Yuan J., Sunden B. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012) 773–788.

[3] Wang X.D., Duan Y.Y., Yan W.M., Lee D.J., Su A., Chie P.H. Channel aspect ratio effect for serpentine proton exchange membrane fuel cell: Role of sub-rib convection, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 684–690.

[4] Vega-Leal A.P., Palomo F.R., Barragán., García C., Brey J.J. Design of control systems for portable PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 194–197.

[5] Kunusch C., Puleston P., Mayosky M. *Sliding-mode control of PEM fuel cells*. Advances in Industrial Control, Springer-Verlag, London (2012) 13–33.

[6] Iranzo A., Boillat P., Felipe Rosa F. Validation of a three dimensional PEM fuel cell CFD model using local liquid water distributions measured with neutron imaging, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 7089–7099.

[7] Ferreira R.B., Falcão D.S., Oliveira V.B., Pinto A.M.F.R. 1D + 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell, *Applied Energy* 203 (2017) 474–495.

[8] Choopanya P.,Yang Z. An effective mesh strategy for CFD modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 6445–6456.

[9] Bednarek T., Tsotridis G. Issues associated with modelling of proton exchange membrane fuel cell by computational fluid dynamics, *Journal of Power Sources* 343 (2017) 550–563.

[10] Giacoppo G., Barbera O., Briguglio N., Pianko-Oprych P., Cipiti F. How the operative conditions influence the current distribution in a PEMFC: an experimental study through a high-resolution segmented cell, *Hypothesys XII, Siracusa* (2017).