

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

## Recenzenci

ZOFIA LENDZION-BIELUŃ  
ANNA BŁOŃSKA-TABERO  
AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK  
DARIUSZ MOSZYŃSKI  
ELŻBIETA TOMASZEWICZ  
ELWIRA WRÓBLEWSKA  
MARTA SAWICKA

WYDANO ZA ZGODĄ REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZ-  
NEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-256-8

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

## Spis treści

### Referaty

<b>Paweł Adamski, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki, Agata Komorowska, Aleksander Albrecht</b> Rozwiązywanie struktury związków krystalicznych na przykładzie tlenku ceru(IV) .....	9
<b>Aleksandra Borzyszkowska, Jacek G. Sośnicki, Łukasz Struk, Magdalena Perużyńska</b> Metody analityczne stosowane w badaniu płynów ustrojowych pacjenta .....	11
<b>Artur Jurkowski</b> Wpływ temperatury redukcji na liczbę miejsc aktywnych w katalizatorze żelazowym dotowanym kobaltem .....	15
<b>Krzysztof Kowalski, Elżbieta Gabruś, Dorota Downarowicz</b> Adsorpcyjne usuwanie tetrachlorometanu z powietrza na nieruchomym złożu węgla aktywnego .....	17
<b>Joanna Lechowska, Marian Kordas, Rafał Rakoczy</b> Charakterystyka cyrkulacji cieczy w reaktorze airlift wspomaganym wirującym polem magnetycznym .....	22
<b>Jakub Łopiński, Ewelina Bek, Krzysztof Kowalczyk</b> Powłoki ogniochronne modyfikowane haloizytem .....	26
<b>Edyta Makuch, Daria Kądziołka</b> Wpływ związków aktywnych biologicznie na działanie przeciwgrzybowe frakcji uzyskanych podczas prowadzenia procesów destylacji surowców roślinnych .....	30
<b>Marta Pawlikowska</b> Synteza i charakteryzacja nowych mikrokrystalicznych molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) wapnia(II), manganu(II) i europu(III) .....	34
<b>Joanna Pietrzyk, Barbara Roman, Ewa Janus</b> Synteza i zastosowanie cieczy jonowych do obróbki biomasy .....	37
<b>Maja Rejek</b> Preparatyka fotokatalizatorów TiO <sub>2</sub> z użyciem ekstraktów roślinnych i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody .....	41
<b>Adam Sarnecki, Paweł Adamski, Aleksander Albrecht, Agata Komorowska, Marlena Nadziejko</b> Badania powierzchni tlenków tytanu domieszkowanych azotem .....	43
<b>Karolina Stępień, Mirosława El Fray</b> Otrzymywanie i charakterystyka nanowłókien polimerowych .....	45
<b>Kacper Szymański, Paulina Sienkiewicz, Piotr Zadrożny, Sylwia Mozia</b> Wpływ zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran z poleterosulfonu .....	49

**Sandra Tylutka, Maciej Jabłoński**

Reakcje typu hazard – ocena ich ryzyka oraz zwiększenia bezpieczeństwa na przykładzie reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi ..... 52

**Patrycja Wilczewska, Agnieszka Fiszka-Borzyszkowska, Aleksandra Bielicka-Giełdoń, Ewa Maria Siedlecka**

Fotokatalityczna degradacja leków przeciwnowotworowych w obecności  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{1,7}\text{Br}_{0,7}$  – kinetyka, mechanizm oraz ekotoksyczność ..... 54

**Tomasz Zinko, Paulina Pianko-Oprych**

Analiza numeryczna wpływu kształtu kanałów przepływu reagentów na osiąganą moc polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC ..... 56

**Plakaty****Marcelina Adamska, Alicja Bachmatiuk, Łukasz Kilański, Urszula Narkiewicz, Anna Jędrzejewska**

Badanie właściwości magnetycznych, elektrycznych i termicznych kompozytów nanowstążki grafenowe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ..... 62

**Aleksander Albrecht, Paweł Adamski, Agata Komorowska, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki**

Wytwarzanie cienkich warstw metalicznych na powierzchni MgO ..... 64

**Aleksandra Antoniewicz, Elżbieta Gabruś**

Określanie parametrów adsorbera z nieruchomym złożem do pochłaniania lotnych związków organicznych ..... 66

**Martyna Borysiak, Elżbieta Gabruś**

Analiza oporów transportu masy w procesie ultrafiltracji białka jaja kurzego ..... 70

**Daria Czuryżkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki**

Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem fungicydowym ..... 74

**Maciej Jabłoński, Alicja Dzienisz**

Badania desorpcji wody i izopropanolu na zeolicie HiSiv 3000 ..... 77

**Artur Frąckowiak, Piotr Tabero**

Reaktywność  $\text{WO}_3$  i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  w stopionym  $\text{V}_2\text{O}_5$  ..... 81

**Monika Gdaniec, Agnieszka Prokop, Elżbieta Filipek**

Synteza i właściwości faz w pseudodwuskładnikowym układzie  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}\text{-BaO}$  ..... 83

**Artur Giezek, Paula Ossowicz**

Ciecze jonowe o aktywności farmakologicznej ..... 87

**Amanda Grylewicz, Sylwia Mozia**

Wpływ dodatku nanocząstek halozytu na właściwości ultrafiltracyjnej membrany z polietersulfonu ..... 90

**Tomasz J. Idzik, Zofia Myk, Jacek G. Sońnicki**

Synteza policyklicznych pochodnych piperydiny z wykorzystaniem pochodnych benzomorfanonów opartych na szkielecie 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu. Wpływ pierścienia cyklopropanu na dystrybucję produktów ..... 94

<b>Wojciech Juszkiwicz, Elwira K. Wróblewska, Marta J. Sawicka</b> Optyczna ocena postępu dyfuzji w polilaktydzie .....	98
<b>Damian Kaczmarek, Daria Czuryzkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Michał Niemczak</b> Herbicydowe bisamoniowe ciecze jonowe .....	101
<b>Joanna Kleboko, Paula Ossowicz</b> Reakcje wieloskładnikowe MCR w środowisku aminokwasowych cieczy jonowych .....	104
<b>Agata Komorowska, Paweł Adamski, Marlena Nadziejko, Adam Sarnecki, Aleksander Albrecht</b> Proces azotowania nanokrystalicznego żelaza mieszaniną amoniakalno-wodorową .....	108
<b>Anna Koza, Konrad Witkiewicz</b> Rozwiązania konstrukcyjne kolumn adsorpcyjnych w regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego wspomaganą ogrzewaniem mikrofalowym .....	110
<b>Magdalena Maciejkowicz</b> Nowe nanokrystaliczne materiały szelitowe domieszkowane jonami $Nd^{3+}$ .....	113
<b>Adam Maćkowiak, Daria Czuryzkiewicz</b> Ciecze jonowe z kationem acetylocholinylowym i anionem herbicydowym .....	117
<b>Anna Maria Marusić, Magdalena Maciejkowicz, Elżbieta Tomaszewicz</b> Nowe molibdeniano(VI)-wolframiany(VI) ołowiu(II) i terbu(III) otrzymane metodą reakcji w fazie stałej oraz spalania .....	120
<b>Karolina Mozelewska, Zbigniew Czech</b> Dwustronne taśmy samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie .....	123
<b>Zofia Myk, Jacek G. Sośnicki</b> Regioselektywna synteza 4-benzhydrylowych pochodnych 3,4-dihydropirydyn(o)-2-(ti)onu na drodze addycji nukleofilowej do pirydyn(o)-2-(ti)onów .....	126
<b>Marlena Nadziejko, Agata Komorowska, Adam Sarnecki, Paweł Adamski, Aleksander Albrecht, Dariusz Moszyński</b> Azotki kobaltu i molibdenu domieszkowane solami manganu .....	130
<b>Michał Niemczak, Tomasz Rzemieniecki, Damian Kaczmarek</b> Herbicydowe ciecze jonowe z kationem amoniowym zawierającym podstawnik alkoksymetylowy i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym .....	132
<b>Patrycja Parnicka, Joanna Nadolna, Adam Hirsch, Adriana Zaleska-Medynska</b> Synteza i charakterystyka ditlenku tytanu modyfikowanego holmem oraz węglem do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej .....	135
<b>Ewa Pawłowska, Piotr Tabero</b> Wykorzystanie spektroskopii IR i UV-Vis-NIR/DRS do badania faz tworzących się w układach $Nb_2O_5-MO_3$ , gdzie $M = Mo$ i $W$ .....	138
<b>Kinga Pieczyńska, Marta Pawlikowska, Elżbieta Tomaszewicz</b> Nowe nano- i mikrokryształiczne materiały dotowane jonami $Mn^{2+}$ i $Pr^{3+}$ .....	140
<b>Katarzyna Przywecka, Barbara Grzmil, Krzysztof Kowalczyk</b> Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych .....	144

---

<b>Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek, Daria Czurylszkiewicz, Michał Niemczak</b> Herbicydowe 2,4-dichlorofenoksyoctany z kationem 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowym .....	148
<b>Anna Rzuchowska, Anna Szady-Chełmieniecka, Agata Markowska-Szczupak, Wojciech Schilf, Zbigniew Rozwadowski</b> Badania spektroskopowe oraz wstępna ocena aktywności biologicznej i katalitycznej kompleksów palladowych zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów .....	151
<b>Bartłomiej Sawicz, Artur Frąckowiak, Piotr Tabero</b> Reaktywność faz w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	155
<b>Paulina Sienkiewicz, Dominika Darowna, Sylwia Mozia</b> Wpływ rozpuszczalnika na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz separacyjne membran z polieterosulfonu modyfikowanych MgO .....	157
<b>Piotr Staciwa, Daniel Sibera, Urszula Narkiewicz</b> Wpływ stężenia aktywatora na właściwości fizyczne sfer węglowych .....	160
<b>Alicja Szymańska</b> Zwiększanie mikroporowatości Mironektonu do procesu adsorpcji $\text{CO}_2$ .....	164
<b>Ewelina Świątek, Paula Ossowicz</b> Biodostępność leków .....	167
<b>Patrycja Wesołowska</b> Możliwości aplikacyjne procesu destylacji membranowej – odsalanie wody .....	170
<b>Agnieszka Wojciechowska</b> Synteza nanocząstek magnetycznych metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalami .....	172
<b>Kamila Zabielska, Tomasz Aleksandrak, Elżbieta Gabruś</b> Kinetyka adsorpcji w układzie zeolit 13X–diltlenek węgla .....	175

# Referaty





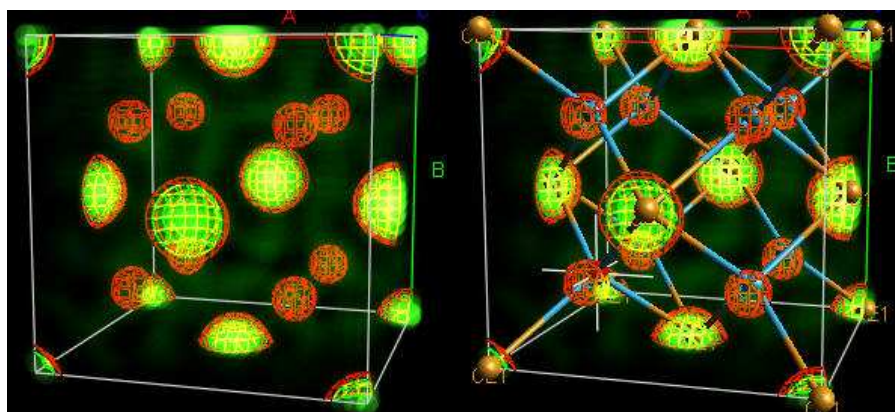
Paweł ADAMSKI<sup>1</sup>, Marlena NADZIEJKO, Adam SARNECKI, Agata KOMOROWSKA,  
Aleksander ALBRECHT

## ROZWIĄZYWANIE STRUKTURY ZWIĄZKÓW KRystalicznych NA PRZYKŁADZIE TLENKU CERU(IV)

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

Rentgenowska analiza strukturalna (RAS) pełni ważną rolę w charakterystyce krystalicznych związków nieorganicznych i organicznych. Metody RAS pozwalają zarówno na identyfikację danego materiału jak i na określenie jego parametrów strukturalnych. Dynamiczny rozwój RAS w ostatnim stuleciu zaowocował opracowaniem skutecznych metod wyznaczania struktury związków na poziomie atomowym przy użyciu danych dyfrakcyjnych. Zwykle używa się metod opartych na dyfrakcji monokryształu. W przypadku braku odpowiedniego monokryształu korzysta się z bardziej złożonych metod polikrystalicznych.

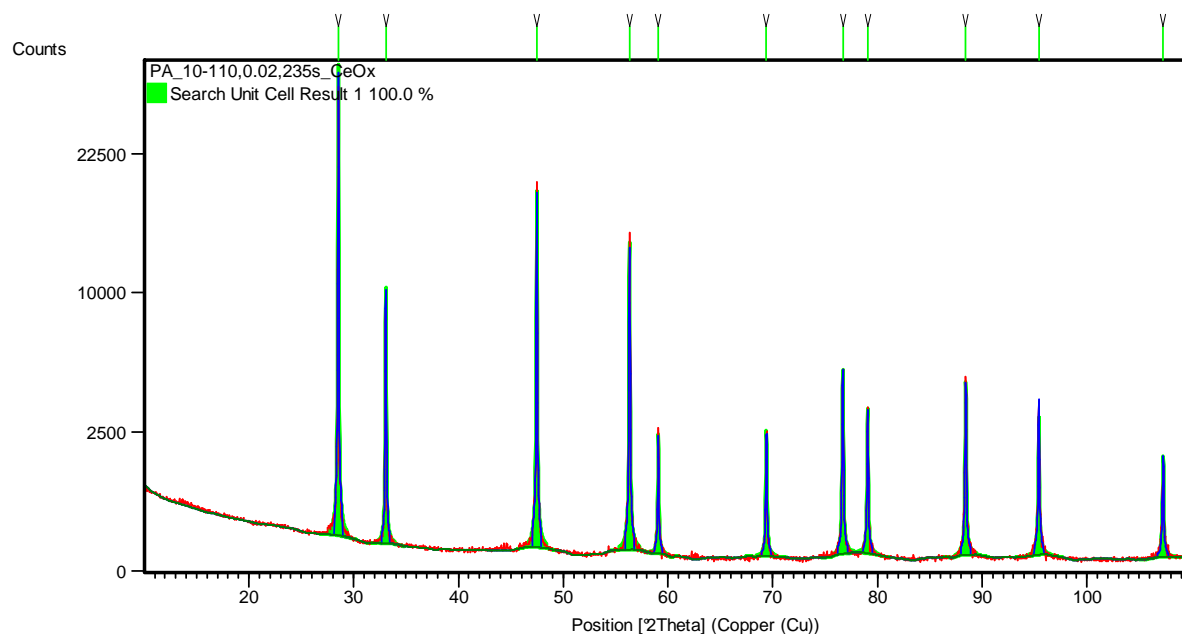
W niniejszej pracy przedstawiono metodykę rozwiązywania struktury materiału polikrystalicznego na przykładzie tlenku ceru(IV). Do badań użyto dyfraktometru Philips X'pert Pro, pracującego w geometrii Bragg-Brentano, wyposażonego w lampę miedzianą. Do analizy użyto programu komputerowego Highscore Plus z pakietem Superflip. Procedura rozwiązywania struktury obejmowała etapy: wskaźnikowanie, wyznaczenie grupy przestrzennej, dopasowanie Le Baila, wyznaczenie pozycji atomów w sieci metodą „charge flipping” oraz dopasowanie Rietvelda. Przystępując do rozwiązywania struktury nieznanego związku, należy wcześniej uzyskać informację na temat jego składu pierwiastkowego, przy pomocy innych metod analitycznych np. fluorescencji rentgenowskiej XRF (w tej pracy użyto materiału znanego, dlatego ten etap nie był konieczny)[1,2].



Rys. 1. Rozmieszczenie atomów ceru i tlenu w komórce elementarnej wykorzystując mapę gęstości elektronowej w metodzie „charge flipping”

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Paweł Adamski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: adamski\_pawel@zut.edu.pl

Dwa pierwsze wymienione etapy wykonano w celu wyznaczenia podstawowych danych krystalograficznych (stałe sieciowe, grupa przestrzenna). Dostępnych jest wiele algorytmów umożliwiających automatyczne znalezienie tych parametrów, jednak należy być szczególnie ostrożnym, ponieważ niewłaściwe przeprowadzenie tego etapu uniemożliwia uzyskanie poprawnych wyników. Następnie przy użyciu dopasowania Le Baila zweryfikowano poprawność wyznaczonych stałych sieciowych i grupy przestrzennej. Jednocześnie na jego podstawie wygenerowano mapę gęstości elektronowej przy użyciu algorytmu „charge flipping” widoczną na lewym panelu rysunku 1. Następnie rozmieszczono atomy poszczególnych zidentyfikowanych w materiale pierwiastków w miejscach sieci charakteryzujących się największą gęstością elektronową. W tym przypadku były to miejsca 4a (w notacji Wyckoffa) dla atomów ceru oraz 8c dla atomów tlenu, co widać na prawym panelu rysunku 1. Znając rozmieszczenie atomów w sieci wykonano dopasowanie Rietvelda, widoczne na rysunku 2, w celu sprawdzenia poprawności wykonanej procedury.



Rys. 2. Dopasowanie dyfraktogramu doświadczalnego z modelowym metodą Rietvelda

## PODZIĘKOWANIA

*Autor dziękuje za wsparcie finansowe ze środków budżetowych na naukę w latach 2016–2019 – projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamentowy Grant” o numerze DI2015 019445.*

## LITERATURA

- [1] Meden A., Evans I.R. Structure determination from powder diffraction data: past, present and future challenges. *Cryst. Res. Technol.* 50 (2015) 747–758.
- [2] David W.I.F., Shankland K. Structure determination from powder diffraction data. *Acta Cryst.* 64 (2008) 52–64.

Aleksandra BORZYSZKOWSKA<sup>1</sup>, Jacek G. SOŚNICKI<sup>1</sup>, Łukasz STRUK<sup>1</sup>, Magdalenka PERUŻYŃSKA<sup>2</sup>

## SYNTEZA I AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA NOWYCH POCHODNYCH PIRYDINO-2-TIONU. WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ ANTYPROLIFERACYJNYCH WOBEC KOMÓREK CZERNIAKA ORAZ NOWOTWORU PIERSI

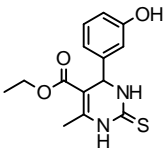
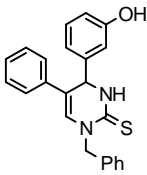
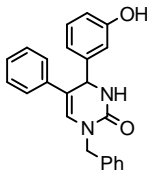
<sup>1</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej, Zakład Chemii Organicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,

<sup>2</sup>Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Zakład Farmakologii Doświadczalnej i Klinicznej, al. Powstańców Wielkopolskich 72, 70-111 Szczecin

Monastrol (tab. 1) to pirymidyno-2-tionowa pochodna, która wykazuje aktywność przeciwnowotworową w wyniku hamowania aktywności kinezyzny Eg5 warunkującej prawidłowe rozchodzenie się chromosomów do przeciwległych biegunów komórki podczas mitozy. Jego działanie zostało udokumentowane w 1999 roku przez Thomasa U. Mayera [1]. Aktywność monastrolu nie jest jednak na tyle wysoka, aby mógł on znaleźć zastosowanie jako lek i dlatego prowadzone są liczne poszukiwania nowych pochodnych pirymidynowych jako bardziej aktywnych związków przeciwnowotworowych [2,3].

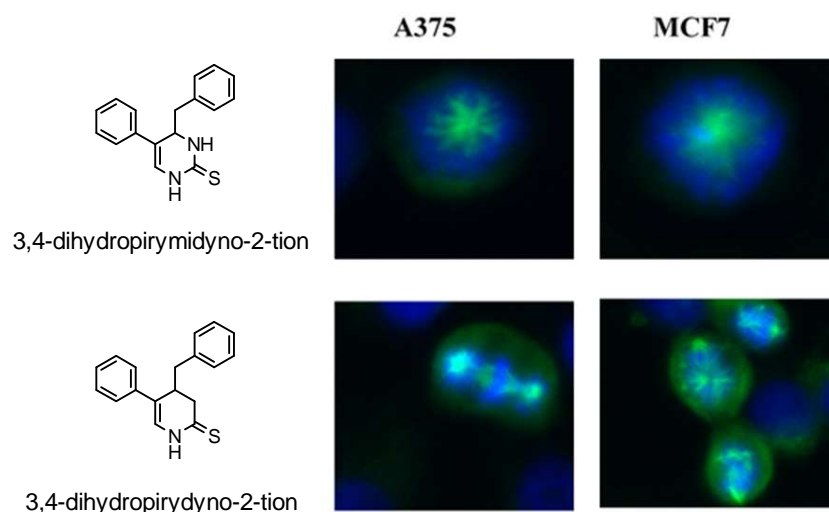
Na podstawie wcześniejszych wyników badań przeprowadzonych w Zakładzie Chemii Organicznej ZUT oraz w Zakładzie Farmakologii Doświadczalnej i Klinicznej PUM [4] okazało się, że pochodna 4-benzylo-5-fenyl-3,4-dihydropirymidyno-2-tionu (**1**, tab. 1) wykazuje aktywność około 10 razy wyższą niż modelowy monastrol (tab. 1). Ponadto aktywność związku **1** była wyższa niż aktywność jego pochodnej tlenowej **2** (tab. 1).

Tabela 1. Wartość IC<sub>50</sub> monastrolu oraz związków **1** i **2** wobec 4 linii komórkowych MCF7 (komórki raka piersi), SK-OV3 (komórki raka jajnika), A375 (komórki czerniaka), PC3 (komórki raka prostaty) [1]

	 <b>MONASTROL</b>	 <b>1</b>	 <b>2</b>
MCF7	282 ±101	<b>27 ±16</b>	53 ±11
SK-OV3	96 ±18	78 ±2	–
A375	95 ±50	44 ±21	–
PC3	471 ±64	<b>65 ±6</b>	–

Oprócz pochodnych pirymidyno-2-tionowych również pochodne pirydyn-2-onów oraz ich siarkowe analogi wspomniane są w literaturze jako związki o aktywności przeciwnowotworowej [3,5,6]. Zarówno pochodne pirymidyno-2-tionu jak i pochodne pirydyn-2-tionu jako substancje o małej masie cząsteczkowej, zsyntezowane w prosty i ekonomiczny sposób mogące

działać selektywnie oraz specyficznie, mogą stać się odpowiednimi kandydatami na leki przeciwko chorobom nowotworowym.



Rys 1. Morfologia wrzecion komórek nowotworowych A375 oraz MCF7 pod wpływem 3,4-dihydropyridyno-2-tionu (dolna część) oraz jego pirymidynowego bioizosteru (3,4-dihydropyrimidino-2-tionu, górna część), (kolor niebieski – chromosomy, zielony – tubulina)

Przykładowe zdjęcia zaburzeń podziału komórek nowotworowych pod wpływem pirydyno-2-tionu jego pirymidynowego bioizosteru, wykonane pod mikroskopem konfokalnym, pokazano na rysunku 1. Różnice w morfologii wrzecion podziałowych pod wpływem dwóch pochodnych wskazują na odmienny mechanizm działania obu związków, co potwierdziły bardziej szczegółowe badania biologiczne.

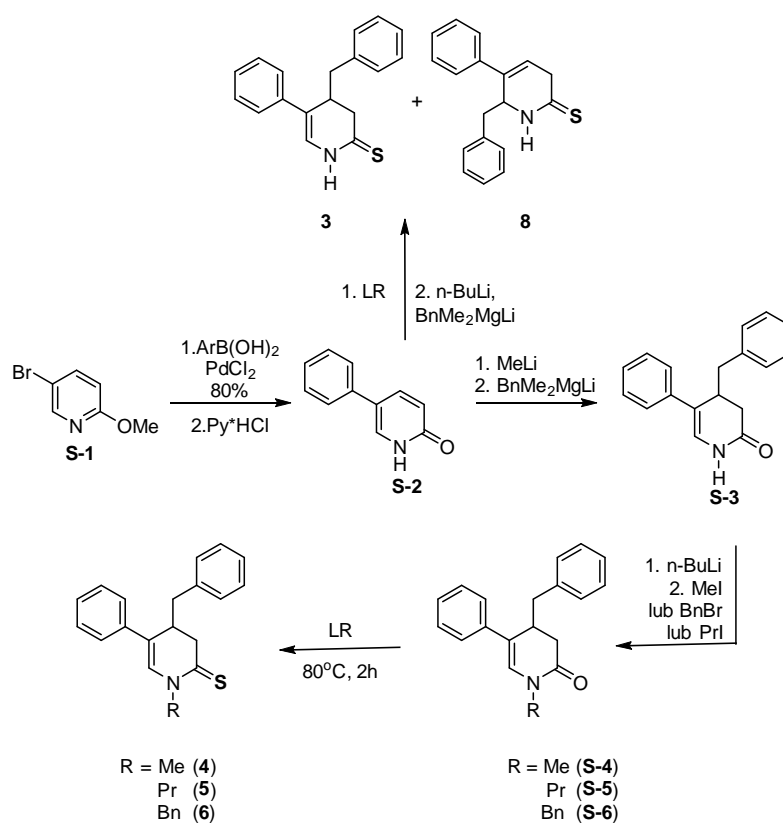
W wyniku dalszych badań okazało się, że 4-benzyl-5-fenyl-3,4-dihydropyridyno-2-tion (**3**, tab. 2), który jest bioizosterem pochodnej pirymidynowej, wykazuje jeszcze silniejsze działanie przeciwnowotworowe. W związku z powyższymi faktami w celu znalezienia struktury wiodącej podjęto próbę zaprojektowania kolejnych modelowych pochodnych pirydyno-2-tionu o właściwościach antyproliferacyjnych wobec nowotworów. Przy wyborze związków do badań biologicznych jako podstawowe kryterium obrano wskaźnik hydrofobowości i hydrofilowości  $\log P$  (gdzie  $P$  to współczynnik podziału oktanol/woda), który silnie zależy od modyfikacji strukturalnych. Korelowanie parametru  $\log P$  z aktywnością i strukturą stanowi kluczowe narzędzie w projektowaniu leków, ponieważ związki zbyt polarne mogą zostać szybko wydalone z organizmu, natomiast niepolarne są wychwytywane przez tkankę tłuszczową, dlatego konieczne jest znalezienie struktury, która będzie odpowiadać optymalnej wartości  $\log P$  ( $\log P_0$ ) [7]. Lipofilowość zwiększa aktywność biologiczną związków ułatwiając ich penetrację przez błony biologiczne i zwiększając wewnątrzkomórkową akumulację. [8]

W związku z powyższym podejściem zaprojektowano pochodne pirydyno-2-tionów (związki **4–9**, tab. 2), dla których wartość parametru  $\log P$  obejmuje dość szeroki zakres, tj. od 2,49 do 5,88, przy czym wartości  $\log P$  zostały ustalone teoretycznie. Zaprojektowane związki otrzymano metodami, które w dużej mierze opracowano wcześniej w Zakładzie

Chemii Organicznej ZUT, wśród których dominowały reakcje addycji benzytowych magnezianów [9]. Ścieżki syntezy związków **3–6**, **8** pokazano na schemacie 1.

Tabela 2. Zaprojektowane pochodne pirydyno-2-tionu wraz z obliczonymi wartościami log P

3	4	5	6	7	8	9
log P = 3,86	log P = 4,1	log P = 4,91	log P = 5,88	log P = 2,49	log P = 4,09	log P = 4,45



Schemat 1. Synteza pochodnych 4-benzyl-5-fenyl-3,4-dihydropirydyn-2-tionu

Uniwersalnym prekursorem docelowych pochodnych **3–6**, **8** była 5-bromo-2-metoksyperydydina (**S-1**), którą poddano reakcji sprzężenia krzyżowego ze związkiem aryloboronowym, a następnie w wyniku odblokowania grupy metoksylowej otrzymano 5-fenylpirydyn-2-on (**S-2**). Kolejne związki otrzymano stosując dwie kilkietapowe drogi syntezy. Pierwsza polegała na wytworzeniu 5-fenylpirydyno-2-tionu z zastosowaniem odczynnika Lawessona, deprotonowaniu i przekształceniu w sól (N<sub>Li</sub>) oraz zastosowaniu kompleksu BnMe<sub>2</sub>MgLi, otrzymując związek **3** jako główny regioizomer z domieszką związku **8**. Druga ścieżka polegała na wykorzystaniu tlenowej pochodnej 4-benzyl-5-fenylpirydyn-2-onu **S-3**, którą potraktowano odczynnikami litoorganicznymi w celu wytworzenia jej soli

i N-alkilowaniu, otrzymując związki **S-4**, **S-5** oraz **S-6**, które w ostatnim etapie poddano tionowaniu otrzymując finalne produkty **4–6**. Związki **7**, **9** otrzymano wcześniej [9]. Otrzymane pochodne **3-9** poddano badaniom ich aktywności antyproliferacyjnych wobec 2 linii komórkowych: MCF7 (komórki raka piersi) oraz A375 (komórki czerniaka).

W komunikacie zostaną przedstawione dokładne wyniki badań syntetycznych oraz wstępne rezultaty w/w badań biologicznych. Już na podstawie wstępnych badań można zauważyć korelację pomiędzy aktywnością biologiczną, a współczynnikiem podziału, co może pozwolić na dalszą modyfikację struktury w obszarze optymalnej wartości log P<sub>o</sub>. Ponadto znaleziono przesłanki przemawiające za nowym mechanizmem działania antyproliferacyjnego badanych związków w stosunku do analogów pirymidyno-2-tionowych.

*Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań (Projekt badawczy nr 2016/23/N/NZ7/02599).*

## LITERATURA

- [1] Mayer T.U., Kapoor T.M., Haggarty S.J., King R.W., Schreiber S.L., Michison T.J. Small Molecule Inhibitor of Mitotic Spindle Bipolarity Identified in a Phenotype-Based Screen. *Science* 286 (1999) 971–974.
- [2] Matos L.H.S., Masson F.T., Simeoni L.A., Hemem-de-Mello M. Biological activity of dihydropyrimidinone (DHPM) derivatives: A systematic review. *Eur. J. Med. Chem.* 143 (2018) 1779–1789.
- [3] Rathwa S.K., Vasava M.S., Bhoi M.N., Borad M.A., Patel D. Recent advances in the synthesis of C-5-substituted analogs of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones: A review, *Synth. Commun.* (2018) 1–32.
- [4] Sośnicki J.G., Struk Ł., Kurzawski M., Perużyńska M., Maciejewska G., Drożdżik M. Regioselective synthesis of novel 4,5-diaryl functionalized 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-thiones via a non-Biginelli-type approach and evaluation of their *in vitro* anticancer activity. *Org. Biomol. Chem.* 12 (2014) 3427–3440.
- [5] Matias M., Campos G., Santos A.O., Falcao A., Silvestre S., Alves G. Potential antitumor 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones: synthesis, *in vitro* biological evaluation and QSAR studies, *RSQ Advances* (2013) 1–27.
- [6] Krauze A.A., Vitolina R.O., Zarin'sh G.V., Pelcher Yu.E., Kalme Z.A., Kimenis A.A., Dubur G.Ya. Synthesis and cardiovascular activity of substituted 3-cyano-3,4-dihydropyridine-2-thiones and 3-cyanopyridine-2-thiones. *Pharm. Chem. J.* 19: (1985) 313–318.
- [7] Patrick G.L. *Chemia medyczna*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, (2001) ISBN 83-204-2833-5.
- [8] Klein E., DeBonis S., Thiede B., Skoufas D.A. New chemical tools for investigating human mitotic kinesin EG5. *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 6474–88.
- [9] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. Addition of novel benzylmagnesium „ate” complexes of BnR<sub>2</sub>MgLi type to 2-(thio)pyridones and related compound. *Tetrahedron* 73 (2017) 481–493.

Artur JURKOWSKI

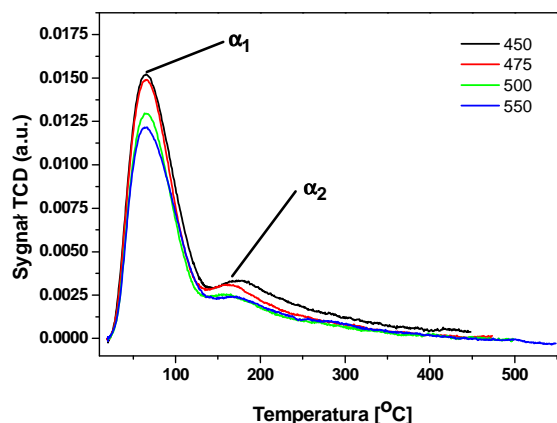
## WPŁYW TEMPERATURY REDUKCJI NA LICZBĘ MIEJSC AKTYWNYCH W KATALIZATORZE ŻELAZOWYM DOTOWANYM KOBALTEM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ITChNiIŚ, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska

Przeprowadzono pomiar liczby miejsc aktywnych metodą termoprogramowalnej desorpcji wodoru (TPD-H<sub>2</sub>) oraz pomiar powierzchni właściwej (metodą BET) w zależności od temperatury redukcji katalizatora żelazowego dotowanego kobaltem.

Badany katalizator został otrzymany poprzez stapianie magnetytu, tlenku kobaltu(II) z promotorami oraz reduktorem. Skład chemiczny katalizatora oznaczono metodą ICP-OES, natomiast stosunek molowy jonów żelaza  $R=Fe^{2+}/Fe^{3+}$  metodą manganometryczną. Otrzymany katalizator posiada strukturę wustytu o stosunku molowym  $R=6.74$ . Zawartość tlenku kobaltu i promotorów wynosi odpowiednio: CoO 2,01 % mas., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,18 % mas., CaO 1,73 % mas. oraz K<sub>2</sub>O 0,44 % mas.

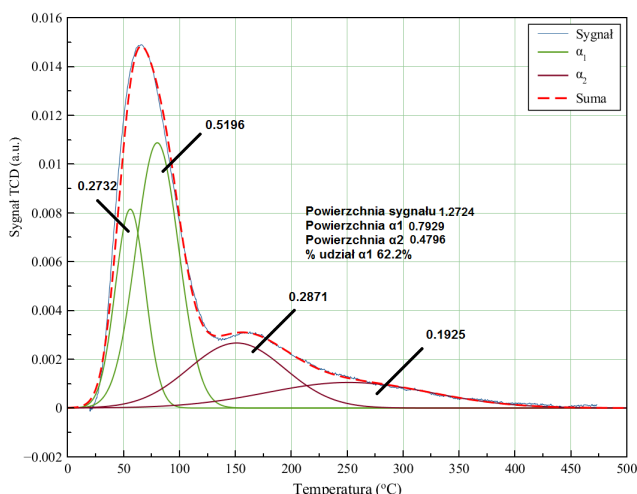
Na rysunku 1 przedstawiono wykres TPD-H<sub>2</sub> dla katalizatora ZBRW10 po redukcji w różnych temperaturach.



Rys. 1. Krzywe TPD-H<sub>2</sub> dla katalizatora po redukcji w temperaturach 450°C, 475°C, 500°C i 550°C

Otrzymane krzywe TPD-H<sub>2</sub> składają się z dwóch pików desorpcyjnych  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ , których maksymalne wysokości znajdują się odpowiednio w temperaturach 65°C i 164°C. Pik desorpcyjny  $\alpha_1$  jest związany z desorpcją wodoru chemisorbowanego na powierzchni katalizatora zaś  $\alpha_2$  opowiada za wodór desorbowany ze struktury katalizatora (rozpuszczony w żelazie) [1, 2]. Intensywność pików, która jest proporcjonalna do ilości miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora żelazowego, maleje ze wzrostem temperatury redukcji.

Dekonwolucja krzywych TPD-H<sub>2</sub>, przykładowa przedstawiona na rysunku 2, pozwoliła określić objętość wodoru zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora odpowiadającą powierzchni pików  $\alpha_1$ .



Rys. 2. Rozkład krzywej desorpcji wodoru dla katalizatora po redukcji w temperaturze 475°C

Na podstawie ilości zdesorbowanego wodoru obliczona została liczba miejsc adsorpcyjnych na powierzchni katalizatora w zależności od temperatury redukcji (tab. 1). W obliczeniach przyjęto, że stechiometria adsorpcji na powierzchni żelaza wynosi dla wodoru ( $H_{ads}/Fe_s$ ) 1:1. Na podstawie dekonwolucji krzywych wyznaczono procentowy udział  $\alpha_1$  do całej krzywej.

Tabela 1. Wyniki BET oraz TPD- $H_2$  dla katalizatora ZBRW 10

Temperatura redukcji [°C]	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	Adsorpcja H <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	Procentowy udział $\alpha_1$ [%]	Liczba miejsc aktywnych [1/g]
450	8,39	0,86	67,23	3,02*10 <sup>19</sup>
475	8,24	0,79	68,23	2,90*10 <sup>19</sup>
500	7,90	0,69	70,58	2,63*10 <sup>19</sup>
550	8,00	0,70	70,83	2,66*10 <sup>19</sup>

Na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu określono powierzchnię właściwą katalizatora w zależności od temperatury redukcji, tab.1. Powierzchnia właściwa katalizatora maleje wraz ze wzrostem temperatury redukcji. Związane jest to z procesem rekryształizacji ziaren katalizatora w wyższych temperaturach. Procentowy udział  $\alpha_1$  wzrasta wraz ze wzrostem temperatury redukcji. Prawdopodobnie jest to związane ze zmniejszeniem rozpuszczalności wodoru w objętości katalizatora po jego rekryształizacji w wyższych temperaturach.

## LITERATURA

- [1] Arabczyk W., Jasińska I., Pelka R., Measurements of the relative number of active sites on iron catalyst for ammonia synthesis by hydrogen desorption. *Catalysis Today* 169 (2011) 97–101.
- [2] Huazhang L., Caibo L., Xiaonian L., Yaqing C. Effect of an iron oxide precursor on the H<sub>2</sub> desorption performance for an ammonia synthesis catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2003), 42, 1347–1349.



Krzysztof KOWALSKI, Elżbieta GABRUŚ, Dorota DOWNAROWICZ

## **ADSORPCYJNE USUWANIE TETRACHLOROMETANU Z POWIETRZA NA NIE- RUCHOMYM ZŁOŻU WĘGLA AKTYWNEGO**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 70-322, Szczecin

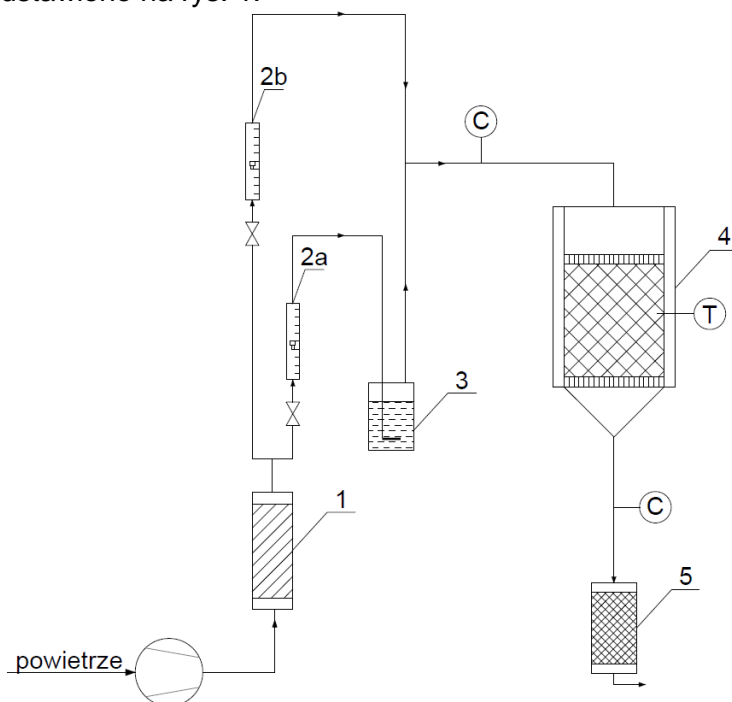
Od drugiej połowy XX wieku gwałtowny wzrost gospodarczy i rozwój przemysłu znacząco wpłynęły na stan środowiska, w szczególności na zanieczyszczenie powietrza [1]. Wprowadzenie rygorystyczne przepisy prawne dotyczące ochrony atmosfery przyczyniły się do zastrzeżenia kontroli emisji m.in. lotnych związków organicznych (LZO) [2]. Substancje te charakteryzują się szczególnie wysoką prężności par (powyżej 0,01 kPa w temperaturze 293,15K), zwykle są one nierozpuszczalnych w wodzie [3]. Ze względu na swoją lotność mogą być przenoszone w krótkim czasie na duże odległości. Jedną z grup związków organicznych zaliczanych do LZO są halogenoalkany [4]. Są to pochodne alkanów, w których jeden lub więcej atomów wodoru zostało zastąpionych atomem halogenu – fluoru, chloru, bromu. Otrzymuje się je w skali laboratoryjnej w reakcjach addycji halogenów do alkenów, addycji halogenowodorów do alkenów, wymiany grupy hydroksylowej w alkoholach oraz halogenowania węglowodorów. Związki te wykorzystywane są jako środki gaśnicze, opóźniacze spalania, środki chłodnicze [5].

Jednym z przedstawicieli halogenoalkenów jest tetrachlorometan (daw. czterochlorek węgla). Jest to bezbarwny gaz o słodkim zapachu, nierozpuszczalny w wodzie. W temperaturze pokojowej jest on praktycznie niepalny. Związek ten działa toksycznie na organizm człowieka powodując reakcje alergiczne, przy długotrwałym narażeniu może powodować uszkodzenia wątroby, a także jest podejrzewany o działanie kancerogenne. Substancja ta negatywnie oddziałuje na środowisko wodne i atmosferę. Jej obecność w powietrzu wskazywana jest jako jedna z możliwych przyczyn powstawania dziury ozonowej. Tetrachlorometan przez lata był szeroko wykorzystywany jako tani rozpuszczalnik tłuszczów, żywic, olejów i farb, a także jako środek do czyszczenia na sucho oraz tępienia owadów. Obecnie stosowanie tetrachlorometanu jest prawnie ograniczone do potrzeb laboratoryjnych oraz szczególnych potrzeb przemysłowych i ściśle monitorowane [6]. Pomimo ograniczeń związanych ze stosowaniem tej substancji jest ona nadal wykorzystywana m.in. do wytwarzania gazów wyłaczających oraz w weterynarii [7]. W związku z powyższym należy oczyszczać strumienie gazów zawierających tetrachlorometan przed wprowadzeniem ich do środowiska.

Metody oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń związkami organicznymi można podzielić na dwie główne grupy: metody destrukcyjne oraz regeneracyjne. Metody destruk-

cyjne wykorzystywane są w przypadku, gdy odzysk LZO byłby nieuzasadniony ekonomicznie lub wówczas, gdy ma się do czynienia ze szczególnie niebezpiecznymi substancjami. Do metod destrukcyjnych zalicza się metody biologiczne, spalanie, utlenianie chemiczne, metody katalityczne. Metody regeneracyjne dają możliwość odzysku lotnych związków w celu ich ponownego wykorzystania. Wśród tej grupy metod można wymienić absorpcję, procesy membranowe, procesy kriogeniczne oraz adsorpcję [8]. Adsorpcja to proces, w trakcie którego cząsteczki adsorbentu (substancji ulegającej adsorpcji) zatrzymywane są na powierzchni ciała stałego (adsorbentu). Adsorbent jest materiałem porowatym o dużej powierzchni właściwej. W metodzie tej, w zależności od sił działających między adsorbentem a powierzchnią, można wyróżnić adsorpcję fizyczną i chemiczną. Z punktu widzenia przemysłu istotna jest adsorpcja fizyczna, ze względu na możliwość usunięcia zatrzymanego związku z powierzchni ciała stałego (desorpcji) w odpowiednich warunkach [9, 10].

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań eksperymentalnych adsorpcji tetrachlorometanu na nieruchomym złożu adsorbentu w instalacji jednokolumnowej. Schemat układu badawczego przedstawiono na rys. 1.



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

Jako adsorbent stosowany był węgiel aktywny SORBONORIT® 4 firmy Cabot Corporation. Wysokość złoża wynosiła 0,27 m. Gaz, o stężeniu początkowym tetrachlorometanu wynoszącym  $0,03 \text{ kg/m}^3$ , wprowadzany był do instalacji z różną liniową prędkością liczoną na przekrój pustej kolumny. Temperatura otoczenia podczas wykonywania pomiarów wahała się w zakresie 293–296K.

Jak można zaobserwować na rys. 1, powietrze doprowadzane do instalacji było osuszane, a następnie dzielone na dwa strumienie. Wielkość natężenia przepływu obu strumieni

kontrolowana była za pomocą rotametrów. Pierwszy ze strumieni powietrza przechodził przez płuczkę, gdzie nasycał się całkowicie tetrachlorometanem. Następnie strumienie są łączone były za pomocą trójnika. Gaz wraz z zanieczyszczeniem kierowany był do kolumny adsorpcyjnej ze złożem węgla aktywnego. Pomiaru stężenia zanieczyszczenia dokonywano okresowo na wlocie i wylocie z kolumny. Strumień powietrza po adsorpcji przepływał następnie do kolumny zabezpieczającej wypełnionej węglem aktywnym. Zastosowanie tej dodatkowej kolumny było niezbędne, ponieważ badania prowadzono do uzyskania stężenia tetrachlorometanu w gazie na wylocie z kolumny ok. 95% stężenia początkowego, czyli do tzw. momentu nasycenia złoża. Do oznaczania stężenia związku używano chromatografu gazowego GC07 (firma LABIO, Czechy). W celu monitorowania efektów energetycznych związanych z adsorpcją i wzrostem temperatury złoża używano czujnika temperaturowego PT100 pracującego w sposób ciągły. Do obróbki i zapisu temperatur zastosowano oprogramowanie CHROMED (firma MEDSON, Polska).

Celem pracy było uzyskanie krzywych przebiegu tetrachlorometanu na nieruchomym złożu węgla aktywnego, które posłużyły do weryfikacji modeli matematycznych zaproponowanych przez Boharta i Adama [11, 12], Thomasa [11-13], Yoon i Nelsona [11, 12] oraz Wolborską [11, 12].

$$\text{Bohart-Adams} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_B q_0 \frac{H}{u} - k_B C_0 t \quad (1)$$

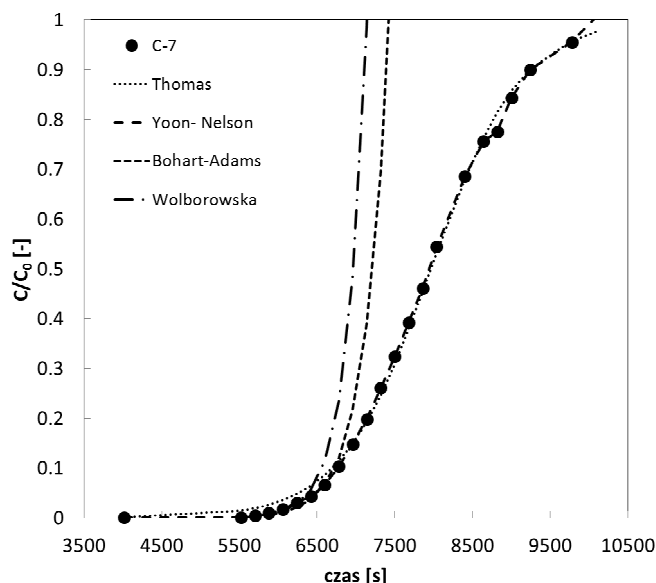
$$\text{Thomas} \quad \frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th} q_0 x / u - k_{Th} C_0 t)} \quad (2)$$

$$\text{Yoon-Nelson} \quad \frac{C}{C_0} = \frac{e^{k_{YN} t - t_{0,5} k_{YN}}}{e^{k_{YN} t - t_{0,5} k_{YN}} + 1} \quad (3)$$

$$\text{Wolborska} \quad \ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_L C_0 \varepsilon}{\rho q_L} t - \frac{\beta_L H}{u} \quad (4)$$

gdzie:  $k_B$  – stała w  $\text{m}^3/(\text{g}\cdot\text{s})$ ,  $q_0$  – stała adsorpcji w  $\text{g}/\text{m}^3$ ,  $H$  – wysokość złoża w  $\text{m}$ ,  $u$  – prędkość gazu w kolumnie w  $\text{m}/\text{s}$ ,  $C_0$  – początkowe stężenie zanieczyszczenia w  $\text{g}/\text{m}^3$ ,  $t$  – czas w  $\text{s}$ ,  $k_{Th}$  – stała w  $\text{m}^3/(\text{g}\cdot\text{s})$ ,  $x$  – masa adsorbentu w  $\text{g}$ ,  $k_{YN}$  – stała w  $1/\text{s}$ ,  $t_{0,5}$  – czas stechiometryczny  $C/C_0 = 0,5$  w  $\text{s}$ ,  $\beta_L$  – dyfuzyjność filmu płynu w  $1/\text{s}$ ,  $q_L$  – stała adsorpcji w  $\text{g}/\text{g}$

Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dla stężenia początkowego tetrachlorometanu w powietrzu wynoszącego  $0,03 \text{ kg}/\text{m}^3$  oraz wyniki obliczeń uzyskanych przy zastosowaniu wymienionych powyżej równań modeli adsorpcji.



Rys. 2. Krzywe przebiecia tetrachlorometanu na węglu aktywnym dla  $C_0 = 0,03 \text{ kg/m}^3$ ,  $w = 0,146 \text{ m/s}$ , (punkty – dane doświadczalne, linie – wyniki obliczeń modelowych)

Po dopasowaniu modeli teoretycznych do danych doświadczalnych (cykl C-7) można stwierdzić, że najlepsze dopasowanie do krzywej przebiecia tetrachlorometanu dla całego zakresu wartości  $C/C_0$  uzyskano przy zastosowaniu modelu Thomasa. Model ten szczególnie bardzo dobrze opisuje przebieg adsorpcji po przekroczeniu wartości  $C/C_0 = 0,1$ . Jednak, dla wartości poniżej punktu przebiecia ( $C/C_0 < 0,05$ ) nie można skutecznie stosować tego modelu. Przy tak niskich wartościach stosunku  $C/C_0$  najmniejsze błędy otrzymuje się stosując model Wolborskiej.

## LITERATURA

- [1] Moretti E.C., Reduce VOC and HAP Emissions, *CEP Magazine* 6 (2002) 30–40.
- [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 wykończonych, wyposażeniowych oraz związanych z budynkami i tymi elementami konstrukcji oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów, DzU z 2016 r. poz. 1353.
- [3] 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
- [4] Badura M. Oznaczenie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów, Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska, (2014).
- [5] Chemia organiczna/ fluorowcopolochodne węglowodorów (strona internetowa), [https://brain.fuw.edu.pl/edu/index.php/Chemia\\_organiczna/Fluorowcopolochodne\\_w%C4%99glowodogl%C3%B3w](https://brain.fuw.edu.pl/edu/index.php/Chemia_organiczna/Fluorowcopolochodne_w%C4%99glowodogl%C3%B3w), 29.03.2018.
- [6] National Center for Biotechnology Information. PubChemCompound Database; CID=5943 (strona internetowa), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5943>, 29.03.2018.
- [7] 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.
- [8] Knops-Gerrits P. Catalytic Treatment Techniques for the Control of VOC Emissions, Materiały konferencyjne Application of an RTO to RCO Retrofit to Reduce Fuel Costs and Maintain VOC Destruction Efficiency in an Application for the Automotive Bumper Molding Process, (2004).
- [9] Gabruś E. Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej, BEL Studio, (2016).
- [10] Cheremisnoff N.P. Pollution Control Handbook for Oil and Gas Engineering – Adsorption Process, *Scrivener Publishing* (2016)
- [11] Ho N. Modeling Hydrogen Sulfide Adsorption by Activated Carbon made from Anaerobic Digestion By-Product, Praca magisterska, Uniwersytet Toronto, (2012).

- 
- [12] Xu Z., Cai J., Pan B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Zhejiang Univ. Sci. A* 14(2013) 155–176.
- [13] 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 adsorption on natural zeolite in fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 331–335.

*Joanna LECHOWSKA, Marian KORDAS, Rafał RAKOCZY*

## **CHARAKTERYSTYKA CYRKULACJI CIECZY W REAKTORZE AIRLIFT WSPOMAGANYM WIRUJĄCYM POLEM MAGNETYCZNYM**

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

### **WPROWADZENIE**

Reaktory airlift stanowią odmianę konstrukcyjną kolumn barbotażowych i charakteryzują się szeregiem zalet, które przyczyniły się do zastosowania tych aparatów w wielu procesach chemicznych i biochemicznych. W reaktorach airlift, czyli reaktorach z tzw. pneumatycznym podnoszeniem cieczy, z powodzeniem prowadzone są procesy w układach gaz-ciecz oraz gaz-ciało stałe-ciecz. Kolumny airlift cechują się intensywnym i równomiernym napowietrzeniem przestrzeni reakcyjnej, łatwą sterylizacją układu oraz brakiem części mechanicznych i obszarów o dużych naprężeniach ścinających. Takie cechy reaktorów airlift są kluczowe w przypadku procesów prowadzonych z zastosowaniem materii żywej. Aparaty tego typu są również korzystne z punktu widzenia opłacalności prowadzenia procesu produkcyjnego, ponieważ cechują się niższą energochłonnością oraz mniejszymi nakładami inwestycyjnymi w porównaniu do reaktorów zbiornikowych wyposażonych w mieszadło mechaniczne [2].

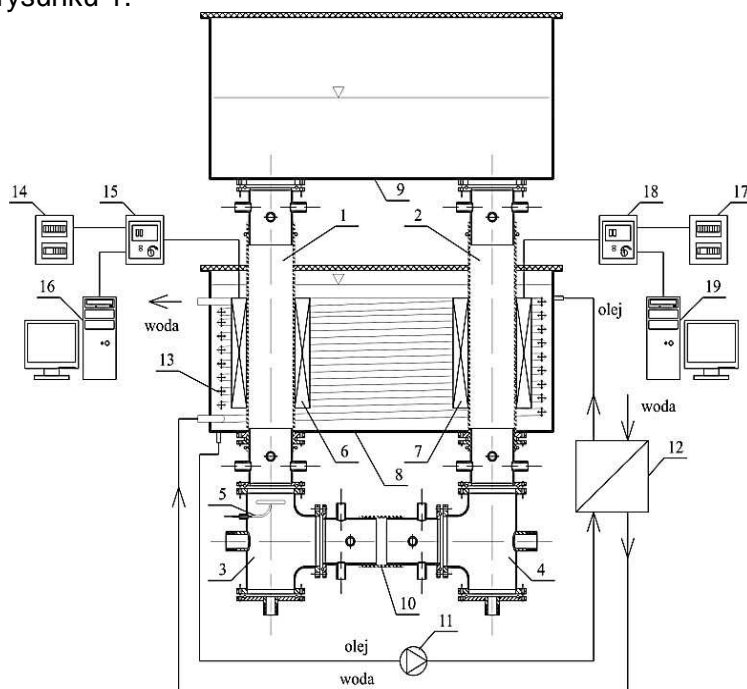
Obecnie w inżynierii chemicznej mamy do czynienia z gwałtownym rozwojem trendu zwanego intensyfikacją procesów. Pod tym pojęciem rozumiane jest opracowanie i wdrożenie innowacyjnych aparatów i technik, które w porównaniu do tradycyjnych rozwiązań charakteryzują się m.in. radykalnym usprawnieniem bądź zwiększeniem wydajności procesu [4]. Zastosowanie zewnętrznych pól siłowych, takich jak pole elektryczne czy magnetyczne, stanowi nowoczesną i interesującą metodę oddziaływania na różnego typu procesy oraz wpisuje się w trendy rozwojowe inżynierii chemicznej [3].

Dotychczas nie przeprowadzono badań związanych z analizą wpływu pól magnetycznych na procesy zachodzące w reaktorach airlift w układzie dwufazowym gaz-ciecz. Do podstawowych i najbardziej znaczących parametrów charakteryzujących hydrodynamikę kolumn airlift należą: czas cyrkulacji, prędkość cyrkulacji cieczy oraz stopień zatrzymania gazu w cieczy (hold-up). W związku z tym, w ramach niniejszej pracy, postawiono za cel prezentację wyników badań oraz wyjaśnienie zagadnień dotyczących analizy wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na cyrkulację cieczy w reaktorze airlift.

### **ZAKRES BADAŃ**

Ze względu na konstrukcję reaktora, wśród kolumn airlift wyróżnia się dwa podstawowe typy aparatów: z wewnętrzną oraz zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Badania zaprezentowane w pracy zostały przeprowadzone w reaktorze airlift z zewnętrzną pętlą cyrkulacyjną, wyposa-

żonym w układ dwóch generatorów wirującego pola magnetycznego, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.



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

Badania prowadzone były w układzie woda wodociągowa–powietrze. W trakcie pomiarów zmieniano zmienne wielkości wejściowe: objętościowe natężenie przepływu strumienia gazu oraz częstotliwość i miejsce ekspozycji wirującego pola magnetycznego. Natężenie przepływu strumienia powietrza zmieniane było w zakresie  $2\text{--}14\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , co odpowiadało prędkości liniowej strumienia powietrza w strefie wznoszącej w zakresie  $0,004\text{--}0,0285\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Natomiast wirujące pole magnetyczne, generowane za pośrednictwem stojanów trójfazowych silników klatkowych, było ekspozowane odpowiednio na kolumnie wznoszącej bądź opadającej, ze zmienną częstotliwością w zakresie  $0\text{--}50\text{ s}^{-1}$ .

Czas cyrkulacji oraz prędkość cyrkulacji wyznaczono na podstawie zarejestrowanych krzywych odpowiedzi trasera. Jako traser zastosowano 300 ml nasyconego wodnego roztworu NaCl, natomiast zmiany przewodności elektrycznej cieczy rejestrowano za pomocą czujników konduktometrycznych połączonych z wielofunkcyjnymi miernikami CX-701 (Elmetron). Natomiast wartości stopnia zatrzymania gazu w cieczy w kolumnie wznoszącej i opadającej wyznaczono metodą odwróconych manometrów [1].

## WYNIKI BADAŃ

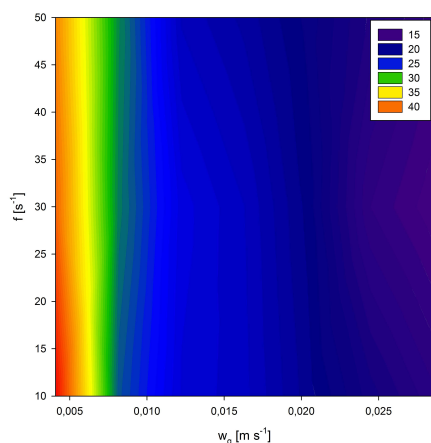
Cyrkulacja cieczy w reaktorze airlift generowana jest w wyniku różnicy w stopniu zatrzymania gazu w cieczy (a zatem gęstości cieczy) w strefie wznoszącej i opadającej. Strumień powietrza dostarczany za pośrednictwem dystrybutora gazu zlokalizowanego w dole strefy

wznoszącej wymusza przepływ mieszaniny gazowo-cieczowej w górę reaktora. Intensywne odgazowanie cieczy w strefie separacji powoduje istotny spadek stopnia zatrzymania gazu w cieczy przepływającej do strefy opadającej, w której płyny poruszają się w dół [1].

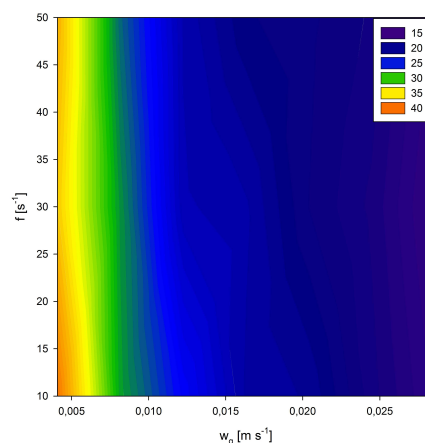
Czas cyrkulacji opisuje uśredniony czas konieczny do pokonania przez płyn pełnej pętli cyrkulacji, natomiast prędkość cyrkulacji stanowi stosunek drogi cyrkulacji i czasu cyrkulacji [1].

W ramach przeprowadzonych badań uzyskano rozkłady mierzonych wielkości w funkcji prędkości liniowej strumienia powietrza w strefie wznoszącej ( $w_g$ ), częstotliwości wirującego pola magnetycznego ( $f$ ) oraz lokalizacji ekspozycji pola magnetycznego. Wyniki przedstawiono na rys. 2–4.

a)

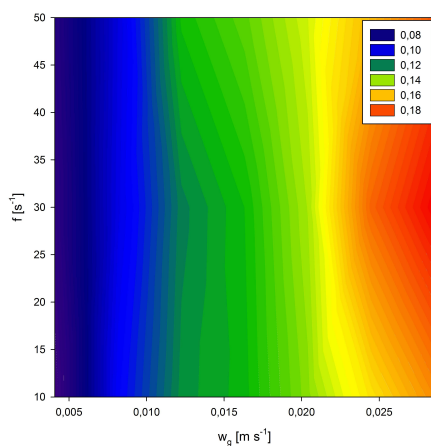


b)

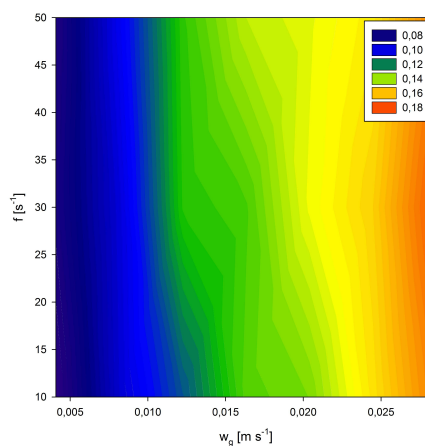


Rys. 2. Rozkład wartości czasu cyrkulacji w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości WPM generowanego a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej

a)

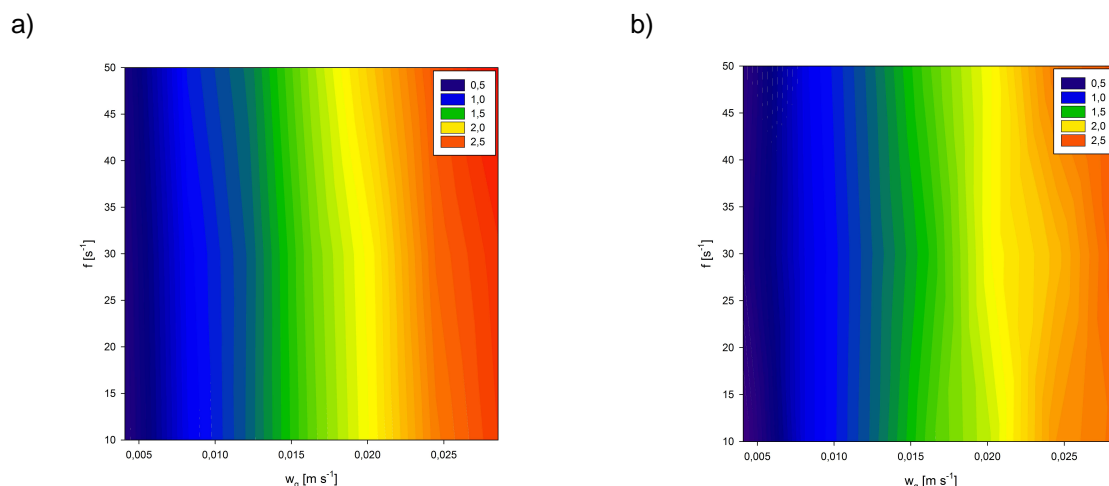


b)



Rys. 3. Rozkład wartości prędkości cyrkulacji cieczy w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości WPM generowanego a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej





Rys. 4. Wartości różnicy stopnia zatrzymania gazu w strefie wznoszącej i opadającej w funkcji prędkości liniowej gazu oraz częstotliwości WPM generowanego a) w strefie wznoszącej, b) w strefie opadającej

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Uzyskane dane doświadczalne potwierdzają, że czas cyrkulacji cieczy maleje (natomiast prędkość cyrkulacji rośnie) ze wzrostem różnicy hold-up w cieczy w kolumnie wznoszącej i opadającej. Jest to zgodne z literaturą przedmiotu, która podaje, że czynnikiem generującym i napędzającym przepływ płynów w kolumnie airlift jest różnica w wartościach hold-up w poszczególnych strefach reaktora [1].

Wartości mierzonych wielkości intensywnie zależą od prędkości liniowej strumienia gazu podawanego w strefie wznoszącej, co jest wyraźnie widoczne na rys. 2–4. Natomiast przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że lokalizacja generowanego wirującego pola magnetycznego ma znaczący wpływ na charakterystykę hydrodynamiczną analizowanego reaktora airlift. Przedstawione na rysunkach 3a i 4a wartości mierzonych wielkości, w przypadku ekspozycji pola magnetycznego na strefie wznoszącej są wyższe niż podczas oddziaływania pola na strefie opadającej (rys. 3b, 4b). Oznacza to wzrost intensywności cyrkulacji cieczy, co wpływa bezpośrednio na zachodzące w reaktorze procesy wymiany ciepła i masy.

## LITERATURA

- [1] Chisti M.Y. *Airlift bioreactors*. Elsevier Science Publishers LTD, 1989.
- [2] Kawalec-Pietrenko B. Nowe obszary zastosowań reaktorów typu airlift. *Przemysł Chemiczny* 82 (2003), 1201–1202.
- [3] 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.
- [4] Stankiewicz A., Moulijn J.A. Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress* 96 (2000), 22–34.

*Jakub ŁOPIŃSKI\*, Ewelina BEK, Krzysztof KOWALCZYK*

## **POWŁOKI OGNIOCHRONNE MODYFIKOWANE HALOIZYTEM.**

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

### **ABSTRAKT**

Określono wpływ nanonapełniaczy haloizytowych (typu płytkowego i rurkowego) na właściwości ogniochronnych epoksydowych powłok pęczniejących bazujących na poli(fosforanie amonu), pentaerytrycie oraz melaminie. Określono twardość i właściwości ogniochronne powłok utwardzonych oraz stopień spęcznienia i wytrzymałość mechaniczną karbonizatu. Powłoki zawierające minimalny udział haloizytu płytkowego cechowały się większą termochronnością oraz większym stopniem spęcznienia niż powłoka odniesienia. Jakkolwiek wprowadzenie haloizytu spowodowało obniżenie twardości powłok, to stwierdzono jednocześnie wzrost wytrzymałości mechanicznej karbonizatu.

### **WPROWADZENIE**

Zabezpieczenia przeciwpożarowe, stosowane w celu ochrony życia i mienia przed i w czasie pożaru, dzielą się na aktywne i pasywne. Zabezpieczenia aktywne są to systemy i urządzenia, które reagują pod wpływem dymu czy wysokiej temperatury (np. czujki dymowe i gazowe, systemy zraszające). Ich głównym zadaniem jest wykrycie, zasygnalizowanie oraz eliminacja zagrożenia pożarowego. Powinny one ograniczać lub zatrzymywać rozprzestrzenianie się pożaru w taki sposób, by umożliwić szybką ewakuację ludzi z zagrożonego obszaru oraz ułatwić interwencję służb ratowniczych [1].

Do grupy zabezpieczeń pasywnych można zaliczyć powłoki, obudowy i ścianki termoizolacyjne chroniące podłoże lub obszar budynku przed wpływem ciepła pożaru [2]. Zmniejszają one tempo nagrzewania się konstrukcji, a tym samym zapewniają jej odpowiednią ognioodporność; mają także charakter prewencyjny, czyli służą do zminimalizowania możliwości powstania pożaru. Odpowiedni dobór systemów ogniochronnych zależy przede wszystkim od konstrukcji budynku, wymagań odporności ogniowej, sposobu użytkowania (np. odporność na uderzenia, sposób wykończenia) oraz wymaganego poziomu zabezpieczenia antykorozyjnego [3]. Spośród zabezpieczeń pasywnych można wyróżnić izolacje czynne i bierne termicznie. W tych pierwszych pod wpływem wysokiej temperatury zachodzi zmiana właściwości, natomiast izolacje bierne nie zmieniają swoich cech [1]. Obecnie coraz bardziej zyskują na znaczeniu powłoki ogniochronne ulegające spęcznieniu podczas pożaru. Wysoka temperatura powoduje, że w powłoce zachodzą procesy chemiczne i fizyczne; składniki wymalowania reagują ze sobą, wynikiem czego jest jego spęcznienie (zwiększenie grubości)

oraz utworzenie izolacyjnej warstwy pomiędzy płomieniem a podłożem. Powstała warstwa izolacyjna wydłuża czas do osiągnięcia temperatury krytycznej przez pomalowane podłoże [4]. Poza tym, że chronią one konstrukcję przed negatywnym działaniem wysokich temperatur podczas pożaru, hamują także jego rozprzestrzenianie. Powłoki takie stosowane są najczęściej do ochrony przed pożarem typu celulozowego [4], utożsamianego z paleniem się papieru, drewna i tekstyliów. Mogą one służyć do ochrony podłoża zarówno stalowego jak i drewnianego. Ich celem jest opóźnienie nagrzewania stali i drewna podczas pożaru, aby zapobiec zawaleniu się konstrukcji oraz dać czas na ewentualną ewakuację ludzi. W przypadku podłoża drewnianych zapobiegają zapłonowi drewna. Opracowywane są układy gwarantujące coraz dłuższą ochronę ogniową wskutek sukcesywnego zaostrażania wytycznych dla ochrony przeciwpożarowej oraz rosnącego poszanowania życia ludzkiego (w krajach rozwiniętych).

## CZĘŚĆ ESPERYMENTALNA I WYNIKI

Jako spoiwo farb pęczniejących wykorzystano roztwór żywicy epoksydowej i poliwinylbutyralu oraz utwardzacz aminowy. Stosowano handlowe żywice dianowe Epidian 2 (E2), Epidian 4 (E4) oraz Epidian 6 (E6) firmy Z.Ch. „Ciech-Sarzyna” w Nowej Sarzynie. W roli utwardzacza testowano trzy rodzaje amin: tetraetylenopentaminę (TEPA), izoforonodiaminę (IDA) i ksylilenodiaminę (XDA). Jako rozpuszczalnik stosowano mieszaninę ksyleny, butan-1-olu i ketonu diizobutyloвого w stosunku wagowym 1:0,2:0,1. Do wytwarzania farb zastosowano ponadto poli(fosforan amonu) (FR Cross 487; Budenheim, Niemcy) jako źródło kwasu, pentaerytryt (D&R, Włocławek) jako źródło węgla, melaminę (Melafine; OCI Nitrogen, Niemcy) jako porofor oraz ditlenek tytanu (Tytanpol R-001; G.A. Z.Ch. „Police”, Police) i boran cynku (POCH) jako modyfikatory cech ogniochronnych. Dodawano także substancje pomocnicze: odpieniacz i dyspergator oraz nanonapełniacze haloizytowe: rurkowy (Sigma-Aldrich) i płytkowy (NBD Farben). Kompozycje powłokowe otrzymano przy użyciu disolwera laboratoryjnego z tarczą do trudnego wprowadzania. Haloizyt wprowadzono do wybranej farby w ilości 0,5, 1 lub 2 cz. wag. (w przeliczeniu na 100 cz. suchej masy kompozycji). Farby, po 30 min. od zmieszania z utwardzaczem, aplikowano na odtłuszczone płytki stalowe (stal walcowana na zimno) o wymiarach 100×100×0,8 mm za pomocą aplikatora szczelnego. Uzyskane próbki utwardzono w temperaturze pokojowej przez 2 dni, a następnie dotwardzono w temperaturze 45°C przez 48 h. Grubość powłok określono miernikiem elektromagnetycznym Byko-test 8500 (Byk-Gardner, Niemcy) zgodnie z normą PN-EN ISO 2808. Pomiar twardości powłok przeprowadzono przy użyciu twardościomierza Buchholza (wg PN-EN ISO 2815). Właściwości ogniochronne oceniono na podstawie badań w piecu ogrzewanym według krzywej temperatura-czas dla pożaru celulozowego. Podczas przeprowadzanych badań monitorowano zmianę temperatury podłoża aż do osiągnięcia założonej temperatury krytycznej (450°C). Następnie zmierzono stopień spęcznienia (SS) będący stosunkiem średniej grubości warstwy spęcznionej do średniej grubości powłoki przed badaniem ogniochronności. Wyniki badania ogniochronności i stopnia spęcznienia dla powłoki odniesienia i powłok modyfikowanych haloizytem zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Właściwości ogniochronne powłok modyfikowanych haloizytem

Symbol powłoki	Dodatek haloizytu		Ogniochronność dla temperatury 450°C [min]	I-OC <sup>2</sup> [min/mm]	SS <sup>3</sup> [j.u.]
	rodzaj	ilość <sup>1</sup>			
<b>FW</b>	–	–	19,6	25,2	12,4
<b>FW/P05</b>	plytkowy	0,5	19,9	25,7	14,8
<b>FW/P1</b>	plytkowy	1	17,9	23,1	6,1
<b>FW/P2</b>	plytkowy	2	15,1	16,9	9,4
<b>FW/R05</b>	rurkowy	0,5	20,2	22,2	9,2
<b>FW/R1</b>	rurkowy	1	19,6	21,2	9,4
<b>FW/R2</b>	rurkowy	2	15,3	20,3	9,0

1 – cz. wag. w przeliczeniu na 100 cz. suchej masy kompozycji; 2 – stosunek ogniochronności do wyjściowej grubości powłoki; 3 – stopień spęczenia powłoki

Spośród powłok zawierających haloizyt płytkowy układ FW/P05 charakteryzował się nieznacznie dłuższym czasem ogniochronności (19,9 min) w stosunku do powłoki wzorcowej (19,6 min). Natomiast wyższa zawartość nanonapełniacza płytkowego powodowała już wyraźny spadek ogniochronności powłoki – o odpowiednio 1,7 i 4,5 minuty. Podobną tendencję można zaobserwować dla powłok modyfikowanych haloizytem rurkowym – ogniochronność maleje wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w układzie. Warty odnotowania jest również fakt, że wprowadzenie obu rodzajów haloizytu powoduje znaczące obniżenie stopnia spęczenia karbonizatu (wyjątkiem jest wspomniany układ FW/P05), przy czym sam stopień spęczenia nie koreluje z właściwościami ogniochronnymi powłok. Możliwe, że podobnie jak w pracy [5] testowany haloizyt działa antagonistycznie z poli(fosforanem amonu) w zakresie 350–650°C. Innym powodem może być to, że ograniczona ruchliwość usieciowanych łańcuchów żywicy epoksydowej jest dodatkowo utrudniona w obecności minerału. Wprowadzenie haloizytu, zarówno w formie rurkowej, jak i płytkowej, do kompozycji powłokowych znacząco wpłynęła na ich twardość po wyschnięciu. Twardość powłok modyfikowanych była niższa niż w przypadku powłoki wzorcowej, jednak wartość tego parametr zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza. Prawdopodobnie dodatek haloizytu w ilości przekraczającej 2 cz. wag. (w przeliczeniu na 100 cz. suchej masy kompozycji) spowodowałby znaczący wzrost twardości powłok (takie układy nie zostały przygotowane ze względu na wyraźne pogorszenie właściwości ogniochronnych będących podstawowym parametrem w ocenie właściwości użytkowych powłok). Warto jednak wspomnieć, iż dodatek haloizytu (w ilości 0,5 i 1 cz. wag.) spowodował wyraźny wzrost wytrzymałości mechanicznej uzyskanych karbonizatów. Dotyczy to obu form morfologicznych haloizytu. Jedynie w przypadku skarbonizowanych powłok, zawierających 2 cz. wag. haloizytu, odnotowano nieznaczne obniżenie wytrzymałości mechanicznej.

## LITERATURA

- [1] Biegus A. Czynne i bierne zabezpieczenia ogniochronne konstrukcji stalowych. *Izolacje* 18 (2013) 3, 38–48.  
 [2] Głębowicz A. Pasywne powłoki ogniochronne: mechanizmy działania i procesy fizykochemiczne w trakcie pożaru. *Ochrona przed korozją* 1 (2015), 18–21.

- 
- [3] Kosiorek M., Pogorzelski J.A., Twardowska Z. *Odporność ogniowa konstrukcji stalowych*, w: *Odporność ogniowa konstrukcji budowlanych*, Warszawa, 1988, 120–166.
- [4] Zubielewicz M. Powłoki pęczniące do przeciwogniowego zabezpieczenia konstrukcji stalowych. *Ochrona przed korozją* 6 (2009), 234–237.
- [5] Fan F.Q., Xia Z., Bin, LiQ.Y., Li Z. 2013. Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. *Progress in Organic Coatings* 76 (2013), 844–851.

Edyta MAKUCH<sup>1</sup>, Daria KĄDZIOŁKA<sup>2</sup>

## WPŁYW ZWIĄZKÓW AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE NA DZIAŁANIE PRZECIWGRZYBOWE FRAKCJI UZYSKANYCH PODCZAS PROWADZENIA PROCESÓW DESTYLACJI SUROWCÓW ROŚLINNYCH

<sup>1</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, <sup>2</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Grzyby strzępkowe z rodzaju: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria* oraz *Cladosporium* należą do pospolitych aeroalergenów. Wchodząc w skład zanieczyszczeń powietrza i kurzu bardzo często powodują reakcje alergiczne: nieżyt błony śluzowej nosa, zapalenie spojówek, astmę oskrzelową, a w cięższych przypadkach, zapalenie pęcherzyków płucnych. Wiele gatunków tych grzybów wytwarza mikotoksyny, czyli toksyczne produkty przemiany materii. Za najgroźniejsze dla zdrowia człowieka uważa się aflatoksyny i fumonizyny o działaniu nowotworowym, uszkodzającą nerki ochratozynę, jak również trichoteceny, które wywołują toksyczną aleukemię żywieniową [1,2].

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 mają szerokie spektrum działania i często są skuteczne, jednak z drugiej strony obserwuje się uodparnianie się szczepów, trudności z biodegradacją oraz szkodliwość pozostałości tych substancji dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska naturalnego. Stąd uzasadnione jest poszukiwanie alternatywnych sposobów walki z patogenami [3,4]. Naturalne substancje roślinne pozbawione są wad wykazywanych przez środki syntetyczne, uważane są za bezpieczne, ale też odznaczają się większą specyficnością działania, dlatego ważne jest zestawienie par "mikroorganizm:substancja roślinna" [5].

Nierozwinięte pąki kwiatowe drzewa goździkowca wonnego (goździki) stanowią surowiec roślinny w badaniach przeciwdrobnoustrojowych w wielu ośrodkach naukowych. Bowiem otrzymany w procesie destylacji goździków olejek eteryczny jest metabolitem wtórnym o silnym działaniu biologicznym (antyseptycznym, przeciwbólowym oraz grzybobójczym) [6, 7, 8]. W literaturze przedmiotu brakuje jednak informacji dotyczących działania antymikrobiologicznego pozostałych frakcji stanowiących odpad po przeprowadzonym procesie destylacji tego surowca roślinnego. Ponadto brakuje danych literaturowych wykorzystujących jako materiał roślinny łodygi drzewa goździkowego, w celu uzyskania olejku eterycznego. Dało to asumpt do podjęcia niniejszej tematyki badawczej.

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań właściwości antygrzybowych frakcji uzyskanych podczas prowadzenia procesu destylacji pąków oraz łodyg goździkowca wonnego.

W pierwszej kolejności przeprowadzono procesy destylacji pąków oraz łodyg goździkowca wonnego metodą z użyciem aparatu Derynga. Do kolby szklanej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>

wprowadzono 100 g odpowiedniego materiału roślinnego oraz 675 g wody dejonizowanej, a następnie na kolbę szklaną nałożono aparat Derynga. Zawartość kolby destylacyjnej utrzymywano w stanie wrzenia. Część wody w trakcie trwania procesu zawracano rurką przelewową do kolby destylacyjnej, natomiast pozostałą jej część wraz z olejkiem eterycznym zbierano w odbieralniku. Proces destylacji materiałów roślinnych prowadzono przez 5 godzin, a po zakończeniu zebrany w odbieralnikach kondensat rozdzielano (za pomocą rozdzielacza) uzyskując górne frakcje – wodne oraz dolne frakcje – olejowe. Frakcje wodne przemywano chloroformem otrzymując wyciąg, natomiast frakcje olejowe rozcieńczano w chloroformie otrzymując ekstrakt. Pozostałość w kolbie stanowiącą wodę poddestylacyjną oraz materiał roślinny oddzielano od siebie na lejku Buchnera. Materiał roślinny suszono w suszarce przez 24 godziny, po czym przemywano 20 cm<sup>3</sup> etanolu, natomiast wodę poddestylacyjną przemywano chloroformem otrzymując wyciąg.

W kolejnym etapie badań wykonano analizy metodą spektrometrii masowej, sprzężonej z chromatografią gazową (GC-MS), w celu określenia substancji aktywnych biologicznie znajdujących się we wszystkich frakcjach otrzymanych w procesie destylacji (tab. 1). Analizy chromatograficzne wykonano na aparacie TRACE GC series z detektorem masowym VOY-AGER 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.

Następnie przeprowadzono badania właściwości antymikrobiologicznych uzyskanych podczas prowadzenia procesu destylacji frakcji, wykorzystując następujące grzyby strzępkowe: *Cladosporium sp.*, *Penicillium chrysogenum*, *Alternaria alternata*, *Fusarium sp.*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niger*. Czyste szczepy wymienionych mikroorganizmów pochodziły z kolekcji Zakładu Biotechnologii, Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Zawiesinę zarodników poszczególnych grzybów sporządzono wykorzystując siedmiodniowe kultury (temperatura 25°C, skosy agarowe, po dłoże Malt Extract Agar – MEA) [9]. Na 1 cm<sup>3</sup> zawiesiny zastosowano stężenie zarodników szczepów wynoszące 10<sup>6</sup>–10<sup>7</sup>. Ocenę wpływu pochodnych na wzrost testowanych mikroorganizmów przeprowadzono w warunkach *in vitro*, wykorzystując metodę dyfuzyjno-krażkową [10, 11]. Oznaczanie prowadzono na jałowym podłożu agarowym MEA, które rozlane zostało na płytce Petriego. Po zestaleniu się jałowego podłoża, na jego powierzchnię naniesiono 0,25 ml inokulum odpowiedniego mikroorganizmu, po czym po upływie 30 minut naniesiono sterylne krążki bibułowe (Whatman) o średnicy 5 mm. Następnie na każdy krążek naniesiono 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.

Tabela 1. Zawartość substancji aktywnych biologicznie znajdujących się we frakcjach otrzymanych w procesie destylacji pąków oraz łądyg goździkowca wonnego

Część goździkowca wonnego poddana destylacji	Nazwa frakcji	Skład frakcji oznaczony metodą GC-MS
<b>ŁODYGA</b>	<b>1A</b> olejek goździkowy otrzymany z łądyg goździkowca wonnego metodą destylacji	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
	<b>1B</b> frakcja wodna uzyskana po destylacji łądyg, a następnie przemyta chloroformem	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10
	<b>1C</b> pozostałość w kolbie po destylacji łądyg przemyta chloroformem	5
	<b>1D</b> etanolowy roztwór uzyskany po przemyciu podestylacyjnych łądyg goździkowca wonnego	2, 4, 5, 7, 8, 9, 10
<b>PĄKI</b>	<b>2A</b> olejek goździkowy otrzymany z pąków goździkowca wonnego metodą destylacji	4, 5, 7, 9
	<b>2B</b> frakcja wodna uzyskana po destylacji pąków, a następnie przemyta chloroformem	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9
	<b>2C</b> pozostałość w kolbie po destylacji pąków przemyta chloroformem	2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11
	<b>2D</b> etanolowy roztwór uzyskany po przemyciu podestylacyjnych pąków goździkowca wonnego	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

Identyfikacja jakościowa przeprowadzona metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) – tab. 1, pokazała, że prowadząc proces destylacji pąków oraz łądyg goździkowca wonnego możliwe jest uzyskanie frakcji zawierających następujące związki: 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 jest różne w zależności od badanej frakcji. Dlatego też frakcje te mogą charakteryzować się zróżnicowanym działaniem przeciwgrzybowym.

Przeprowadzone badania mikrobiologiczne wykazały, że działanie przeciwgrzybowe frakcji uzyskanych podczas prowadzenia procesu destylacji pąków oraz łądyg goździkowca wonnego jest zróżnicowane i zależy od: rodzaju frakcji, gatunku grzyba oraz czasu prowadzenia doświadczenia. Największą wielkość stref zahamowania wzrostu odnotowano dla następujących frakcji: 1A – olejek goździkowy otrzymany z łądyg goździkowca wonnego (od 37 do 72 mm) oraz 2A – olejek goździkowy otrzymany z pąków goździkowca wonnego (od 15 do 90 mm). Frakcje te charakteryzowały się działaniem przeciwgrzybowym wobec wszystkich zastosowanych mikroorganizmów. Ponadto frakcja 1A charakteryzowała się najwyższą aktywnością wobec *Alternaria alternata*, gdzie strefy zahamowania wzrostu wynosiły: 72, 70 i 69 mm, odpowiednio po 3, 7 i 14 dniach. Natomiast grzyb *Fusarium* sp. wykazał największą wrażliwość wobec frakcji numer 2A, w przypadku której strefy zahamowania wzrostu wynosiły: 90, 86 i 80 mm, odpowiednio po 3, 7 i 14 dniach. Przy czym wraz z wydłu-



żeniem czasu inkubacji, strefy zahamowania wzrostu ulegały zmniejszeniu. Natomiast próby kontrolne wykonane zarówno przy użyciu wody, jak i Topsinu, nie wykazały działania inhibującego wzrostu badanych mikroorganizmów.

## LITERATURA

- [1] Wiśniewska H. Mikotoksyny w żywności i paszach. Fitopatologia: zdrowe rośliny – zdrowi ludzie. Polskie Towarzystwo Fitopatologiczne, Bydgoszcz (2011) 18–22.
- [2] Balińska-Miskiewicz W. The role of microscopic fungi in allergic diseases in children. *Mik. Le.* 18, 2 (2011) 102–107.
- [3] 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. Phys.* 7 (2007) 4569–4588.
- [4] Prester L. Indoor exposure to mould allergens. *Arh Hig Rada Toksikol* 62 (2011) 371–380.
- [5] Kusewicz D. *Naturalne substancje przeciwdrobnoustrojowe pochodzenia roślinnego*. w: Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym, red. Z. Żakowska, H. Stobińska, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź (2000).
- [6] 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.
- [7] 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 cheese. *International Journal of Food Microbiology*, 67 (2001) 157–163.
- [8] Soto C.G., Burhanuddin. Clove oil as fish anaesthetic for measuring length and weight rabbifish (*Siganus lineatus*). *Aquaculture* 136 (1995) 149–152.
- [9] Boyraz N., Özcan M. Inhibition of phytopathogenic fungi by essential oil, hydrosol, ground material and extract of summer savory (*Satureja hortensis* L.) growing wild. *Turkey International Journal of Food Microbiology* 107 (2006) 238–242.
- [10] Gulluce M., Sahin F., Sokmen M., Ozer H., Daferera D., Sokmen A., Polissiou M., Adiguzel A., Özkan, Menta H. Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from *longifolia* L. ssp. *Longifolia*. *Food Chemistry* 103 (2007) 1449–56.
- [11] 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.

Marta PAWLIKOWSKA

## SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA NOWYCH MIKROKRystalicznych Molibdeniano(VI)-Wolframianów(VI) Wapnia(II), Manganu(II) I Europu(III)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii  
Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) metali domieszkowane jonami metali ziem rzadkich stanowią materiały o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice. Molibdenian(VI) wapnia ( $\text{CaMoO}_4$ ) jest materiałem scyntylacyjnym stosowanym w identyfikacji produktów rozkładu promieniotwórczego jąder ciężkich pierwiastków oraz stanowi doskonałą matrycę dla jonów wbudowujących się w jego strukturę. Domieszkowanie jonami  $\text{Eu}^{3+}$  umożliwia otrzymanie materiałów luminoforowych, emitujących światło z zakresu barwy czerwonej, natomiast wprowadzenie do sieci krystalicznej jonów  $\text{Mn}^{2+}$  istotnie wpływa na właściwości optyczne i magnetyczne otrzymywanych materiałów [1].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono syntezę metodą reakcji w fazie stałej nowych mikrokrystalicznych materiałów otrzymywanych na bazie molibdenianu(VI) wapnia. W tym celu zmieszano ze sobą, w odpowiednich stosunkach molowych, molibdenian(VI) wapnia ( $\text{CaMoO}_4$ ), molibdenian(VI) manganu(II) ( $\text{MnMoO}_4$ ) oraz wolframian(VI) europu(III) ( $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ ). Przygotowane mieszaniny ogrzewano w piecu oporowym, w 12-godzinnych etapach, w atmosferze powietrza i w zakresie temp. 900–1250°C. Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury pokojowej i homogenizowano w młynku agatowym. Skład fazowy otrzymanych materiałów określono metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Otrzymane próbki poddano również badaniom metodami: spektroskopii w podczerwieni (IR) i UV-Vis oraz zbadano ich gęstość [2].

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowy pustowęzłowy substytucyjny roztwór stały o wzorze:  $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ , gdzie  $x$  oznacza wakancje w sieci kationowej. Zakres homogeniczności tego roztworu wynosi  $0 < x \leq 0,2222$  dla  $y = 0,0200$  oraz  $0 < y \leq 0,0667$  gdy  $x = 0,1667$  [2].

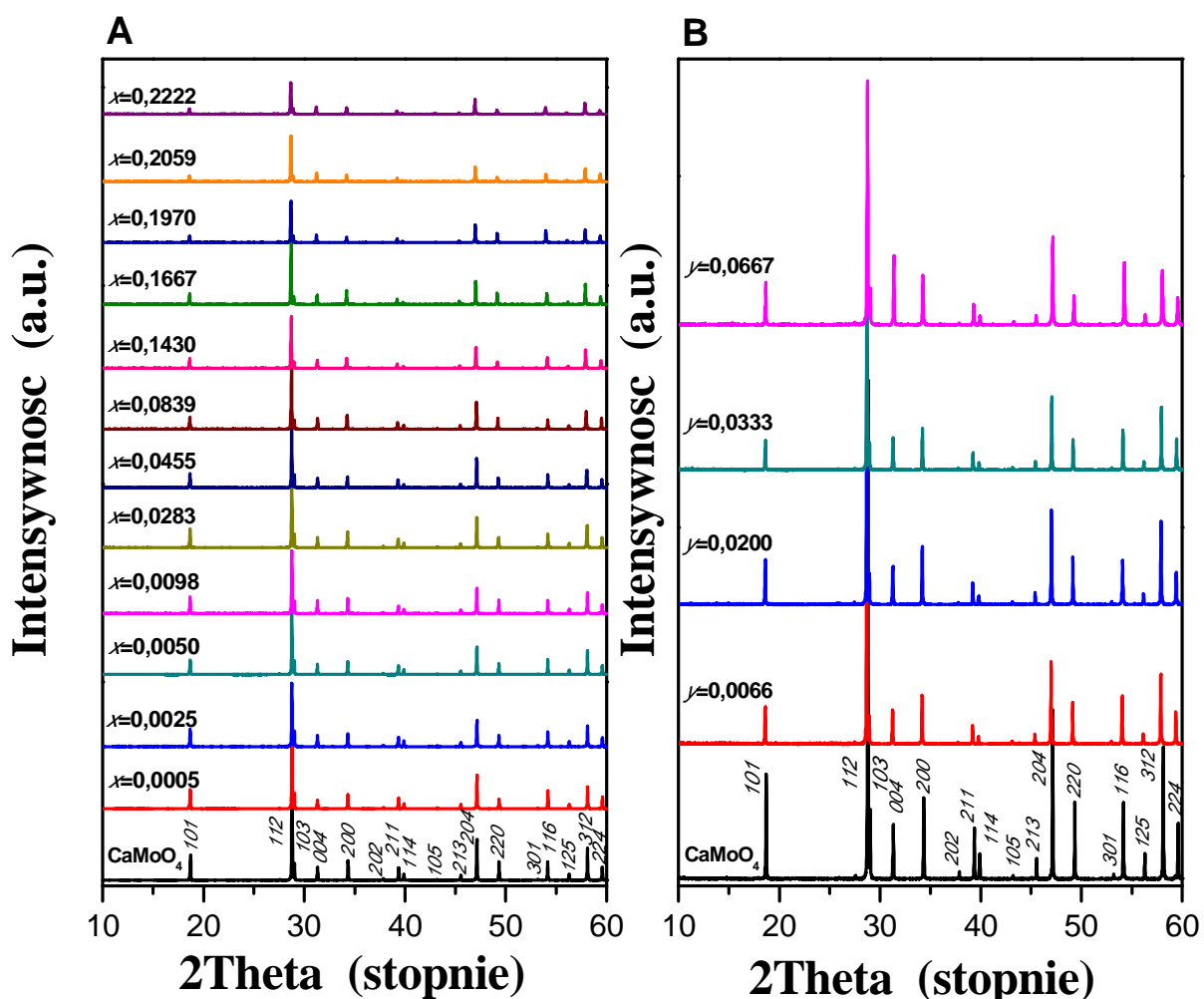
Syntezę roztworu opisuje poniższe równanie reakcji:



Podczas tworzenia roztworu na skutek podstawienia dwudodatnich jonów  $\text{Ca}^{2+}$  trójwartościowymi jonami  $\text{Eu}^{3+}$  powstaje nadmiarowy ładunek dodatni, który kompensowany jest przez utworzenie luk (wakancji) w sieci krystalicznej roztworu.

Na podstawie wyników badań metodą XRD zaobserwowano, że w przypadku próbek, w których zmieniało się stężenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , a stężenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  było stałe i wynosiło  $y =$

0,0200, wraz ze wzrostem ilości jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w sieci krystalicznej matrycy linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych analizowanych próbek przesuwają się w kierunku niższych wartości kątów  $2\theta$  (rys. 1 A). W przypadku roztworów, w których zmieniało się stężenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$ , a stężenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  było stałe (tj.  $x = 0,1667$ ) wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Mn}^{2+}$  linie dyfrakcyjne przesuwają się w stronę wyższych wartości kątów  $2\theta$  (rys. 1 B). Dyfraktogramy proszkowe matrycy oraz wszystkich otrzymanych próbek poddano procedurze wskaźnikowania na podstawie której obliczono parametry komórki elementarnej. Otrzymane domieszkowane materiały krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę czystej matrycy, tj.  $\text{CaMoO}_4$  (struktura typu szelitu, grupa przestrzenna  $I4_1/a$ ). Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  w sieci krystalicznej obserwuje się deformację tetragonalnego kształtu komórki elementarnej w porównaniu do kształtu komórki czystej matrycy [3].



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe matrycy oraz wybranych próbek roztworu stałego o wzorze  $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{xEu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  ze zmieniającym się stężeniem jonów  $\text{Eu}^{3+}$  a stałym  $\text{Mn}^{2+}$  ( $y = 0,0200$ ) (A) oraz stałym stężeniem jonów  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,1667$ ) a zmiennym  $\text{Mn}^{2+}$  (B)

Wykazano, że w przypadku wszystkich otrzymanych próbek roztworu parametry ich komórek elementarnych były mniejsze od analogicznych wartości obliczonych dla czystej

matrycy. Ponadto stwierdzono, że parametr  $a$  oraz objętość komórki elementarnej ( $V$ ) zmieniły się liniowo wraz ze zmianą parametrów  $x$  i  $y$  (spełnione prawo Vegarda). Drugi z parametrów sieciowych,  $c$  zmieniał się nieliniowo jak zmieniały się stężenia jonów  $Mn^{2+}$  i  $Eu^{3+}$ .

Wartość prostej przerwy energetycznej  $E_g$  dla wszystkich otrzymanych próbek była większa niż 3 eV co świadczy o tym, że są one izolatorami.

## PODZIĘKOWANIA

*Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz, prof. ndzw., promotorowi rozprawy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.*

## LITERATURA

- [1] Pawlikowska M., Fuks H., Tomaszewicz E. Solid state and combustion synthesis of  $Mn^{2+}$  – doped scheelites – their optical and magnetic properties. *Ceram. Int.* 43 (2017) 14135–14145.
- [2] Pawlikowska M., Tomaszewicz E., Nowe fazy typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami  $f$ -elektronowego i  $d$ -elektronowego metalu oraz sposób wytwarzania nowych faz typu ograniczonych roztworów stałych domieszkowanych jonami  $f$ -elektronowego i  $d$ -elektronowego metalu. Zgłoszenie patentowe: 110-s-16, data zgłoszenia: 12.12.2016.
- [3] Pawlikowska M., Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis and thermal stability of rare-earths molybdates and tungstates with fluorite- and scheelite-type structure. *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 69–76.

Joanna PIETRZYK<sup>1</sup>, Barbara ROMAN, Ewa JANUS

## SYNTEZA I ZASTOSOWANIE CIECZY JONOWYCH DO OBRÓBKBI BIOMASY

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

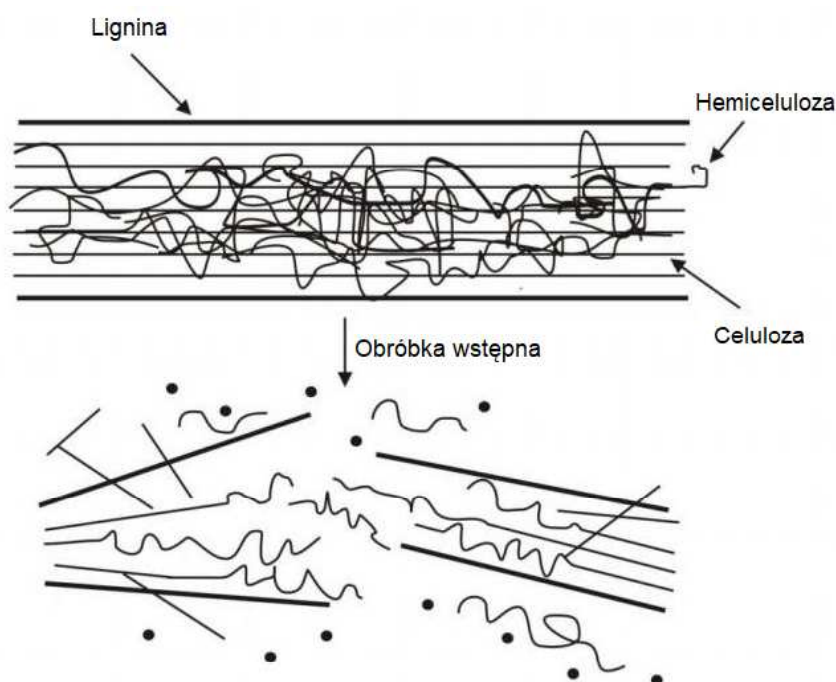
Produkcja oleju rzepakowego w zakładach tłuszczowych i agrorafineriach pozostawia znaczne ilości odpadów – wyłoków rzepakowych, takich jak makuchy, będące pozostałościami po procesie tłoczenia oleju czy śruty, które zostają po wyekstrahowaniu oleju rozpuszczalnikiem organicznym. Bardzo duża ilość powstających odpadów spowodowała, że nie zostały one w całości wykorzystane w celach przemysłowych [1,2]. Opracowywane są przemysłowe technologie umożliwiające przetworzenie biomasy lignocelulozowej, w tym także odpadów rzepakowych między innymi do biopaliw, chemikaliów czy pasz dla zwierząt [2]. Makuchy i śruty znalazły zastosowanie w przemyśle paszowym, głównie ze względu na zawartość w swojej budowie cennych w żywieniu zwierząt białek. Wadą tych pasz jest jednak wysoka zawartość włókna, które praktycznie nie jest trawione przez część zwierząt, np. drób czy ptactwo [3]. Wysoka zawartość włókna wynika ze złożonego składu surowca i jego zwartej struktury, zawierającej trzy główne biopolimery: celulozę, hemicelulozę i ligninę [4]. Taka struktura biomasy wymaga obróbki wstępnej. Głównym kierunkiem prac nad procesami obróbki biomasy jest oddzielenie frakcji węglowodanowej, głównie celulozy od ligniny w postaci, która może być łatwo przyswajalna i metabolizowana przez organizmy żywe. Ponadto celem takiego procesu jest zwiększenie powierzchni kontaktu surowca lignocelulozowego z enzymami oraz zmniejszenie stopnia polimeryzacji i krystalizacji celulozy [5,6]. W tym celu należy pokonać przeszkody strukturalne i chemiczne, które ograniczają uwalnianie węglowodanów. Aby uzyskać dostęp do celulozy, należy zerwać „osłonę” ligninowo-hemicelulozową (rys. 1.). W obrębie biorafinacji obróbka powinna polegać nie tylko na uzyskaniu maksymalnej ilości heksoz. Wykorzystywanie pentoz, szczególnie ksylozy poprawi ekonomikę produkcji biopaliw. W dodatku odzyskiwanie składników, np. ligniny umożliwiłoby wyodrębnienie z niej pochodnych fenolu, które mogą być surowcami w różnych innych procesach. Istnieje szeroki wachlarz metod obróbki biomasy prowadzący do tych celów [6,7]. Są to między innymi metody fizyczne, chemiczne, fizyczno-chemiczne oraz biologiczne [6, 8, 9].

W przemyśle paszowym stosuje się głównie metody fizyczne, np. ekstruzję, która powoduje naruszenie, rozluźnienie włókien kompozytu poprzez pocięcie na mniejsze

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Joanna Pietrzyk, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: joanna.pietrzyk17@gmail.com

części, a także zastosowanie enzymów z grupy hemicelulaz i celulaz, które posiadają zdolność rozkładu składników włókna i zwiększenia jego przyswajalności [10].



Rys. 1. Wpływ obróbki wstępnej na biomasę lignocelulozową [9]

W ostatnich latach w literaturze pojawiły się informacje o zastosowaniu cieczy jonowych jako nowych mediów do obróbki biomasy. Są to związki zbudowane wyłącznie z jonów, których temperatura topnienia nie przekracza  $100^{\circ}\text{C}$ . Kation ma charakter organiczny, a anion może być organiczny lub nieorganiczny. Biorąc pod uwagę ogromną ilość jonów i możliwości tworzenia ich kombinacji, właściwości chemiczne cieczy jonowych mogą być dopasowane do konkretnych zastosowań [6]. W kontekście rozpuszczalności biomasy można dobrać skład cieczy jonowej tak, aby była zdolna do selektywnego rozpuszczania jej poszczególnych składników. Doniesienia literaturowe o zastosowaniu cieczy jonowych do obróbki biomasy dotyczą głównie rozpuszczania ligniny i różnego pochodzenia celulozy w tych rozpuszczalnikach, a także możliwości rozdzielenia ligniny od celulozy lub zmiany struktury celulozy i zwiększenia jej dostępności dla enzymów [11,12]. Rozpuszczalnikami wykorzystywanymi do obróbki biomasy są związki, takie jak octan 3-butylo-1-metyloimidazoliowy, mrówczan 3-butylo-1-metyloimidazoliowy, octan cykloheksyloheksylo-dimetyloamoniowy. Stosowane są również cieczy jonowe na bazie aminokwasów, takie jak argininian choliny, glicynian choliny, lizynian choliny, alani-nian choliny, czy asparginian dicholiniowy [11, 13]. Używane do tych celów są także głęboko eutektyczne cieczy jonowe, składające się z połączeń chlorku choliny z kwasem mlekowym, jabłkowym, szczawiovym oraz mocznikiem lub kwasu mlekowego z chlorkiem tetrametyloamoniowym, chlorkiem 2-chlorotrimetyloamoniowym czy betainą [6, 12].

Tematyka przeprowadzonych badań skupiona jest na scharakteryzowaniu surowej śruty rzepakowej oraz określeniu wpływu obróbki wstępnej cieczami jonowymi oraz ich roztworami na zawartość włókna kwaśnodetergentowego (ADF), ligniny kwaśnodetergentowej (ADL), włókna obojętnodetergentowego (NDF), frakcji celulozy oraz hemicelulozy oraz porównanie wyników otrzymanych po obróbce cieczami jonowymi z wartościami uzyskanymi po traktowaniu śruty wodą destylowaną. Oznaczono również zawartość suchej masy oraz włókna surowego w badanej śrucie rzepakowej. Do wstępnej obróbki śruty rzepakowej zastosowano roztwory chlorku choliny, roztwory aminokwasowej cieczy jonowej – glicynianu choliny oraz głęboko eutektyczne cieczy jonowe, składające się z chlorku choliny, gliceryny i kwasu octowego [6]. Oznaczenia wykonano według obowiązujących europejskich norm: EN ISO 13906:2008, EN ISO 16472:2006, EN ISO 6865:2000, EN ISO 1666:1997.

Na podstawie otrzymanych wyników, zauważono najwyższe ubytki masy śruty, wynoszące 34,53% i 31,05% po potraktowaniu jej roztworami wodnymi glicynianu choliny o stężeniu odpowiednio 50% i 10%. Ubytki te były zbliżone do uzyskanych w wyniku potraktowania śruty 0,5% wodnym roztworem KOH (36,4%). Zaobserwowano wzrost zawartości włókna ADF w porównaniu ze śrutą potraktowaną samą wodą po obróbce wstępnej głęboko eutektyczną cieczą jonową ChCl:KO i roztworami ChCl oraz ChIGly, który może sugerować, że tworzą się połączenia składników śruty ze składnikami roztworów, które nie ulegają rozpuszczeniu pod wpływem kwaśnego roztworu detergentu, stosowanego przy analizie ADF. Roztwory wodne chlorku choliny i glicynianu choliny powodują zwiększenie ilości frakcji ADL w porównaniu do zawartości tej frakcji w śrucie zadanej wodą o 2,8–14,1%. Zawartość frakcji ADL wzrasta tym bardziej, im mniej stężone są te roztwory. Najprawdopodobniej zastosowane roztwory zmieniają strukturę ligniny oraz powodują silne wiązanie wody i składników zastosowanych roztworów ze zmodyfikowanym materiałem. W porównaniu do śruty zadanej wodą wszystkie roztwory i cieczy jonowe powodowały wzrost zawartości NDF o 1–11,6%.

Potraktowanie, wydzielonych ze śruty surowej, frakcji ADF i NDF badanymi roztworami i cieczami jonowymi nie spowodowało zmian mas tych frakcji. Badania oznaczenia zawartości ADL we frakcji ADF poddanej obróbce roztworami chlorku choliny, wyraźnie wskazały, że to roztwory chlorku choliny zmieniają strukturę włókna kwaśnodetergentowego, powodując wzrost zawartości ligniny nierozpuszczalnej w kwasach. Pomimo, że w przypadku obróbki cieczami jonowymi i roztworami, stwierdzano wzrost zawartości frakcji ADF i ADL, to zawartość celulozy, liczona z różnicy %ADF-%ADL zmniejszyła się. Największe zmiany zawartości celulozy uzyskano w przypadku zastosowania wodnych roztworów chlorku choliny i glicynianu choliny. Jednak najprawdopodobniej przyczyną takich wyników była zmiana struktury ligniny kwaśnodetergentowej pod wpływem tych roztworów. Wzrost zawartości hemicelulozy w śrucie rzepakowej po obróbce głęboko eutektycznymi cieczami jonowymi i roztworem 77% chlorku choliny, w stosunku do obróbki samą wodą, wyliczony z różnicy %NDF-%ADF może sugerować zmianę struktury włók-

na i wiązanie składników mieszanin stosowanych do obróbki i/lub wody ze składnikami śruty [6]. Uzyskane w badaniach wnioski wyraźnie wskazują, że wykorzystane w badaniach ciecze jonowe i ich roztwory powodują naruszenie zewnętrznej struktury biomasy.

## LITERATURA

- [1] Pińkowska H., Wolak P. Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyfikacyjne metody analizy składu, w: E. Kociotek-Balawejder, *Nauki inżynierskie i technologie, WUE, Wrocław* 57(1), (2009), 184–195.
- [2] Brzóska F., Śliwiński B., Michalik-Rutkowska O. Pasze rzepakowe – miejsce w bilansie białkowym kraju oraz wartość pokarmowa. Cz. 1, *Wiadomości Zootechniczne*, R. XLVIII, (2010), 2–3, 11–18.
- [3] Brandt A., Gräsvik J., Hallet J.P., Welton T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chemistry* 15, (2013).
- [4] An Y., Zong M., Wu H., Li N. Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse. *Bioresour. Technol.* (2015), 192, 165–171.
- [5] Leja K., Lewandowicz G., Grajek W., Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych, *Biotechnologia* 4, (2009), 91.
- [6] Pietrzyk J. Synteza i zastosowanie cieczy jonowych do obróbki biomasy, Praca inżynierska, (2018).
- [7] Witaszek K., Krysztofiak A., Pilarski K., Pilarska A. Przegląd metod obróbki wstępnej substratów biogazowych, *Technika rolnicza, ogrodnicza, leśna* 6, 2015.
- [8] Grala A., Zieliński M., Dudek M., Dębowski M., Ostrowska K. Technologie kondycjonowania biomasy lignocelulozowej przed procesem fermentacji metanowej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, 261.
- [9] Hou H., Xu J., Li N., Zong M. Effect of anion structures on cholinium ionic liquids pretreatment of rice straw and the subsequent enzymatic hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 112, (2015), 1.
- [10] Lalak J., Kasprzycka A., Murat A., Paprota E.M., Tys J. Obróbka wstępna biomasy bogatej w lignocelulozę w celu zwiększenia wydajności fermentacji metanowej, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, *Acta Agrophysica* 21(1), 2014, 51–62.
- [11] Roman B. Zastosowanie aminokwasowych cieczy jonowych do wstępnej obróbki biomasy, X Jubileuszowa Konferencja Młodych Naukowców, Poznań (2017), ISBN: 97883-63058-68-5.
- [12] Zulkefli S., Abdulmalek E., Abdul Rahman M.B. Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk, *Renew. Energy* 107, (2007), 36–41.
- [13] Markiewicz R. Cykloheksyloamoniowe i 1-metylopiperydyniowe ciecze jonowe, Praca doktorska, Poznań (2013), 43–45.



*Maja REJEK*

## **PREPARATYKA FOTOKATALIZATORÓW $\text{TiO}_2$ Z UŻYCIEM EKSTRAKTÓW ROŚLINNYCH I ICH ZASTOSOWANIE W OCZYSZCZANIU WODY**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

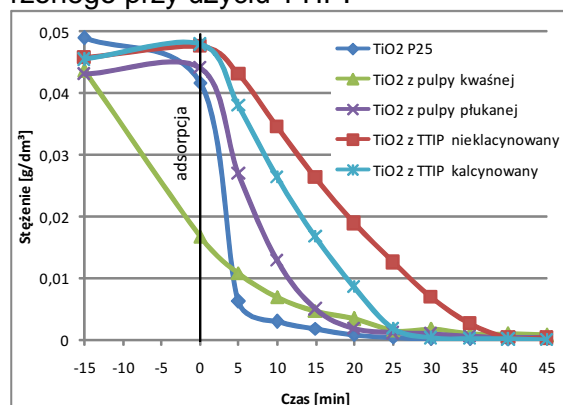
Fotokataliza jest jedną z metod oczyszczania wody, która w ciągu ostatnich lat wzbudza coraz większe zainteresowanie naukowców gdyż, w przeciwieństwie do konwencjonalnych metod takich jak koagulacja, flokulacja, ozonowanie czy adsorpcja, w większości przypadków powoduje całkowity rozkład zanieczyszczeń do wody, ditlenku węgla oraz kwasów nieorganicznych [1–3]. Najczęściej używanym fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu ze względu na jego wysoką aktywność, stabilność chemiczną oraz dobre właściwości optyczne [2–4]. Wytworzenie tego fotokatalizatora jest jednak energochłonne, gdyż wymaga surowych warunków reakcji: wysokiej temperatury i ciśnienia oraz stosowania toksycznych rozpuszczalników. Dlatego też poszukuje się innych, bardziej korzystnych i przyjaznych dla środowiska metod preparatyki, do których można zaliczyć biosyntezę z użyciem ekstraktów roślinnych [4–6].

Celem niniejszej pracy było przebadanie aktywności fotokatalizatorów tytanowych wytworzonych przy użyciu ekstraktów roślinnych. Do preparatyki użyto trzech różnych prekursorów ditlenku tytanu: tetraizopropanolanu tytanu (TTIP) oraz półproduktu z linii technologicznej otrzymywania ditlenku tytanu w Zakładach Chemicznych „Police” S.A. nieoczyszczonego (pulpa kwaśna) oraz po płukaniu (pulpa płukana).

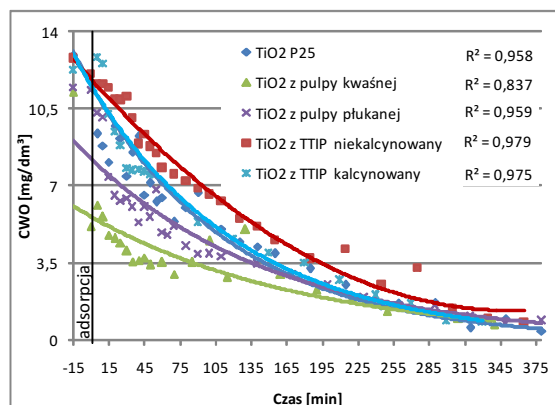
W celu wytworzenia ekstraktów roślinnych do 100 ml wody destylowanej dodano 10 g suszonej koniczyny białej, doprowadzono do wrzenia i gotowano przez 10 minut pod przykryciem. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono na powietrzu i przesączono przez filtr papierowy. Przechowywano w lodówce w brązowej butelce maksymalnie przez tydzień. Następnie, aby wytworzyć ditlenek tytanu, do zlewki 600ml wprowadzono ekstrakt, wodę destylowaną oraz prekursor ditlenku tytanu i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wirowano przez 30 minut przy obrotach 7000 w  $4^\circ\text{C}$ , zlano ciecz z nad osadu, osad zalano wodą destylowaną i powtórnie odwirowano w tych samych warunkach. Po zlanii cieczy z nad osadu, rozłożono go na szalki i wysuszono na powietrzu. Część z wytworzonych fotokatalizatorów została poddana kalcynacji w  $400^\circ\text{C}$  przez 4 h.

Reakcje rozkładu zanieczyszczenia modelowego (pąs kwasowy 4R) z użyciem wytworzonych fotokatalizatorów oraz komercyjnego fotokatalizatora P25 przeprowadzono w szklanym reaktorze okresowym z lampą rtęciową, emitującą promieniowanie z zakresu UV-vis, umieszczoną centralnie. Do roztworu barwnika, o stężeniu  $0,05 \text{ g/dm}^3$  dodawano  $0,5 \text{ g/dm}^3$  odpowiedniego fotokatalizatora, mieszano 15 minut a następnie włączano lampę UV-vis. W trakcie procesu pobierano próbki, które analizowano za pomocą spektrofotometrii UV-vis oraz oznaczano ilość węgla organicznego w trakcie procesu.

Badania wykazały, że najlepszą adsorpcją zanieczyszczenia modelowego wykazał się fotokatalizator wytworzony przy użyciu nieoczyszczonego półproduktu z linii wytwarzania ditlenku tytanu, co można zaobserwować na rysunku 1. Rozkład pąsu kwasowego najszybciej zachodził w przypadku komercyjnego fotokatalizatora, jednakże biorąc pod uwagę zawartość całkowitego węgla organicznego, przedstawioną na rysunku 2, można stwierdzić, że rozkład produktów organicznych najszybciej zachodził dla  $\text{TiO}_2$  wytworzonego z użyciem pulpy kwaśnej. Zauważyć też można że kalcynacja wytworzonych fotokatalizatorów powoduje poprawę ich właściwości fotokatalitycznych co przedstawiono na przykładzie  $\text{TiO}_2$  wytworzonego przy użyciu TTIP.



Rys. 1. Ubytek stężenia pąsu kwasowego podczas reakcji fotokatalizy z użyciem różnych katalizatorów tytanowych



Rys. 2. Ubytek całkowitego węgla organicznego podczas reakcji fotokatalizy z użyciem różnych katalizatorów tytanowych

Podsumowując, można stwierdzić, że wszystkie wytworzone materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami fotokatalitycznymi. Wstępne badania wykazały, że metoda wytwarzania ditlenku tytanu przy użyciu ekstraktów roślinnych może w przyszłości z powodzeniem zastąpić dotychczasowe metody preparatyki tego fotokatalizatora.

## LITERATURA

- [1] Mozia S., Heciak A., Darowna D., Morawski A.W. A novel suspended-supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 236 (2012) 48–53.
- [2] Turki A., Guillard C., Dappozze F., Ksibi Z., Berhault G., Kochkar H. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic  $\text{TiO}_2$  nanomaterials: Kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. *Appl. Catal. B: Environ.* 163 (2015) 404–414.
- [3] Gaya U.I., Abdullah A.H., Zainal Z., Hussein M.Z. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 57–63.
- [4] Sundrarajan M., Gowri S. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by nycatanthes arbor-tristis leaves extract. *Chalcogenide Lett.* 8 (2011) 447–451.
- [5] Hudlikar M., Joglekar S., Dhaygude M., Kodam K. Green synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by using aqueous extract of *Jatropha curcas* L. latex. *Mater. Lett.* 75 (2012), 196–199.
- [6] Velayutham K., Rahuman A.A., Rajakumar G., Santhoshkumar T., Marimuthu S., Jayaseelan C., Bagavan A., Kirthi A.V., Kamaraj C., Zahir A.A., Elango G. Evaluation of *Catharanthus roseus* leaf extract-mediated biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles against *Hippobosca maculata* and *Bovicola ovis*. *Parasitol. Res.* 111 (2012) 2329–2337.

Adam SARNECKI<sup>1</sup>, Paweł ADAMSKI, Aleksander ALBRECHT,  
Agata KOMOROWSKA, Marlena NADZIEJKO

## BADANIA POWIERZCHNI TLENKÓW TYTANU DOMIESZKOWANYCH AZOTEM

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

Degradacja szkodliwych zanieczyszczeń organicznych jest jednym z podstawowych problemów w technologii oczyszczania wody. Proces zaawansowanego utleniania (ang. *advanced oxidation process* – AOP) jest jedną z wydajnych i niedrogich metod, które mogą sprostać temu zadaniu. W metodzie AOP następuje generacja bardzo silnego czynnika utleniającego – rodnika hydroksylowego ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), który umożliwia rozkład zanieczyszczeń organicznych poprzez ich mineralizację do nieszkodliwych  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

Tlenek tytanu(IV) jest niedrogim, nietoksycznym, stabilnym chemicznie materiałem półprzewodnikowym, który często używany jest w procesach fotokatalicznego rozkładu zanieczyszczeń. Stosowana jest modyfikacja tego związku różnymi domieszkami nieorganicznymi, które powodują zwiększenie właściwości fotokatalitycznych w zakresie światła widzialnego. Bardzo korzystne jest domieszkowanie azotem, ponieważ można go w łatwy sposób wprowadzić do struktury próbki, na przykład przez reakcję z gazami zawierającymi azot [2].

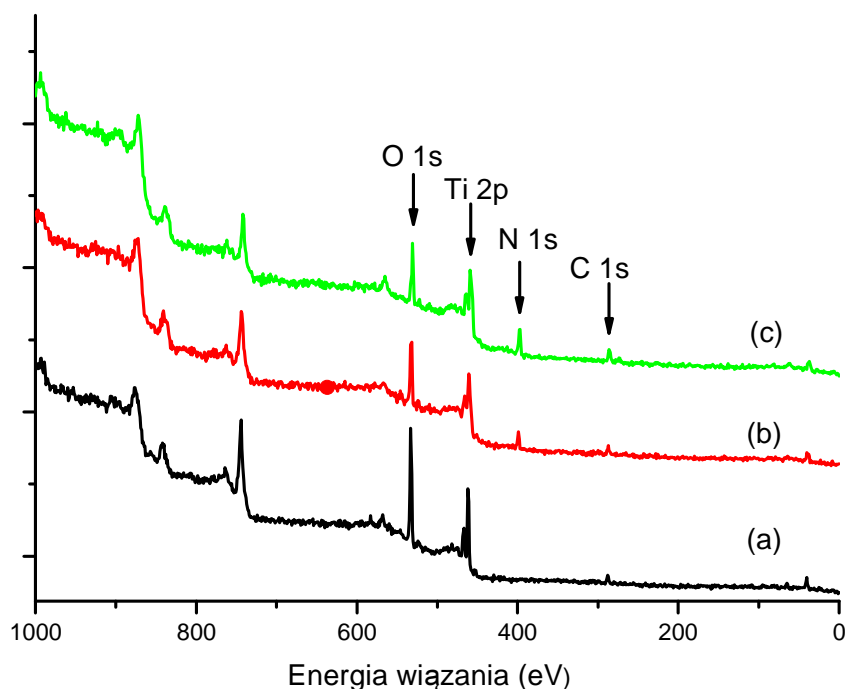
W ramach niniejszej pracy badano za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) skład powierzchni modyfikowanego  $\text{TiO}_2$ . Próbkę zostały otrzymane poprzez wygrzewanie w piecu amorficznego dwutlenku tytanu w atmosferze gazowego amoniaku, w temperaturach  $800^{\circ}\text{C}$ – $1000^{\circ}\text{C}$ .

Widma spektroskopii fotoelektronów uzyskano, korzystając z lampy rentgenowskiej z anodą magnezową ( $\text{Mg K}\alpha$ ,  $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) i spektrometru Scienta SES 2002, pracującego ze stałą energią przejścia  $E_p = 50 \text{ eV}$ . Kalibracja została wykonana przy użyciu linii  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  o energii wiązania  $E_B = 368,3 \text{ eV}$ . Ilościowa analiza składu powierzchni została wykonana z użyciem współczynników czułości, zakładając homogeniczny skład powierzchni. Próbkę w formie proszkowej zostały umieszczone na specjalnym nośniku próbek, a następnie zostały wprowadzone do komory próżniowej. Efekty ładowania zostały wyeliminowane poprzez ustalenie stałej wartości energii wiązania dla sygnału  $\text{O } 1s$ ,  $E_B = 530,0 \text{ eV}$ .

Analiza XPS pokazuje znaczne zmiany w składzie powierzchniowym  $\text{TiO}_2$  podczas procesu domieszkowania. Widma przeglądowe amorficznego  $\text{TiO}_2$  wygrzewanego w piecu w atmosferze amoniaku w temperaturach  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  oraz  $950^{\circ}\text{C}$  przedstawiono na rys. 1. Wyniki analizy ilościowej zestawiono w tab. 1.

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Adam Sarnecki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adam.sarnecki@zut.edu.pl



Rys. 1. Widma przeglądowe XPS amorficznego  $\text{TiO}_2$  wygrzewanego w piecu w atmosferze amoniaku w temperaturze: (a)  $800^\circ\text{C}$ , (b)  $850^\circ\text{C}$ , (c)  $950^\circ\text{C}$

Tabela 1. Zawartość pierwiastków na powierzchni (% atomów) dla próbek fotokatalizatora, ustalona na podstawie badań XPS

Temperatura modyfikacji	Zawartość na powierzchni (% at.)			
	C	N	O	Ti
$800^\circ\text{C}$	16,1	0	62,7	21,1
$850^\circ\text{C}$	16,0	15,2	42,3	26,5
$900^\circ\text{C}$	19,6	25,2	30,8	24,4

Oczekiwaną i pożądaną zmianą jest przyrost zawartości azotu na powierzchni. Wzrost temperatury przyczynia się do wzrostu poziomu domieszkowania  $\text{TiO}_2$  azotem. Analiza widm XPS w wysokiej rozdzielczości potwierdza tworzenie się nowych form wiązań azotu i tytanu w procesie domieszkowania.

## 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.

## OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA NANOWŁÓKIEN POLIMEROWYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów, Zakład Materiałów Funkcjonalnych i Biomateriałów

### WSTĘP

Jedną z najczęstszych przyczyn zgonów na świecie jest zawał mięśnia sercowego. Inżynieria tkankowa stanowi nadzieję na stworzenie substytutu „łatki nasecowej” z osadzonych komórek kardiomiocytów na nanowłóknistej strukturze wzmacniającej, zwanej „skafol-dem” [1]. W pracy wykorzystano biodegradowalne, multiblokowe alifatyczne kopoliestry poli(bursztynianu butylenu-co-bursztynianu dilynolenu)(PBS-DLS). Otrzymane materiały charakteryzują się właściwościami typowymi dla elastomerów termoplastycznych, a dodatkową zaletą jest ich łatwa modyfikacja [2]. Nanowłókniste maty otrzymano stosując dobrze znaną i powszechnie używaną technikę elektroprzędzenia [3].

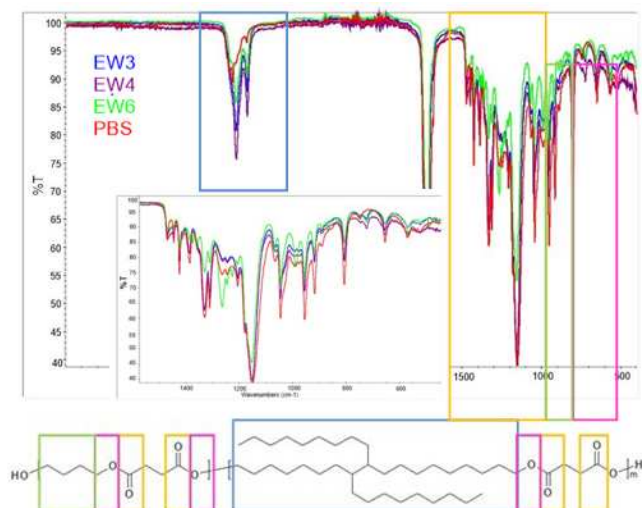
Otrzymane materiały scharakteryzowano pod kątem możliwości ich wykorzystania w medycynie regeneracyjnej serca [4].

### MATERIAŁY I METODY

Nanowłókniste maty otrzymano wykorzystując multiblokowy kopolimer PBS-DLS, o stosunku wagowym bloków sztywnych do giętkich jak 70 : 30, 60 : 40 oraz 50 : 50. Przeprowadzono analizę otrzymanych materiałów za pomocą technik FT-IR, NMR, DSC oraz wyznaczając graniczną liczbę lepkościową. Wytworzone techniką elektroprzędzenia nanowłókniste maty zostały scharakteryzowane na podstawie zdjęć LSM, analizy DSC, oceniono stopień porowatości oraz przeprowadzono badania mechaniczne [5].

### WYNIKI I DYSKUSJA

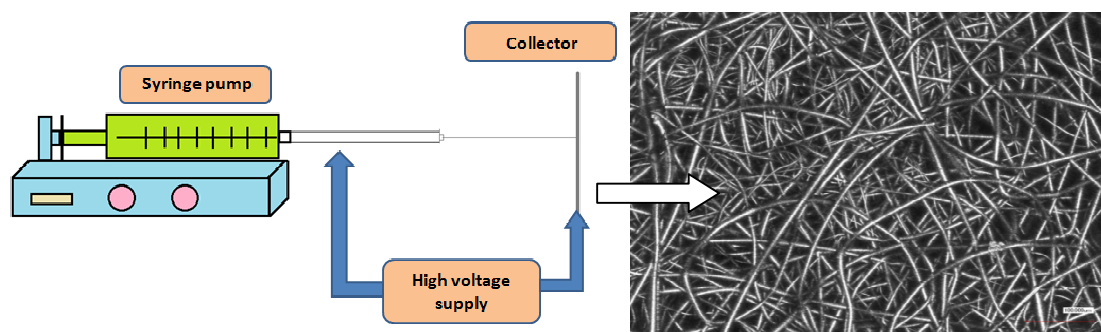
Na rys. 1 przedstawiono widmo w podczerwieni dla zsyntezowanych kopolimerów o różnych udziałach bloków sztywnych do giętkich. Widoczne są charakterystyczne pasma dla grup estrowych oraz pasma świadczące o uzyskaniu polimerów o spodziewanej strukturze.



Rys. 1. Widmo w podczerwieni dla kopolimerów PBS-DLS o różnym udziale bloków sztywnych do giętkich: EW3-70:30, EW4-60:40, EW6-50:50%wag

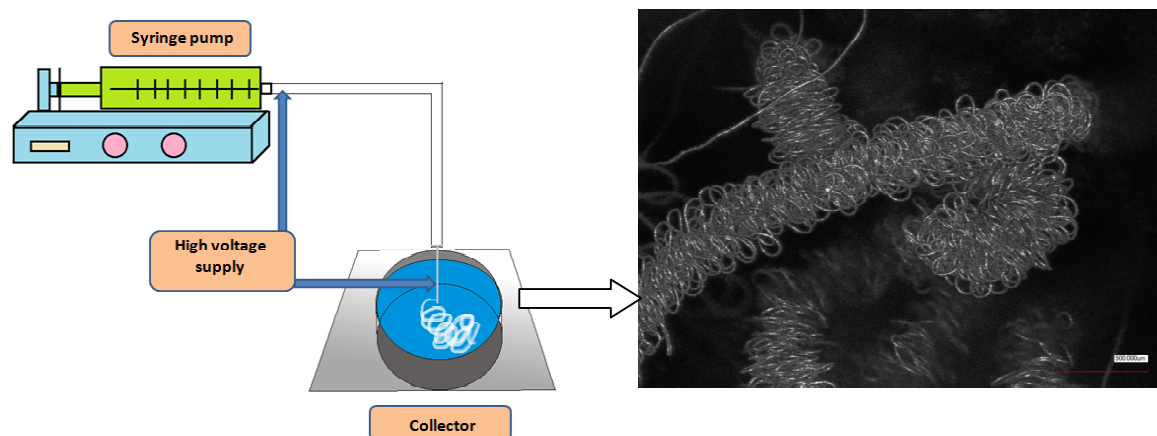
Badania  $^1\text{H}$  NMR oraz  $^{13}\text{C}$  NMR również potwierdziły multiblokową strukturę kopolimerów DLS-DLS [5].

Roztwory kopolimerów PBS-DLS w chloroformie posłużyły do wytworzenia nanowłókien metodą elektroprzędzenia. Optymalizując proces otrzymano włókna proste stosując konwencjonalny układ do elektroprzędzenia z wykorzystaniem metalowej płytki rys. 2 oraz włókna skręcone używając łaźni koagulacyjnej z metanolem rys. 3.



Rys. 2. Schemat ustawienia do elektroprzędzenia oraz zdjęcie LSM przedstawiające włókna otrzymane w ten sposób z 30wt/V% roztworu PBS-DLS 70:30 w  $\text{CHCl}_3$

Otrzymane w ten sposób nanowłókniste maty poddano badaniom mechanicznego rozciągania na maszynie Instron 3366 z prędkością rozciągania 200mm/min. Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne naturalnej tkanki serca ( $\sigma = 3\text{--}15$  kPa,  $E = 0.2\text{--}0.5$  MPa), stwierdzono duże podobieństwo tych wartości do uzyskanych metodą elektroprzędzenia, skręconych włókien [6].



Rys. 3 Schemat elektropędzenia z wykorzystaniem łaźni koagulacyjnej oraz zdjęcie LSM przedstawiające włókna otrzymane z 30wt/V% roztworu PBS-DLS 70 : 30 w  $\text{CHCl}_3$

Dodatkowo przeprowadzono badanie porowatości otrzymanych materiałów wykorzystując metodę hydrostatyczną. Jako ciecz immersyjną użyto metanolu o gęstości  $0,78313 \text{ g/cm}^3$  (temp.  $19^\circ\text{C}$ ). Znacznie bardziej porowate materiały, na których komórki mogą się lepiej rozmnażać i przylegać, otrzymano wykorzystując łaźnię koagulacyjną. W tab. 1. przedstawiono wyniki porównawcze dla mat wykonanych z 30wt/V% roztworu PBS-DLS 70 : 30 w  $\text{CHCl}_3$ .

Tabela 1. Parametry procesu i wyniki porowatości dla nanowłóknistych mat otrzymanych z zastosowaniem różnych kolektorów \*

Elektropędzenie	Napięcie (kV)	Prędkość przepływu [ml/h]	Odległość, między igłą, a kolektorem [cm]	Średnica włókna $d_{av}$ ( $\mu\text{m}$ )	Porowatość otwarta (%)	Porowatość pozorna (%)	Objętość porów otwartych ( $\text{cm}^3$ )
Łaźnia koagulacyjna z MeOH	15	10	26	$9,82 \pm 1,80 \mu\text{m}$	85,44	86,84	3,22
Metalowa płytka, pokryta folią aluminiową *	15	1	30	$4,08 \pm 0,70 \mu\text{m}$	76,06	76,61	0,02

\*wyniki zaprezentowane w pracy [5]

## WNIOSKI

Wytworzono nanowłókniste maty polimerowe w procesie elektropędzenia stosując różne kolektory. Wykorzystanie łaźni koagulacyjnej zawierającej metanol pozwoliło na otrzymanie materiałów porowatych i o skręconej morfologii włókien, przypominających skręcone włókna macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM). Ze względu na właściwości mechaniczne o dużym podobieństwie do naturalnego mięśnia sercowego włókna te mogłyby stanowić rusztowanie do rozwoju kardiomiocytów.

## 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] Tallawi M. *et al.* “Poly(Glycerol Sebacate)/Poly(Butylene Succinate-Butylene Dilinoleate) Fibrous Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering,” *Tissue Eng. Part C Methods*, 2015.
- [2] Kozłowska A., Gromadzki D., El Fray M., Štěpánek P. Morphology Evaluation of Biodegradable Copolyesters Based on Dimerized Fatty Acid Studied by DSC , SAXS and WAXS. *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 16, no. 6, pp. 85–88, 2008.
- [3] 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, *Eur. Polym. J.*, vol. 81, pp. 295–306, 2016.
- [4] Fleischer S. *et al.*, Spring-like fibers for cardiac tissue engineering, *Biomaterials*, vol. 34, no. 34, pp. 8599–8606, 2013.
- [5] Stępień K. *Wytwarzanie i ocena właściwości nanowłókien polimerowych Preparation and characterization of polymeric nanofibers*. Szczecin, 2018.
- [6] Chen Q.Z. *et al.* Characterisation of a soft elastomer poly(glycerol sebacate) designed to match the mechanical properties of myocardial tissue, *Biomaterials*, vol. 29, no. 1, pp. 47–57, 2008.



Kacper SZYMAŃSKI<sup>1</sup>, Paulina SIENKIEWICZ, Piotr ZADROŻNY, Sylwia MOZIA

## WPLYW ZAWARTOŚCI SREBRA W NANORURKACH TYTANIANOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, TRANSPORTOWE ORAZ ANTYBAKTERYJNE MEMBRAN Z POLETEROSULFONU

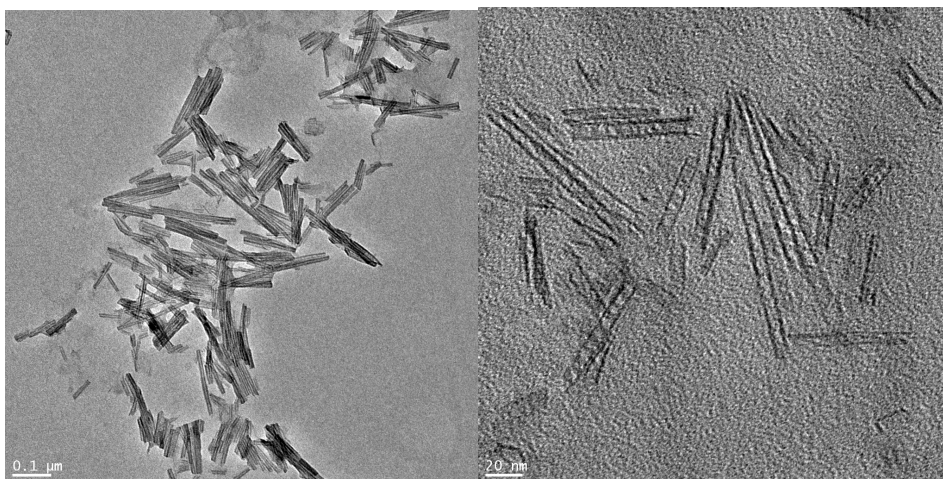
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Techniki membranowe ze względu na liczne zalety, m.in. niskie zużycie energii i chemikałów, jak również wysoką i stabilną jakość produktu, są szeroko stosowane w oczyszczaniu wody i ścieków. Procesom tym, w szczególności technikom ciśnieniowym takim jak mikrofiltracja i ultrafiltracja, towarzyszą jednak niekorzystne zjawiska, do których zalicza się blokowanie membran i związany z tym spadek wydajności w czasie, tzw. (bio)fouling. Jednym z kierunków badań mających na celu rozwiązanie problemu blokowania membran jest ich modyfikacja poprzez wprowadzanie w strukturę różnego rodzaju nanocząstek. Celem przedstawionych badań było określenie wpływu zawartości srebra w nanorurkach tytanianowych (Ag/TNT) na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz antybakteryjne membran wykonanych z polieterosulfonu (PES, 15%mas) z dodatkiem poliwinylpirolidonu (PVP, 10 kDa, 1%mas) jako czynnika porotwórczego. Membrany wytworzono metodą inwersji faz (wariorant mokry), przy wilgotności powietrza  $20 \pm 3\%$  stosując jako rozpuszczalnik *N,N*-dimetyloformamid (DMF), a jako nierozpuszczalnik wodę o przewodności  $0,066 \mu\text{S/cm}$ . Wykorzystane w badaniach nanorurki tytanianowe (TNT) otrzymane metodą hydrotermalną przedstawiono na rys. 1. Nanomateriał Ag/TNT wytworzono w procesie fotodepozycji z zastosowaniem promieniowania UVC, TNT oraz  $\text{AgNO}_3$  jako prekursora Ag. Do modyfikacji membran użyto Ag/TNT o różnej zawartości Ag (Tabela 1), natomiast zawartość nanomateriału hybrydowego w stosunku do masy polimeru wynosiła w przypadku wszystkich membran 1%mas.

Tab. 1. Zestawienie wytworzonych membran oraz użytych nanomateriałów

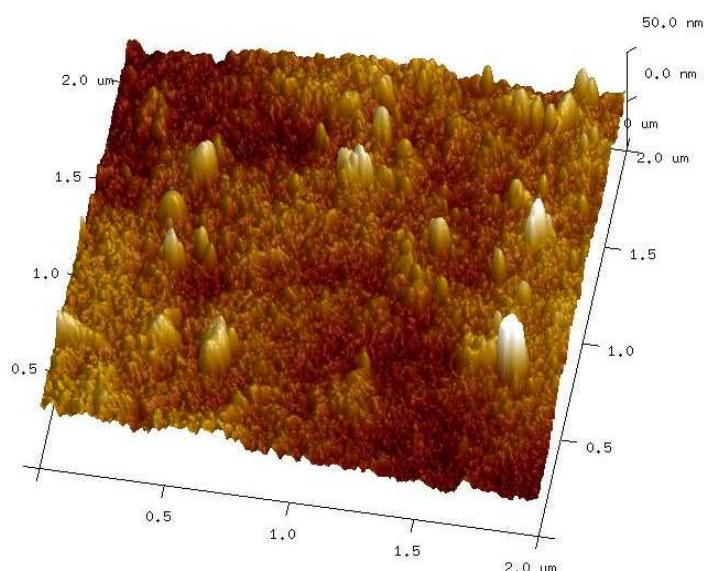
Nazwa membrany	Stężenie $\text{AgNO}_3$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	Zawartość Ag w Ag/TNT [%mas]
M-TNT	0	0
M-Ag/TNT/2,5	2,5	2,83
M-Ag/TNT/5	5	4,72
M-Ag/TNT/50	50	11,44
M-Ag/TNT/100	100	23,21

<sup>1</sup> 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



Rys. 1. Zdjęcia nanorurek tytanianowych wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM)

W celu określenia właściwości transportowych otrzymanych membran zbadano maksymalny strumień permeatu ( $J_{\max}$ ) przy ciśnieniu transmembranowym 0,3 MPa. W przypadku membrany zawierającej nanorurki tytanianowe bez dodatku srebra (M-TNT) maksymalny strumień permeatu osiągnął  $495 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Zbliżone wartości wykazywały również membrany z niską zawartością Ag, tj. M-Ag/TNT/2,5 ( $485 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) oraz M-Ag/TNT/5 ( $441 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ). Wyższe  $J_{\max}$  w porównaniu do membrany M-TNT osiągnęły membrany M-Ag/TNT/50 ( $574 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) oraz M-Ag/TNT/100 ( $622 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ).

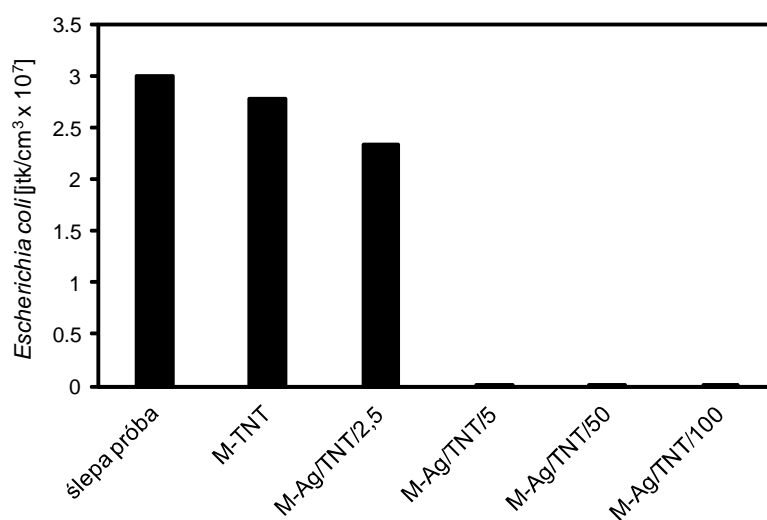


Rys. 2. Mikrofotografia AFM powierzchni membrany M-Ag/TNT/100

Obecność Ag w nanomateriale miała wpływ na wartości kąta zwilżania. W przypadku membrany M-TNT kąt zwilżania był wyższy ( $51,7^\circ$ ) niż w przypadku membran modyfikowanych Ag/TNT, dla których kąty zwilżania wynosiły, odpowiednio,  $49,5^\circ$  (M-Ag/TNT/2,5),  $45,9^\circ$  (M-Ag/TNT/10),  $46,3^\circ$  (M-Ag/TNT/50) oraz  $46,1^\circ$  (M-Ag/TNT/100). Analiza porowatości membran zawierających Ag/TNT wykazała, że wszystkie charakteryzowały się zbliżonymi

wartościami tego parametru (79–81%). Obecność TNT na powierzchni membran potwierdzono na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) (rys. 2). Nie zaobserwowano istotnych różnic w wielkości i rozproszeniu aglomeratów TNT w przypadku membran modyfikowanych nanomateriałem zawierającym różną ilość Ag.

Badanie właściwości antybakteryjnych membran przeprowadzono wykorzystując jako organizm modelowy bakterie *Escherichia coli*. Zastosowano układ badawczy składający się z butelek zawierających zawiesinę bakterii o gęstości optycznej 0,5 MF, w której umieszczono wycinek membrany. Zawartość butelek mieszano (250 obr/min) w temperaturze 37°C przez 24 h. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Właściwości antybakteryjne membran. Wpływ zawartości Ag w Ag/TNT na przeżywalność bakterii *Escherichia coli*

Odnotowano poprawę właściwości antybakteryjnych otrzymanych membran już przy najmniejszej zawartości Ag w Ag/TNT. Przy zawartości srebra w Ag/TNT wynoszącej 4,72%mas i więcej zaobserwowano obniżenie liczebności bakterii o ponad 99,9%.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ilość Ag w Ag/TNT ma wpływ na właściwości transportowe i antybakteryjne membran. Wzrost zawartości Ag w nanomateriale przyczyniał się do poprawy właściwości transportowych, przy czym najwyższe strumienie permeatu odnotowano w przypadku membran z dodatkiem TNT modyfikowanych srebrem w ilości 11,44 i 23,21%mas. Ponadto membrany modyfikowane TNT zawierającymi Ag w ilości co najmniej 4,72%mas wykazywały bardzo dobre właściwości bakteriobójcze. Najkorzystniejszy wpływ dodatku srebra stwierdzono w przypadku membrany M-Ag/TNT/100.

## PODZIĘKOWANIE

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

*Sandra TYLUTKA, Maciej JABŁOŃSKI*

## **REAKCJE TYPU HAZARD – OCENA ICH RYZYKA ORAZ ZWIĘKSZENIA BEZPIECZEŃSTWA NA PRZYKŁADZIE REAKCJI KWASU SIARKOWEGO(VI) Z SUROWCAMI TYTANOWYMI**

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

Zagrożenia związane z reakcją chemiczną mogą wystąpić na każdym etapie życia, zarówno w pracy laboratoryjnej jak i podczas prowadzenia procesu technologicznego na szeroka skalę [1–2, 5]. Procedura postępowania w przypadku możliwości wystąpienia takiego zagrożenia, polega na dokładnym zdefiniowaniu zagrożenia, jego oceny i zbudowania/zapewnienia świadomości bezpieczeństwa na wszystkich etapach realizowanego procesu/reakcji chemicznej [3–4]. Odpowiedzialność za bezpieczeństwo procesowe powinna być przyznawana zgodnie z obowiązującymi metodami pracy danej firmy. Jednakże w tym celu konieczne jest przydzielenie obowiązków oraz ustalenie procedur w kluczowym etapie procesu reakcyjnego, który stwarza największe ryzyko potencjalnego niebezpieczeństwa [5–6]. Do podstawowych elementów zarządzania ryzykiem, w przypadku reakcji typu hazard należy zaliczyć [3–5]:

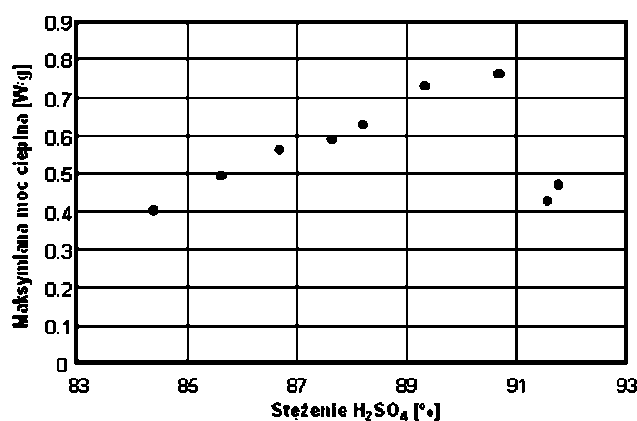
- określenie warunków prowadzonego procesu chemicznego;
- przeprowadzenie szeregu badań związanych z wystąpieniem potencjalnego zagrożenia wynikającego z prowadzonej reakcji chemicznej;
- wybór oraz określenie środków bezpieczeństwa jakie należy podjąć podczas prowadzenia procesów tego typu;
- wdrażanie oraz utrzymywanie środków bezpieczeństwa.

Podstawowe elementy zarządzanie ryzykiem procesowym skupiają się do wyżej wymienionych punktów, z których najważniejszym z etapów jest przeprowadzenie serii badań pozwalających na określenie zakresów bezpieczeństwa prowadzonej reakcji. Zgodnie z definicją światowej organizacji bezpieczeństwa procesowego OSHA (ang. Occupational Safety and Health Administration), reakcje typu hazard, to reakcje egzotermiczne, w wyniku których nadmiar nagromadzonego ciepła podczas trwania reakcji powoduje wzrost temperatury masy reakcyjnej, a tym samym następuje wzrost szybkości reakcji. To z kolei przyspiesza tempo wytwarzania ciepła. Przybliżona zasada sugeruje, że szybkość reakcji – a tym samym szybkość wytwarzania ciepła – podwaja się z każdym wzrostem temperatury o 10°C. W konsekwencji może dojść do niekontrolowanego wzrostu temperatury, bowiem wraz ze wzrostem temperatury, szybkość, z jaką jest usuwane ciepło zaczyna wzrastać liniowo, z kolei szybkość, z jaką ciepło jest wytwarzane wzrasta wykładniczo [7]. Po utracie kontroli nad

reakcją temperatura może gwałtownie wzrosnąć, pozostawiając niewiele czasu na korektę. Naczynie reakcyjne może być zagrożone nadmiernym wzrostem ciśnienia w wyniku gwałtownego wrzenia lub szybkiego generowania gazu [7].

W pracy przedstawiono wyniki badań związanych z określeniem warunków początkowych prowadzenia w bezpieczny sposób reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi. Reakcja ta jest reakcją silnie egzotermiczną, przebiegającą w silnie żrącym środowisku, podczas której mogą tworzyć się silnie trujące gazy oraz istnieje możliwość wybuchu cieplnego, gdy dojdzie do niekontrolowanego jej przebiegu.

W wyniku przeprowadzonych badań termokinetycznych opracowano zakres bezpiecznego prowadzenia reakcji kwasu siarkowego(VI) z ilmenitem norweskim i australijskim, nie zakłócając przy tym wydajności reakcji. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe wyniki maksymalnej mocy cieplnej w zakresie stężeń kwasu siarkowego(VI) od 82–92% dla ilmenitu australijskiego. Za warunki bezpiecznego prowadzenia reakcji uznano w przypadku zastosowania surowca, ilmenitu norweskiego stężenie kwasu siarkowego(VI) wynoszące 84% oraz temperaturę początkową 80°C, z kolei w przypadku ilmenitu australijskiego, stężenie kwasu wynoszące 88% oraz temperaturę 90°C.



Rys. 1. Zależność maksymalnej wartości mocy cieplnej od stężenia kwasu siarkowego(VI) uzyskanej w czasie reakcji z ilmenitem australijskim

## LITERATURA

- [1] Moreno V.C., Kanes R., Wilday J., Vechot L. 2015. Modeling of the venting of an untempered system under runaway conditions. *J. Loss Prev. Process Ind.* 36, 171–182.
- [2] Lin C.P., Li J.S., Tseng J.M., Mannan M.S. 2016. Thermal runaway reaction for highly exothermic material in safe storage temperature. *J. Loss Prev. Process Ind.* 40, 259–265.
- [3] Klatz T., Vaughen B.K. 2012. Continuing our process safety management journey. *Process Safety Progress* Vol. 31, Issue 4, 337–342.
- [4] Grever T. 2007. *Thermal Hazards of Chemical Reactions*. Elsevier Science B.V; Industrial Safety Series: Vol. 4, 37–52, ISBN: 0-444-89722-4.
- [5] Khan F.I., Abbasi S.A. 1999. Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences. *J. Loss Prev. Proc. Indust.*, Vol. 12, Issue 5, 361–378.
- [6] Huntsman Raport, 2017.
- [7] OSHA [w]: [www.osha.gov](http://www.osha.gov).

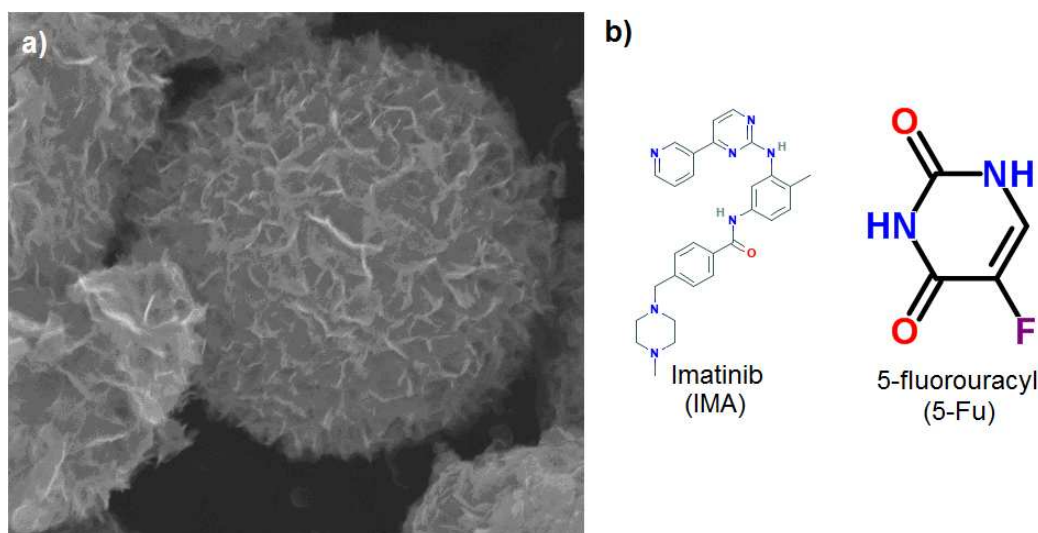
Patrycja WILCZEWSKA, Agnieszka FISZKA BORZYSZKOWSKA,  
Aleksandra BIELICKA-GIEŁDOŃ, Ewa Maria SIEDLECKA

## FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA LEKÓW PRZECIWNOWOTWOROWYCH W OBECNOŚCI $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{1,7}\text{Br}_{0,7}$ – KINETYKA, MECHANIZM ORAZ EKOTOKSYCZNOŚĆ

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Doniesienia literaturowe wskazują, że leki cytostatyczne są w nieznacznym stopniu usuwane w miejskich oczyszczalniach ścieków, a co za tym idzie przedostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami oczyszczonymi [1]. Wykazano, że substancje używane jako leki przeciwnowotworowe mogą mieć działanie mutagenne i/lub teratogenne [2]. Z tego względu należy poszukiwać metod efektywnego usuwania tej grupy farmaceutyków z wód i oczyszczonych ścieków.

Synteza fotokatalizatora  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{1,7}\text{Br}_{0,7}$  została przeprowadzona z wykorzystaniem metody solwotermalnej. Prekursorem bizmutu był  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , źródłem jonów halogenkowych KCl i KBr, a gliceryna posłużyła jako środowisko reakcji. Otrzymany fotokatalizator scharakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM; rys. 1a.), rentgenografii strukturalnej (XRD), spektroskopii UV-Vis/DRS oraz spektroskopii fotoluminescencyjnej (PL).



Rys. 1. a) Zdjęcie SEM  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{1,3}\text{Br}_{0,7}$ ; b) struktury badanych leków

Na podstawie uzyskanego widma UV-Vis i wykorzystując transformacje Kubelka-Munka wyznaczono szerokość przerwy wzbronionej ( $E_g$ ) oraz położenie pasma walencyjnego i pasma przewodzenia.

Aktywność fotokatalizatora w słonecznym i widzialnym zakresie długości fal elektromagnetycznych oceniono w oparciu o szybkość i efektywność usuwania dwóch leków cytostatycznych: imatinibu i 5-fluorouracylu (rys. 1b.) oraz stopienia ich mineralizacji. Zbadano rów-

niez kinetykę rozkładu poszczególnych cytostatyków w równomolowej mieszance obu leków. Wykorzystując reakcje z wyłapywaczami (tab. 1) poszczególnych indywiduów chemicznych generowanych podczas naświetlania badano mechanizm rozkładu imatinibu i 5-fluorouracylu w zakresie światła słonecznego i widzialnego ( $\lambda > 420$  nm).

Tabela 1. Zmiatacze fotogenerowanych rodników użyte w fotokatalitycznym rozkładzie imatinibu i 5-fluorouracylu w obecności  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_{1,7}\text{Br}_{0,7}$

Zmiatacze	Ilość [mmole]	Rodzaj zmiatanych indywiduów chemicznych
Tert – butanol	10	rodniki hydroksylowe ( $\cdot\text{OH}$ )
Chloroform	10	elektrony ( $e^-$ )
$\text{Na}_2\text{EDTA}$	10	luki elektronowe ( $h^+$ )
Kwas askorbinowy	10	anionorodniki ponadtlenkowe ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )

Organiczne produkty rozkładu cytostatyków zostały zidentyfikowane techniką chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrem mas (LC-MS).

Po rozkładzie każdego leku oraz ich równomolowej mieszaniny przeprowadzono badania ekotoksyczności pozwalające na ocenę ryzyka tak oczyszczonych i zrzucanych do środowiska wód.

Zsyntezowany fotokatalizator mimo efektywnej degradacji IMA i 5-Fu powodował niewielką mineralizację farmaceutyków. Mieszanina uzyskanych produktów po fotokatalitycznym rozkładzie leków i równomolowej mieszaniny leków była dużo mniej toksyczna niż badane cytostatyki.

## LITERATURA

- [1] Zhang J., Chang W.C., Giannis A. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: a review. *Sci Total Environ.* 445–446 (2013) 281–298.
- [2] Novak M., Zequra B., Modic B., Heath E., Filipic M. Cytotoxicity and genotoxicity of anticancer drug residues and their mixtures in experimental model with zebrafish liver cells. *Sci Total Environ.* 601–602 (2017) 293–300.

*Tomasz ZINKO, Paulina PIANKO-OPRYCH*

## **ANALIZA NUMERYCZNA WPŁYWU KSZTAŁTU KANAŁÓW PRZEPŁYWU REAGENTÓW NA OSIĄGANĄ MOC POLIMEROWEGO OGNIWA PALIWOWEGO PEMFC**

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

### **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 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

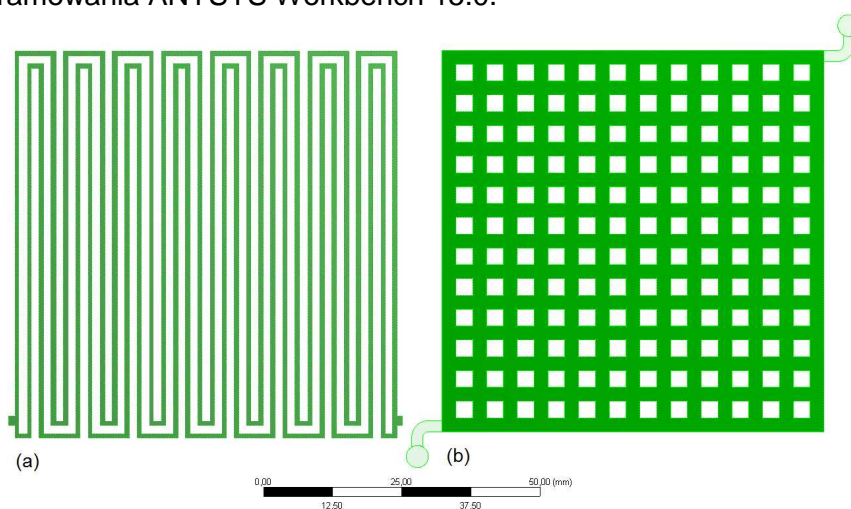


testów i budowy prototypów konstrukcji. W celu ograniczenia wydatków w fazie projektowej stosuje się analizy komputerowe CFD (Computational Fluid Dynamics, czyli Numerycznej Mechaniki Płynów), które umożliwiają ocenę warunków hydrodynamicznych, uzyskanie rozkładów parametrów wewnątrz układu (gdzie dostęp 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 przeciwpłomowy przepływ reagentów w ogniwie poprawia jednorodność rozkładu temperatury oraz udziałów składników w stosunku do przepływu współpłomowego. 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 serpenty 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 serpenty (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 ANSYS Workbench 15.0.

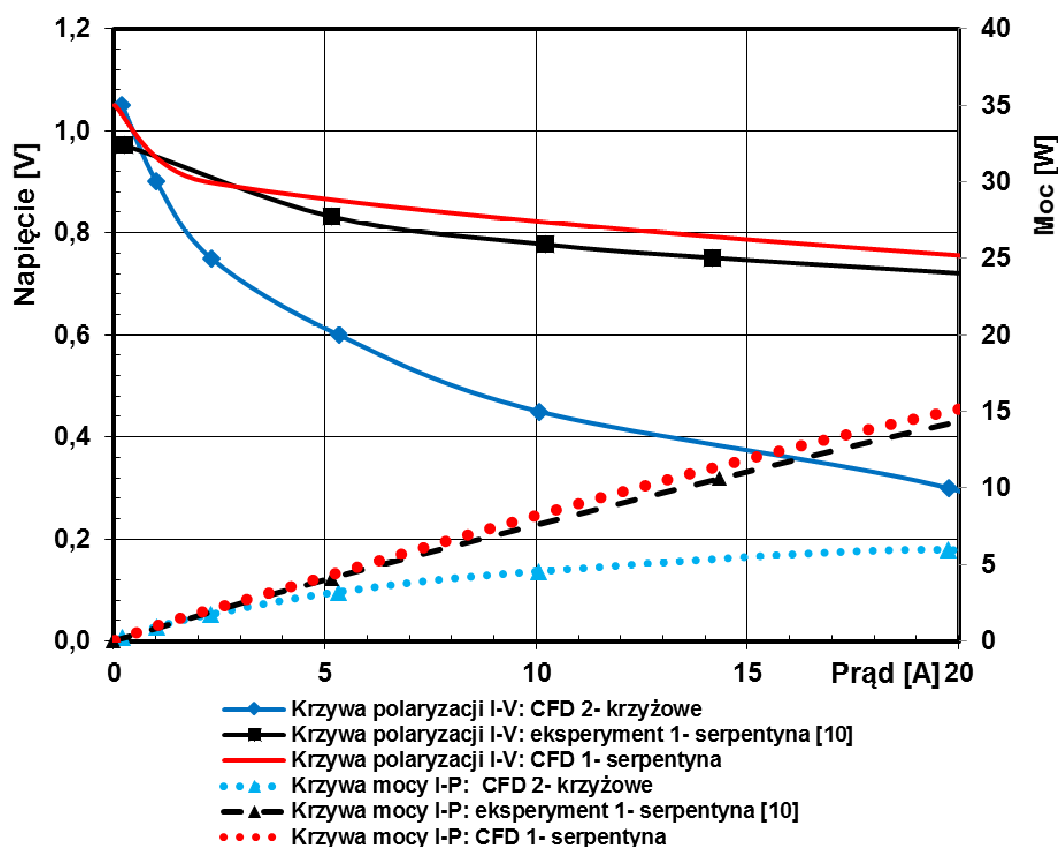


Rys. 1. Geometria kanałów przepływu paliwa i utleniacza dla bazowego (a) i zmodyfikowanego (b) ogniwa PEMFC

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. Symulacje wykonano dla temperatury pracy ogniwa  $80^{\circ}\text{C}$  przy stechiometrycznych masowych natężeniach przepływu paliwa i powietrza w stosunku 1,5 : 4.

## 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. 2 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. 2 kolorem czarnym.



Rys. 2. 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)

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.

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.

Fakt, iż zdefiniowany model matematyczny dobrze przewiduje zachowanie dla bazowej geometrii ogniwa z serpentynowymi kanałami, pozwala patrzeć z optymizmem na dalsze działania. Niezbędne jest testowanie kolejnych modyfikacji konstrukcji i poszukiwanie optymalnego rozwiązania dla ogniwa. Zgodność obliczeń z danymi doświadczalnymi [10] daje 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., Sundén 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] Giacompo 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, *Hypothesis XII, Siracusa* (2017).

# Plakaty



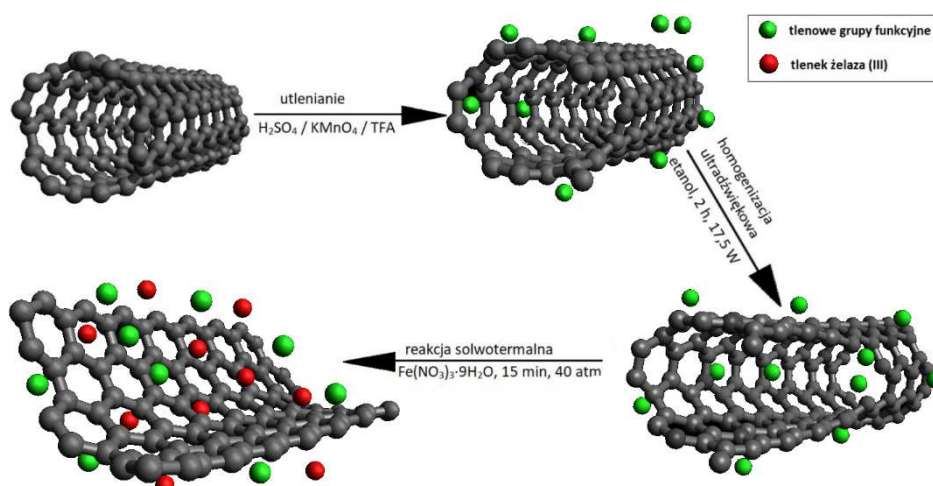
Marcelina ADAMSKA<sup>1</sup>, Alicja BACHMATIUK<sup>2,3</sup>, Łukasz KILAŃSKI<sup>4</sup>,  
Urszula NARKIEWICZ<sup>1</sup>, Anna JĘDRZEJEWSKA<sup>1</sup>

## BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH, ELEKTRYCZNYCH I TERMICZNYCH KOMPOZYTÓW NANOWSTĄŻKI GRAFENOWE / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>1</sup>Institut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, <sup>2</sup>Centrum Materiałów Węglowych i Polimerowych, Polska Akademia Nauk, Zabrze, <sup>3</sup>Wrocławskie Centrum Badań EIT+, <sup>4</sup>Institut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Odkrycie grafenu stworzyło wiele nowych możliwości dla nauki i przemysłu. Czysty grafen jest materiałem niemagnetycznym i ma doskonałe przewodnictwo elektryczne. Materiały takie jak ferryty miękkie cechują się nieprzeciętnymi właściwościami magnetycznymi. Połączenie bardzo dobrych właściwości elektrycznych grafenu i magnetycznych właściwości tlenków metali może tworzyć kompozyty o dobrej przewodności i właściwościach magnetycznych. Daje to możliwość zastosowania kompozytów w telekomunikacji, transformacji danych czy biomedycynie. Nanokompozyty grafen/tlenek metalu można dodatkowo stosować jako zaawansowany materiał na elektrody w akumulatorach litowo-jonowych lub w kondensatorach elektrochemicznych, czujniki chemiczne do diagnostyki medycznej i do monitorowania jakości żywności oraz jako adsorbenty do systemów oczyszczania wody [1, 2].

W pracy przedstawiono otrzymywanie kompozytów nanowstążki grafenowe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z wykorzystaniem metody solwotermalnej w reaktorze mikrofalowym. Proces przeprowadzono według zamieszczonego schematu:



Ryc. 1. Schemat ilustrujący dekorowanie nanowstążek węglowych nanokryształami tlenku metalu

Otrzymane nanokompozyty zostały scharakteryzowane pod kątem ich właściwości magnetycznych, elektrycznych i termicznych. Właściwości termiczne nanokompozytów okre-

ślono na podstawie analizy termogravimetrycznej. Mierzono stabilność termiczną otrzymanych nanokompozytów. Badania właściwości magnetycznych próbek grafen/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> składały się z pomiarów zmiennopolewej podatności magnetycznej  $\chi_{AC}$  i namagnesowania  $M$  wykonanych w zakresie temperatur od  $T = 4,3$  do 320K za pomocą magnetometru LakeShore 7229 wykorzystującego metodę indukcji wzajemnej do pomiaru podatności magnetycznej oraz ekstrakcyjną metodę Weissa do pomiaru namagnesowania. W ramach badań właściwości elektrycznych zbadano oporność i konduktywność nanokompozytów.

Analiza termogravimetryczna wykazała niższą stabilność kompozytów, niż czystych nanowstążek węglowych. Badania właściwości elektrycznych wykazały, że dodanie cząstek żelaza obniża przewodnictwo elektryczne. Właściwości magnetyczne wskazują na obecność znacznej ilości zanieczyszczeń magnetycznych w próbkach. W przypadku kompozytów magnetyczne właściwości są zdominowane przez  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analiza danych dotyczących podatności magnetycznej wskazuje na obecność silnych oddziaływań międzycząsteczkowych w próbkach z  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## LITERATURA

- [1] He H., Gao Ch. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional graphene nanosheets coated with high-density Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 3201–3210.
- [2] Su J., Cao M., Ren L., Hu Ch. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14469–14477.

Aleksander ALBRECHT<sup>1</sup>, Paweł ADAMSKI, Agata KOMOROWSKA,  
Marlena NADZIEJKO, Adam SARNECKI

## WYTWARZANIE CIENKICH WARSTW METALICZNYCH NA POWIERZCHNI MgO

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

Dynamiczny rozwój technik cienkowarstwowych rozpoczął się w latach 60. XX w. Do dziś opracowano wiele metod wytwarzania cienkich warstw, co doprowadziło do znalezienia szerokiego spektrum ich zastosowań np.: tworzenie wysoko zintegrowanych układów scalonych, powłoki odporne na wysokie temperatury, warstwy poprawiające właściwości trybologiczne czy produkcja mikrosystemów jako sensory lub siłowniki do różnych implementacji [1, 2, 3].

W prowadzonych doświadczeniach wykorzystywano metodę napyłania magnetronowego, należącą do metod PVD (*Physical Vapor Deposition* – fizyczne osadzanie z par). W metodzie tej stosuje się plazmę oraz jednocześnie działanie pól elektrycznego i poprzecznego magnetycznego [3].

Próbki przygotowywano napyłając cienkie warstwy chromu na płytce tlenku magnezu. Wykonano dwie serie osadzania. Pierwsza (MgO\_Xnm) polegała na naniesieniu warstw chromu o grubości 1 nm, 2 nm oraz 5 nm na osobne płytki MgO. W drugiej serii (MgO\_Xnm\_plus) nanoszono chrom o grubościach 1 nm, 2 nm oraz 3 nm, otrzymując w próbki o analogicznych grubościach warstw w obu seriach. Grubość nanoszonych warstw określano za pomocą systemu opartego na działaniu wagi kwarcowej. Zmierzona grubość pojedynczej warstwy odbiegała od zadanej wartości nie więcej niż 0,5 nm.

Tab. 1. Zestawienie zadanych i zmierzonych przy pomocy wagi kwarcowej grubości napyłanych warstw chromu; w nawiasach podano wartości grubości poszczególnych warstw.

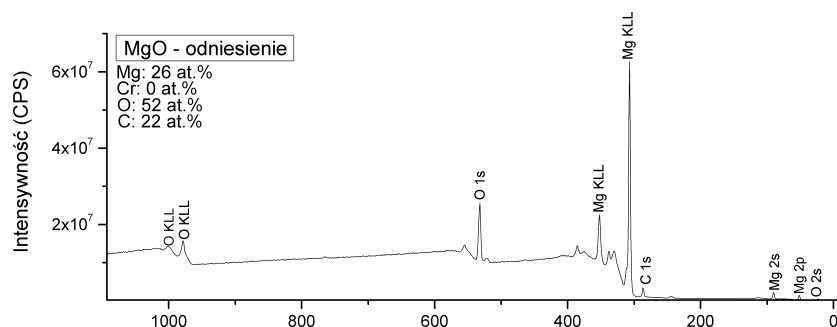
Nazwa próbki	Zadana grubość warstwy [nm]	Zmierzona grubość warstwy [nm]
MgO_1nm_plus	1,0	1,1
MgO_1nm	1,0	1,5
MgO_2nm_plus	2,0	2,4 (1,1; 1,3)
MgO_2nm	2,0	2,3
MgO_5nm_plus	5,0	5,9 (1,1; 1,3; 3,4)
MgO_5nm	5,0	5,1

Każdą próbkę badano przy pomocy metody XPS. Stwierdzono obecność magnezu, chromu, tlenu oraz węgla na powierzchni próbek. Oszacowano także ilościową zawartość tych pierwiastków na powierzchni.

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Aleksander Albrecht, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: albrecht.aleksander@gmail.com

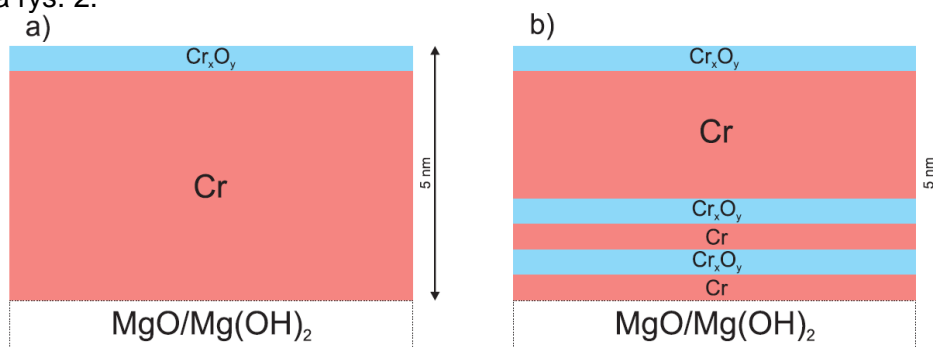


Analiza czystej, jednostronnie polerowanej płytki MgO wykazała obecność magnezu i tlenu w stosunku atomowym (1 : 2 rys. 1.). Jest to wynikiem tego, że materiał przereagował z wilgocią zawartą w powietrzu tworząc warstwę wodorotlenku magnezu. Ponadto analiza pierwiastkowa wykazała obecność na powierzchni próbki znacznej ilości węgla, w postaci tak zwanego „adventitious carbon” [4].



Rys. 1. Widmo XPS, próbka odniesienia – płytka MgO

Analiza widm XPS dla próbek po napyłaniu wskazuje na obecność na powierzchni dwóch form chromu: metalicznej i utlenionej. Obecność formy tlenkowej wynika z ekspozycji na powietrze, co doprowadziło do utlenienia chromu do tlenku  $\text{Cr}_x\text{O}_y$  (skład pierwiastkowy wskazuje na formę  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Z powyższego wynika, że otrzymano układy składające się z warstw(-y) tlenku chromu na warstwach (warstwie) metalicznego chromu naniesione na tlenek magnezu powierzchniowo pokryty wodorotlenkiem magnezu. Przybliżony model tych układów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Model tworzenia się warstw chromu na tlenku magnezu; a) próbka napyłona warstwą chromu o grubości 5 nm, b) próbka napyłana warstwami chromu o grubościach 1 nm, 1 nm oraz 5 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. Chapter 1: *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview w: Handbook of Thin Film Deposition and Techniques*, Noyes Publications (2002).
- [4] Guskos N., Żołnierkiewicz G., Typek J., Guskos A., Adamski P., Moszyński D. *Journal of Solid State Chemistry* 241(2016) 205–211.

Aleksandra ANTONIEWICZ<sup>1</sup>, Elżbieta GABRUŚ

## OKREŚLANIE PARAMETRÓW ADSORBERA Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM DO POCHŁANIANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

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

Lotne związki organiczne (LZO) stanowią zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi. Mogą również negatywnie wpływać na środowisko naturalne. Większość z nich jest toksyczna, mutagenna i/lub rakotwórcza [1]. Związki te mogą występować w gazach odlotowych pochodzących z różnego rodzaju obiektów, gdzie znajdują zastosowanie rozpuszczalniki organiczne m.in. przy produkcji i użytkowaniu farb, olejów, itp. [2].

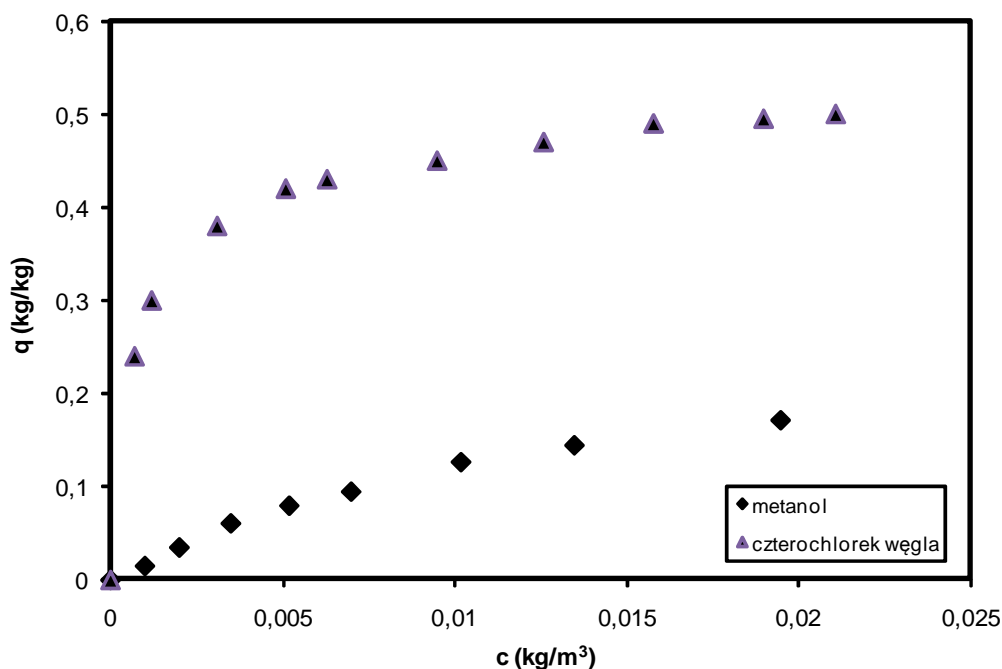
Do oczyszczania strumieni gazów odlotowych z par LZO znakomicie nadaje się metoda adsorpcyjna [3], w której porowate ciało stałe zwane adsorbentem zatrzymuje na swojej powierzchni cząsteczki par i gazów [4]. W praktyce proces realizowany jest najczęściej w kolumnowych adsorberach z nieruchomym złożem adsorbentu [5]. W związku z powyższym przedmiotem pracy jest przedstawienie metodyki określania parametrów nieruchomego złoża adsorbentu usypanego w kolumnie adsorpcyjnej.

Pierwszym etapem w projektowaniu adsorberów jest dobór adsorbentu na podstawie doświadczalnie wyznaczonych równowag, najczęściej jako izoterm adsorpcji. Na ich podstawie określa się pojemność adsorpcyjną adsorbentu w danej temperaturze wobec konkretnej substancji usuwanej z powietrza. Pomiary izoterm wykonuje się m.in. metodą grawimetryczną [6]. Na podstawie uzyskanych punktów doświadczalnych dobiera się równania izoterm adsorpcji. Najkorzystniejsza dla danego układu adsorbent-adsorbat izoterma powinna mieć kształt zbliżony do prostokątnej, gdzie już przy niskich wartościach stężeń adsorpcja jest wysoka [7]. Taki przebieg równowagi adsorpcji najczęściej opisuje izoterma Langmuira. Na wykresie 1 przedstawiono doświadczalnie wyznaczone izotermy adsorpcji par metanolu i czterochlorku węgla na węglu aktywnym N w temperaturze 20°C. Jak widać już przy niskich stężeniach, jak i w całym prezentowanym zakresie stężeń, pojemność adsorpcyjna wybranego węgla jest dużo wyższa dla czterochlorku węgla niż dla metanolu.

Kolejnym etapem w projektowaniu adsorberów jest zbadanie kinetyki i dynamiki adsorpcji. Znajomość kinetyki adsorpcji pozwala ocenić szybkość dochodzenia układu do stanu równowagi oraz identyfikację mechanizmów transportu masy i określenie limitujących oporów dyfuzyjnych. Dzięki temu można stwierdzić, czy dany adsorbent jest przydatny w przewidywanych warunkach operacyjnych [8].

---

<sup>1</sup>Adres do korespondencji: Aleksandra Antoniewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Aleksandra.Antoniewicz@zut.edu.pl



Wykres 1. Izotermy adsorpcji par metanolu i czterochloroku węgla na węglu aktywnym N w temperaturze 20°C [źródło własne]

Analiza wyników równowagi i kinetyki dla danego układu adsorbent–adsorbat, pozwala na przystąpienie do przeprowadzenia badań na nieruchomym złożu w skali laboratoryjnej. Testy dostarczają ważnych informacji, takich jak: dynamiczna pojemność adsorbentu, czas przebiecia i wysokość złoża, krzywe przebiecia i spadek ciśnienia na złożu, które wykorzystuje się do projektowania adsorberów na dużą skalę. Obrazem pracy kolumny adsorpcyjnej jest krzywa przebiecia, która ujmuje zależność stężenia adsorbentu na wylocie z kolumny od czasu [9]. Znajomość pojemności złoża adsorbentu, zwanej pojemnością dynamiczną, określonej na podstawie krzywej przebiecia, umożliwi zebranie najdokładniejszych danych do zaprojektowania pełnej skali jednostki. Eksperymenty prowadzone na złożu są czasochłonne, kosztowne i trudne do przeprowadzenia [10]. Pojemność adsorbentu w warunkach dynamicznych jest niższa niż uzyskana w warunkach równowagowych. Wynika to z faktu, że czas kontaktu nie jest wystarczający do osiągnięcia równowagi oraz występowania tzw. adsorpcji szczątkowej, ponieważ regeneracja poprzedzająca etap adsorpcji jest niepełna w warunkach *in situ* [11, 12].

Na etapie prowadzenia badań laboratoryjnych złożo jest eksploatowane do momentu nasycenia. W praktyce przemysłowej złożo pracuje jedynie do momentu przebiecia złoża, co zapewnia jego pełne działanie ochronne. Podstawowymi parametrami opisującymi złożo adsorbentu są czas przebiecia  $t_b$ , czas stechiometryczny  $t_s$ , strefa wymiany masy MTZ (z ang. Mass Transfer Zone), długość nieużywanego złoża LUB (z ang. Length of Unused Bed) i czas kontaktu liczony na puste złożo EBCT (z ang. Empty Bed Contact Time). Na podstawie wyznaczonych wielkości oblicza się parametry złoża: niezbędną masę adsorbentu, wysokość i średnicę złoża. [13].

Powiększenie skali złoża nieruchomego, ze skali laboratoryjnej do przemysłowej, odbywa się poprzez zwiększenie wymiarów kolumny adsorpcyjnej. Testy dynamiczne powinny być przeprowadzane w warunkach operacyjnych (temperatura, ciśnienie, stężenia wlotowe i prędkość liniowa liczona na przekrój pustego aparatu) podobnych do tych, które są oczekiwane w pełnowymiarowych kolumnach. Takie same warunki operacyjne w instalacjach laboratoryjnych jak w przemysłowych dobiera się, aby zapewnić stałą wysokość strefę przeniesienia masy (MTZ) w obu instalacjach [10]. Średnica złoża w adsorberze powinna być możliwie duża (minimum 10-krotność średnicy ziarna), aby zminimalizować efekt przyścienny [14, 15]. Czynnikiem ograniczającym ten wymiar jest maksymalna dopuszczalna prędkość przepływu (0,2 do 0,4 m/s) [16, 17]. Minimalna wysokość złoża adsorbentu w kolumnie powinna być co najmniej trzykrotnie większa niż MTZ [17], maksymalna natomiast jest ograniczona przez dopuszczalny spadek ciśnienia w adsorberze. Ponadto stosunek wysokości do średnicy pionowego złoża nieruchomego powinien być większy niż 1,5 [18]. Niezbędna masa adsorbentu w złożu musi być wystarczająca do usunięcia zanieczyszczeń ze strumienia płynu. Zapotrzebowanie na adsorbent zależy głównie od stężenia zanieczyszczeń wlotowych i natężenia przepływu płynu i może być określone na podstawie pojemności adsorpcyjnej i bilansu masy w adsorberze.

Nieruchome złożo 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 [19]. 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 [20]. 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. Modelowanie ma na celu ograniczenie liczby pomiarów doświadczalnych do niezbędnego minimum i przewidywanie przebiegu krzywych przebiecia w zależności od rozdzielanego układu, rozmiarów kolumny i parametrów operacyjnych [21].

## LITERATURA

- [1] 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.
- [2] 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).
- [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] Chauhan Y.P., Talib M.I. Design of Laboratory Scale Packed Bed column for adsorption of phenol on to modified coal fly ash (MCFA). *International Journal of Science, Engineering and Technology Research.* 6 (2017) 623–625.

- [6] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa. WNT. (1999).
- [7] Rudziński W., Everett D.H. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. New York: Academic Press (1992).
- [8] Keller J., Staudt R. Gas adsorption equilibria experimental methods and adsorption isotherms. *Boston. Springer* (2005).
- [9] Buczek B., Kozera P. Adsorpcja lotnych związków organicznych na węglu aktywnym. *Przem. Chem.* 3 (2014) 347–350.
- [10] 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.
- [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] 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.
- [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] Smallwood I.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] Crittenden B., Thomas W.J. *Adsorption technology and design*. Butterworth-Heinemann. Elsevier (1998).
- [20] 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.
- [21] Gabruś E. *Wybrane metody adsorpcyjno-membranowe w inżynierii procesowej*. Warszawa. BEL Studio (2016).

*Martyna BORYSIAK, Elżbieta GABRUŚ*

## **ANALIZA OPORÓW TRANSPORTU MASY W PROCESIE ULTRAFILTRACJI BIAŁKA JAJA KURZEGO**

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

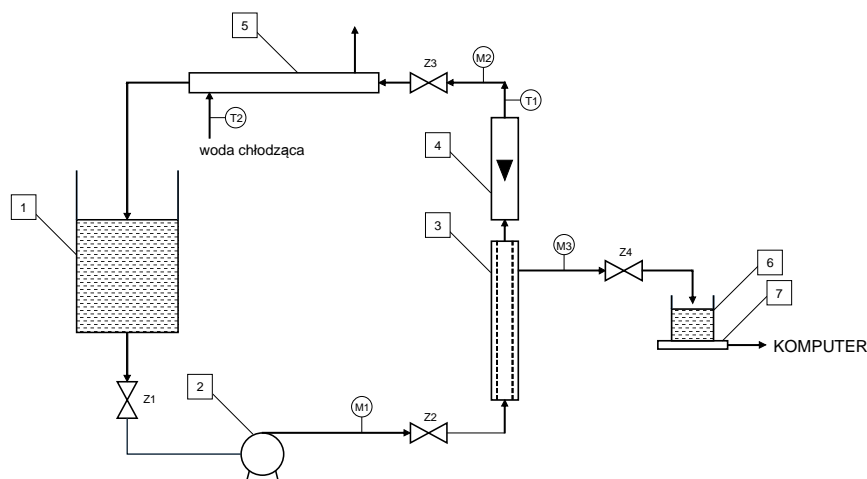
Separacja roztworów wodnych substancji makromolekularnych może być realizowana za pomocą tzw. niskociśnieniowych procesów membranowych. Zalicza się do nich mikro- i ultrafiltrację. Procesy te różnią się rodzajem stosowanych membran, rozmiarem porów oraz stosowanymi ciśnieniami transmembranowymi. Membrany mikrofiltracyjne są symetryczne, a punkt odcięcia wyraża się w  $\mu\text{m}$  jako średnicę najmniejszych zatrzymywanych cząstek. Membrany ultrafiltracyjne mają budowę asymetryczną. W tym przypadku punkt odcięcia określany jest przez masę molową cząstek zatrzymywanych na membranie w 90%. Proces ultrafiltracji można prowadzić na dwa sposoby: pierwszy, gdzie nadawa jest podawana w kierunku prostopadłym do powierzchni membrany (dead-end) oraz drugi, gdzie przepływ nadawy odbywa się w kierunku stycznym do powierzchni membrany (cross-flow) [1, 2, 3].

Charakterystycznym zjawiskiem dla niskociśnieniowych procesów membranowych stosowanych do separacji substancji wielkocząsteczkowych jest fouling, czyli odkładanie się cząstek na powierzchni oraz w porach membrany, co znacząco wpływa na wielkość strumienia permeatu [4]. Występowanie foulingu powoduje zwiększenie oporów transportu masy [5, 6] – aby wyznaczyć opór całkowity, do oporu czystej membrany należy doliczyć składowe oporów foulingu.

Badania doświadczalne oporów transportu masy podczas ultrafiltracji białka jaja kurzego przeprowadzono w 9 seriach pomiarowych dla wartości ciśnienia transmembranowego 1, 2 i 3 bar oraz liniowej prędkości przepływu w module 3,79; 5,05 oraz 6,32 m/s. Wszystkie pomiary przeprowadzone zostały w stałej temperaturze 20°C.

Do przeprowadzenia badań foulingu membrany ceramicznej podczas ultrafiltracji zastosowano roztwór wodny białka jaja kurzego (Zakłady Jajczarskie „Ovopol”) o stężeniu 0,2 g/L.

Badania doświadczalne przeprowadzono z zastosowaniem instalacji składającej się z otwartego zbiornika nadawy, pompy wielostopniowej, stalowego modułu rurowego z wymienną membraną, rotametru, chłodnicy rurowej oraz zbiornika permeatu umieszczonego na wadze. Przepływ nadawy w module membranowym realizowany był w układzie cross-flow. Dzięki zastosowaniu przetworników analogowo-cyfrowych oraz oprogramowania Dasy-Lab, wskazania wagi zapisywane były w odstępie co 15 sekund. Schemat aparatury z modulem membranowym zamieszczono na rys. 1.



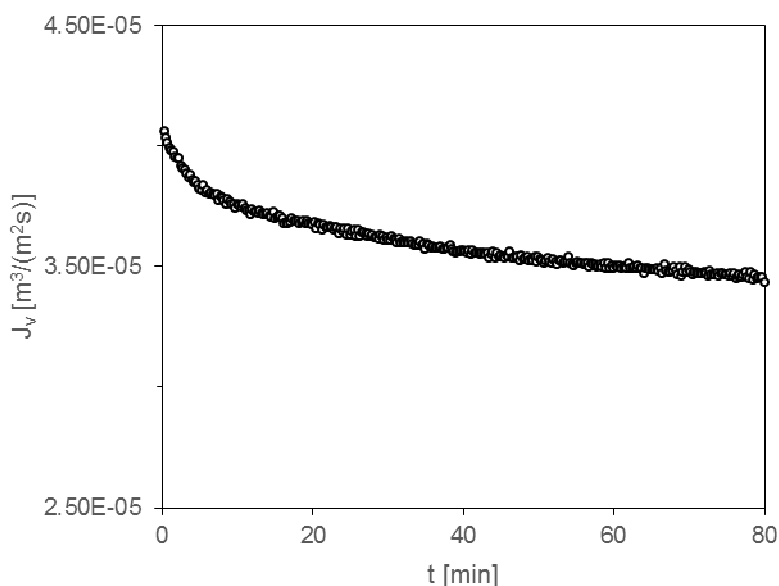
Rys. 1. Schemat aparatury pomiarowej z modułem membranowym

Do badań doświadczalnych zastosowana została membrana ceramiczna. Ten typ membran charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną i chemiczną, co umożliwia zarówno sterylizację parą, jak i czyszczenie chemiczne, dzięki czemu z powodzeniem można stosować je m.in. w przemyśle spożywczym [3, 7]. Parametry membrany zastosowanej do przeprowadzenia pomiarów zestawiono w tab. 1.

Tabela 1. Parametry membrany ultrafiltracyjnej

punkt odcięcia	50 kDa
powierzchnia separacji	0,013 m <sup>2</sup>
długość	0,25 m
średnica zewnętrzna	0,01 m
średnica hydrauliczna pojedynczego kanału	0,002 m
liczba kanałów	7
maksymalna temperatura pracy	<150°C
zakres pH	0–14
ciśnienie niszczące	>9 MPa

Na podstawie uzyskanych wyników badań doświadczalnych sporządzono krzywe permeacji, a następnie określono strumień początkowy permeatu oraz strumień permeatu w stanie pseudo-ustalonym. Przykładowa krzywa permeacji dla ciśnienia transmembranowego 3,0 bar oraz liniowej prędkości przepływu 6,32 m/s przedstawiona została na rys. 1.



Rys. 2. Krzywa permeacji roztworu białka jaja kurzego dla ciśnienia transmembranowego 3,0 bar i liniowej prędkości przepływu w module 6,32 m/s

Do opracowania wyników uzyskanych podczas badań doświadczalnych zastosowano model oporów szeregowych, model polaryzacji stężeniowej oraz model filmu powierzchniowego. Model oporów szeregowych pozwolił na ilościowe określenie wartości poszczególnych składowych oporu transportu masy przez membranę.

Polaryzacja stężeniowa jest zjawiskiem, w którym podczas filtracji wytwarza się cienka warstwa przymembranowa o stężeniu wyższym niż stężenie nadawy. Na podstawie modelu polaryzacji stężeniowej można obliczyć jej grubość. Wielkością charakteryzującą to zjawisko jest współczynnik polaryzacji stężeniowej, czyli stosunek stężenia przymembranowego do stężenia substancji w nadawie [8, 9]. Wraz ze wzrostem tej wartości zwiększają się opory polaryzacji stężeniowej. Model filmu powierzchniowego zastosowano do wyznaczenia współczynnika wnikania masy [9, 10].

Podczas filtracji roztworu wodnego białka jaja kurzego zaobserwowano znaczący spadek strumienia permeatu, spowodowany powstawaniem dodatkowego oporu transportu masy – foulingu. W przypadku testowanej membrany odnotowany został niewielki wpływ natężenia przepływu nadawy na wielkość strumienia permeatu oraz jego spadek w czasie trwania procesu.

Wyznaczone wartości współczynnika polaryzacji stężeniowej są wyższe od 1, co wskazuje na to, że stężenie w warstwie przymembranowej jest wyższe od stężenia w nadawie. Najwyższa uzyskana wartość wynosi 2,24 dla ciśnienia transmembranowego 3,0 bar i liniowej prędkości przepływu w module 6,32 m/s. Dla większości pomiarów uzyskano stopień retencji 0,9 i powyżej.

Odkładanie się cząsteczek na powierzchni membrany oraz w jej porach powoduje konieczność przeprowadzenia czyszczenia chemicznego celem usunięcia warstwy powodującej dodatkowe opory transportu masy, co powinno skutkować przywróceniem pierwotnej przepuszczalności membrany.



**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] Pabby A K., Rizvi s.S.H., Requena A.M.S. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. Taylor & Francis, 2008.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Kwon B., Molek J., Zydney A.L. Ultrafiltration of PEGylated proteins: Fouling and concentration polarization effects. *J. Mem. Sci.* 319 (2008) 206–213.
- [7] Baker R.W. *Membrane Technology and Applications*, Wiley 2004.
- [8] Matsumoto Y., Naoko I., Inui T. Characteristics of ovalbumin gel layer formed on ceramic microfiltration membranes, *J. Chem. Eng. Jpn.* 29 (1996) 933–938.
- [9] Taha Y.K. Estimation of Concentration Polarization Using the Combined Film theory/Spiegler-Kedem Model and Empirical Correlation. The 1<sup>st</sup> Regional Conference of Eng. Sci. NUCEJ Spatial 11 (2008) 322–328.
- [10] 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.

Daria CZURYSZKIEWICZ, Damian Krystian KACZMAREK,  
Tomasz RZEMIENIECKI

## CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE Z KATIONEM FUNGICYDOWYM

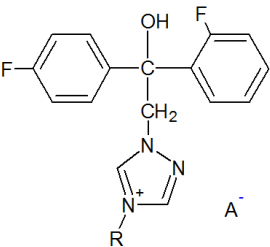
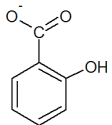
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Fungicydy to substancje pochodzenia naturalnego lub syntetycznego wykazujące aktywność grzybobójczą. Ich podstawowym zadaniem jest ochrona roślin przed inwazją grzybów oraz zwalczanie infekcji grzybiczych. Z tego względu wielu producentów, chcąc zwiększyć wydajność i skuteczność swoich produktów, decyduje się na produkcję mieszanin zawierających dwie lub więcej substancji aktywnych. Fungicydy nie tylko zaburzają procesy energetyczne, ale także zakłócają biosyntezę białek, kwasów nukleinowych, ergosterolu i innych substancji niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórek grzybów [1]. Ze względu na zwiększanie się areałów uprawnych i występowanie na nich monoupraw istnieje silna konieczność opracowania związków tanich i bezpiecznych, które chronić będą rośliny przed szeroką gamą czynników chorobotwórczych z wysoką skutecznością [2, 3]. Większość fungicydów organicznych, jak np. triazole, posiada w strukturze reaktywne centrum cząsteczki, które można poddać modyfikacji. Zabieg ten prowadzi do otrzymania związków aktywnych biologicznie odznaczających się odmienną charakterystyką fizykochemiczną, stwarzającą nowe możliwości zastosowania. Wykorzystanie związków posiadających w strukturze pierścienia triazolowy, np. flutriafol ((*RS*)-2,4-difluoro- $\alpha$ -(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmetylo)benzhydrol), może prowadzić do otrzymania nowych czwartorzędowych soli triazoliowych [4].

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS) to związki zbudowane z dodatnio naładowanego atomu azotu powiązanego z czterema grupami organicznymi. Dzięki budowie jonowej i obecności dużego kationu organicznego związki te cechują się unikatowymi właściwościami, które wykorzystywane są w wielu gałęziach nauki i przemysłu. Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią jedną z najdynamiczniej rozwijających się grup związków organicznych [5]. Do najważniejszych ich właściwości należy zaliczyć aktywność biologiczną wobec mikroorganizmów, za którą odpowiada aktywny powierzchniowo kation, posiadający podstawnik alkilowy zbudowany z co najmniej 8 atomów węgla. Sole czwartorzędowe stanowią zatem bezpieczną alternatywę dla powszechnie stosowanych preparatów o działaniu fungicydowym, zawierających w swojej strukturze chlor, brom, arsen, fluor i chrom. Ze względu na niemalże dowolne konfigurowanie anionu i kationu możliwe jest poszukiwanie skuteczniejszych i mniej toksycznych dla środowiska substancji grzybobójczych [6].

W toku badań opracowano efektywną metodę otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych z kationem fungicydowym pochodzącym od flutriafolu. Synteza polegała na czwartorzędowaniu flutriafolu za pomocą odpowiedniego czynnika czwartorzędującego, a następnie reakcji wymiany anionu. Struktury otrzymanych soli przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Syntezowane sole *N*-alkiloflutriafolu

Lp.	Wzór strukturalny produktu	R	A	Wyd. reakcji [%]	Temp. topnienia [°C]
1		H	Cl <sup>-</sup>	95	142
2		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	87	140
3		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl <sup>-</sup>	93	134
4		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Br <sup>-</sup>	99	126
5		-CH <sub>2</sub> Ph	Cl <sup>-</sup>	82	124
6		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	98	242
7		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	93	222
8		-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	88	196*
9		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		88	243*
10		-CH <sub>2</sub> Ph		96	234*
11		-CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub>		86	241*
12		-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub>		81	244*

\* Rozkład związku

Czwartorzędowe sole *N*-alkiloflutriafolu otrzymano na drodze dwuetapowej reakcji z wydajnościami przekraczającymi 81%. Struktury syntezowanych związków potwierdzono na podstawie analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR. Analiza pomiarów temperatury topnienia wykazała, iż halogenki *N*-alkiloflutriafolu (**1–5**) charakteryzują się niższą temperaturą topnienia od flutriafolu, ponadto jej wartość maleje wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kationie. Natomiast temperatury topnienia metoksy-octanów *N*-alkiloflutriafolu (**6–8**) przekraczają 190°C. Natomiast sole z anionem salicylanowym (**9–12**) występowały w stanie stałym w wysokich temperaturach i dopiero w zakresie 234–244°C ulegały rozkładowi.

W kolejnym etapie prac wyznaczono rozpuszczalność otrzymanych soli w wodzie i w dziewięciu rozpuszczalnikach organicznych, co przedstawiono w tab. 2.

Syntezowane sole *N*-alkiloflutriafolu były dobrze rozpuszczalne w metanolu, 2-propanolu, acetonie, chloroformie i dimetylosulfotlenku, jednak nie wykazywały rozpuszczalności w wodzie, heksanie oraz octanie etylu.

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	-	+	+/-	-	+/-	-	+	+	-	-
12	-	+	+/-	-	+	-	+	+/-	-	-

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

## LITERATURA

- [1] Oliver R., Hewitt G.H, *Fungicides in Crop Protection*. 2nd Edition, CAB International (2014) ISBN 978-1780641669.
- [2] Russell P.E. A century of fungicide evolution. *J. Agric. Sci.* 143 (2005) 11–25
- [3] Banaszkiewicz T., Adomas B., Wicha J. *Środki ochrony roślin i ich stosowanie*. Wyd. ART (1996) PL ISSN 0043-5104.
- [4] Worthington P.A. Synthesis of 1,2,4-triazole compounds related to the fungicides flutriafol and hexaconazole. *Pest Manag. Sci.* 31 (1991) 457–498.
- [5] Lawrencce C.A. *Surface-Active Quaternary Ammonium Germicides*. Academic Press Inc. (1950) ISBN 978-1-4832-3275-1.
- [6] Xue Y., Xiao H., Zhang Y. Antimicrobial Polymeric Materials with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 3626–3655.

Maciej JABŁOŃSKI, Alicja DZIENISZ<sup>1</sup>

## BADANIA DESORPCJI WODY I IZOPROPANOLU NA ZEOLICIE HISIV 3000

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin

Jako adsorbent stosowany jest powszechnie węgiel aktywny. Jest on adsorbentem stosunkowo tanim, lecz ma wiele wad jak na przykład zagrożenie pożarowe (niebezpieczeństwo zapłonu), zatykanie się porów, higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją złoża. Z przyczyn tych w ostatnich latach duży wysiłek skierowany był na znalezieniu alternatywnych dla węgla aktywnego adsorbentów. Wśród opcjonalnych adsorbentów na szczególną uwagę zasługują adsorbenty zeolitowe [2–4]. Adsorbenty te okazały się być użyteczne do adsorpcji lotnych związków organicznych, gdyż są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto, są niepalne.

Ważnym elementem wpływającym na wydajność adsorpcji jest stopień zdesorbowania złoża sorbentu. Przy ustalonej pracy cyklicznej adsorbat jest pochłaniany przez złożo niecałkowicie zregenerowane, co powoduje, że intensywność usuwania składnika jest umiarkowana [5].

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów desorpcji stosując metodę termogravimetryczną. Stosowanym adsorbentem był hydrofobowy zeolit HiSiv 3000 (UOP), adsorbat stanowiły rozpuszczalniki polarne protonowe woda oraz izopropanol.

Do przeprowadzonych badań stosowany był czysty (odgazowany, tzn. ogrzewany w temperaturze 250°C przez 4 godziny) adsorbent, w takich warunkach adsorbat pochłaniany jest znacznie intensywniej niż w przypadku pracy instalacji w warunkach cyklicznego stanu ustalonego.

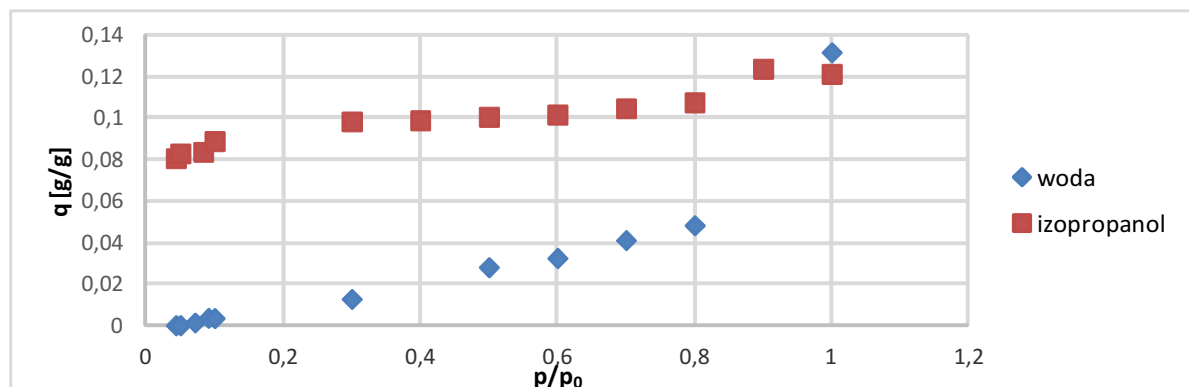
Analiza termiczna prowadzona w aparacie derywatograficznym umożliwia badanie procesów oddziaływania gazowej atmosfery na próbkę oraz procesów chemicznych i fizykochemicznych w materiale; znajduje więc zastosowanie w badaniach kinetyki między innymi procesów desorpcji. Metoda ta, polega na ogrzewaniu badanej próbki ze stałą szybkością i jednoczesnym pomiarze jej masy.

Badania procesu desorpcji wymagały wcześniejszego wyznaczenia izoterm adsorpcji.

Izotermy adsorpcji wyznaczono metodą przepływową w temperaturze 20°C. Do znanej ilości zeolitu wprowadzano strumień gazu adsorbentu o znanym stężeniu i o stałym natężeniu przepływu, naczynie termostatowano (w temperaturze 20°C), proces prowadzono aż do osiągnięcia stanu równowagi.

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Alicja Dzienisz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.dzienisz@wp.pl, Alicja.Soltys@zut.edu.pl



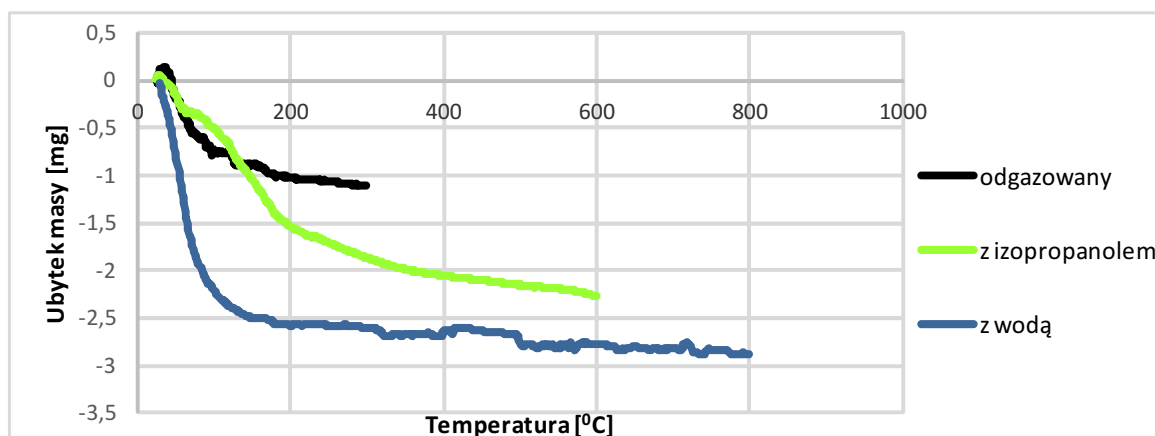
Rys. 1. Izoterma adsorpcji wody oraz izopropanolu na zeolicie HiSiv 3000 w temperaturze 20°C

Na wykresie rys. 1. przedstawiono izotermę adsorpcji izopropanolu oraz wody. Kształt izotermę izopropanolu można zaliczyć do izoterm typu I, a wody do typu II zgodnie z klasyfikacją wg Brunauera.

Próbki uzyskane w wyniku badania adsorpcji poddawane były badaniom derywatograficznym.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań termogravimetrycznych przeprowadzonych przy pomocy derywatografu MOM 1500C.

Próbki o masie około 40 mg ogrzewano w atmosferze powietrza przy stałej szybkości nagrzewania 2–3K/min w zależności od badanej próbki.



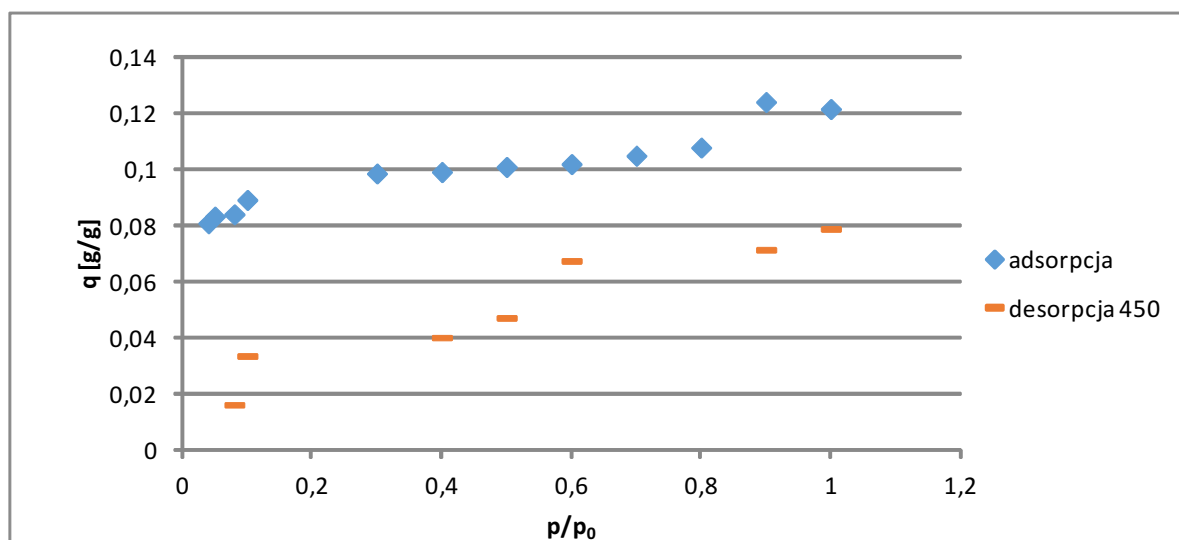
Rys. 2. Pomiar TG zeolitu HiSiv 3000 wstępnie odgazowanego, z zaadsorbowaną wodą oraz z zaadsorbowanym izopropanolem

Na rys. 2 przedstawiono krzywe termograficzne zeolitu HiSiv 3000 wstępnie odgazowanego, z zaadsorbowaną wodą oraz z zaadsorbowanym izopropanolem.

Na podstawie analizy krzywych można stwierdzić, że czysty adsorbent pomimo wstępnego odgazowania wykazuje podczas nagrzewania dalszy niewielki ubytek masy. Z kolei krzywa termograficzna wyznaczona dla próbki z zaadsorbowanym izopropanolem wskazuje na znaczny ubytek masy, jednak można stwierdzić, że proces desorpcji zachodzi praktycznie aż do temperatury 600°C. Krzywa termograficzna dla próbki z zaadsorbowaną wodą wskazuje

największy ubytek masy, natomiast można stwierdzić, że desorpcja wody zachodzi praktycznie całkowicie do temperatury poniżej 200°C.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznaczono izotermę dla próbek z zaadsorbowanym izopropanolem desorbowanych w temperaturze 450°C.



Rys. 3. Izoterm adsorpcji izopropanolu na próbkach zeolitu desorbowanych w temperaturze 450°C w zestawieniu z izotermą adsorpcji na czystym zeolicie

Przedstawione na rys.3 wyniki wskazują na złożony mechanizm procesu adsorpcji i pomimo zastosowania temperatury desorpcji wynoszącej 450°C nie uzyskano pełnej desorpcji izopropanolu z próbek zeolitu. Na podstawie krzywej termograficznej można wnioskować, że lepsze wyniki desorpcji mogą być uzyskane w wyższych temperaturach, jednak można się spodziewać, że w tych warunkach może nastąpić rozkład adsorbentu.

## WNIOSKI

Na wykresie przebieg krzywej TG w próbki wstępnie odgazowanego zeolitu HiSiv 3000 wskazuje na niepełne odgazowanie, co może być związane z utrudnioną dyfuzją produktów gazowych z powierzchni sorbentu.

Na podstawie wyników badań termograficznych dla próbki z zaadsorbowanym izopropanolem można stwierdzić, że desorpcja następuje w bardzo wysokich temperaturach – do około 600°C, co może świadczyć o złożonych procesach (reakcji) na powierzchni sorbentu.

Z przeprowadzonych badań dla wody wynika, iż desorpcja następuje w temperaturach poniżej 200°C.

Uzyskane wyniki desorpcji wskazują na złożony mechanizm procesu adsorpcji izopropanolu, co może być powodem niepełnego procesu desorpcji sorbentu oraz rozrzutu wyników.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznaczono izotermę dla próbek z zaadsorbowanym izopropanolem desorbowanych w temperaturze 450°C.

**LITERATURA**

- [1] Ahmad T., Rasool S., Sarwar M., Haq A., Hasan Z. Effect of microbial phytase produced from a fungus *Aspergillus niger* on bioavailability of phosphorus and calcium in broiler chickens. *Anim. Feed Sci. Technol.* 83 (2000) 103–114.
- [2] Ghoshal A.K., Manjare S.D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. *J. Loss Prev. Process Ind.* 2002, Vol. 15, 413–421.
- [3] Manjare S.D., Ghoshal A.K. Adsorption equilibrium studies for ethyl acetate vapor and E-Merck 13X molecular sieve system. *Sep. Pur. Tech.* 2006, Vol. 51, 118–125.
- [3] Ambrożek B., Sołtys A. Modelowanie odzyskiwania toluenu z gazów odlotowych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego. *Inż. Ap. Chem.* 2011, Rok 50, 5, 18–19.
- [4] Chandak M.V., Lin Y.S. Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air. *Environ. Technol.* 1998, Vol. 19, 941–948.
- [5] Rakoczy J., Gwadera M., Kupiec K. Zmiany temperatury w złożu adsorbentu w początkowych cyklach procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego. *Inż. Ap. Chem.* 2011, Rok 50, 5, 64–65.



Artur FRĄCKOWIAK, Piotr TABERO

## REAKTYWNOŚĆ $WO_3$ I $\alpha-Fe_2O_3$ W STOPIONYM $V_2O_5$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

### WSTĘP

Prowadzone od szeregu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej WTilCh ZUT badania nad trójskładnikowymi układami  $Fe_2O_3-V_2O_5-WO_3$  i  $Al_2O_3-V_2O_5-WO_3$  doprowadziły do odkrycia związków chemicznych o ogólnym wzorze  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , roztworu stałego ciągłego  $Fe_{8-x}Al_xV_{10}W_{16}O_{85}$ , nowej, jednoskośnej odmiany polimorficznej wolframianu(VI) żelaza(III),  $\beta-Fe_2WO_6$ , oraz fazy  $Fe_{1-x}V_{1+x}O_4$  [1–5]. Jedyna dotychczas opracowana metoda syntezy fazy  $Fe_{1-x}V_{1+x}O_4$  polega na stopieniu mieszaniny  $Fe_2O_3$  i  $V_2O_5$  w stosunku molowym 1 : 3 w temperaturze  $900^\circ C$ , gwałtownym ochłodzeniu do temperatury pokojowej i odmyciu nadmiaru  $V_2O_5$  wodnym roztworem NaOH [4]. Fazy typu  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$  krystalizują w układzie tetragonalnym i są izostrukuralne z  $M-Nb_2O_5$ . W ich strukturze występują tunele, przez które może odbywać się transport litu, więc fazy te są potencjalnymi materiałami do produkcji elektrod w akumulatorach litowych. Z przeglądu literatury wynika, że podczas syntezy z użyciem tlenków faza  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  identyfikowana jest w mieszaninie reakcyjnej metodą XRD dopiero w temperaturze  $700^\circ C$  [1], tj. powyżej temperatury topnienia  $V_2O_5$ . W pierwszym etapie reakcji tworzy się  $FeVO_4$ , który angażuje znaczące ilości  $Fe_2O_3$  i  $V_2O_5$ , natomiast gdy temperatura reakcji przekraczała  $720^\circ C$  w mieszaninach reakcyjnych identyfikowano ponadto niezidentyfikowaną dotychczas fazę X. Wyniki badań wskazywały więc, że obecność fazy ciekłej może sprzyjać przebiegowi reakcji syntezy  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$ . Celem prezentowanej pracy było więc zbadanie przebiegu reakcji pomiędzy  $Fe_2O_3$  i  $WO_3$  w mieszaninach reakcyjnych zawierających nadmiar  $V_2O_5$  w stosunku do ilości stechiometrycznej w temperaturach wyższych od temperatury topnienia tlenku wanadu(V).

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań wykorzystano rombowa odmianę  $V_2O_5$ , romboedryczną odmianę  $\alpha-Fe_2O_3$  i jednoskośną odmianę  $WO_3$ . Z uwagi na temperaturę topnienia  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , równą  $830^\circ C$ , badania prowadzono ogrzewając mieszaniny reakcyjne zawierające 5 gramów mieszaniny  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$  i  $V_2O_5$  o stechiometrycznym stosunku molowym 4 : 5 : 16 i dodatkowo 5 gramów  $V_2O_5$  w temperaturach 700 lub  $800^\circ C$ . Odważone w odpowiednich proporcjach składniki ucierano w moździerzu agatowym i umieszczano w piecu w tyglach porcelanowych. Po dwu godzinach termostataowania w zadanej temperaturze, tygle z próbkami wyciągano z pieca

i chłodzono w atmosferze powietrza do temperatury pokojowej, ucierano w moździerz agatowym i poddawano badaniu metodą XRD (dyfraktometr Empyrean II firmy PANalytical, lampa miedziowa, monochromator grafitowy, detektor paskowy PIXcel<sup>3D</sup>). W podobny sposób badaniu poddano czysty  $V_2O_5$  oraz mieszaniny  $Fe_2O_3$  i  $V_2O_5$  oraz  $WO_3$  i  $V_2O_5$  o stosunkach molowych 1 : 3. Te trzy próbki termostatowano tylko w temperaturze 700°C.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykazały, że próbka  $V_2O_5$  po stopieniu i termostatowaniu przez dwie godziny w temperaturze 700°C i następującym po tym gwałtownym schłodzeniu do temperatury otoczenia zawierała zbiór refleksów dyfrakcyjnych charakterystycznych dla rombowej odmiany tlenku wanadu(V). Intensywność refleksu leżącego przy kącie  $20,30^\circ 2\Theta$  była jednak bardzo duża w porównaniu do intensywności tego refleksu na dyfraktogramie wyjściowego  $V_2O_5$ . Podobny efekt zaobserwowano w przypadku próbek  $Fe_2O_3$  i  $V_2O_5$  oraz  $WO_3$  i  $V_2O_5$  stapianych w temperaturze 700°C. Refleksy dyfrakcyjne charakterystyczne dla rombowej odmiany tlenku wanadu(V) były jednak poprzysuwane w stosunku do tych charakterystycznych dla czystego  $V_2O_5$  wskazując na tworzenie się faz  $V_{2-x}Fe_xO_5$  i  $V_{1,9}W_{0,1}O_5$ , odpowiednio. Dyfraktogram proszkowy mieszaniny reakcyjnej  $Fe_2O_3$  i  $V_2O_5$  zawierał ponadto szereg refleksów o znacznej intensywności charakterystycznych dla trójskośnej odmiany  $FeVO_4$ , a dyfraktogram mieszaniny  $WO_3$  i  $V_2O_5$  refleksy charakterystyczne dla  $WO_3$ . Na dyfraktogramie mieszaniny zawierającej  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$  i  $WO_3$  ogrzewanej w temperaturze 700°C zidentyfikowano refleksy należące do  $WO_3$ ,  $FeVO_4$  i  $V_{1,9}W_{0,1}O_5$ . Z kolei dyfraktogram mieszaniny ogrzewanej w temperaturze 800°C zawierał refleksy charakterystyczne dla  $WO_3$ ,  $V_{1,9}W_{0,1}O_5$  oraz szereg refleksów, które nie należały do faz  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  i  $Fe_{1-x}V_{1+x}O_4$  ani do wcześniej identyfikowanej fazy X [1]. W obydwu przypadkach (ogrzewanie 700 i 800°C) natężenie refleksu leżącego przy około  $20,55^\circ 2\Theta$  było także bardzo duże. Przeprowadzone w ramach tej pracy badania wykazały, że duża ilość nadmiarowego ciekłego  $V_2O_5$  w mieszaninach reakcyjnych nie jest czynnikiem przyspieszającym proces syntezy fazy  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$ . W świetle uzyskanych wyników badań, można przypuszczać, że w warunkach prowadzenia eksperymentów tworzą się nowe fazy, dotychczas nie opisane w literaturze.

## LITERATURA

- [1] Walczak J., Rychłowska-Himmel I., Tabero P. Reaction mechanism of  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  synthesis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56 (1999) 419–422.
- [2] Rychłowska-Himmel I., Tabero P. Phase equilibria in the system  $V_2O_5$ – $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  and some properties of the  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  phase, *J. Therm. Anal. Calorim.* 65 (2001) 537–543.
- [3] Tabero P. Formation and properties of the new  $Al_8V_{10}W_{16}O_{85}$  and  $Fe_{8+x}Al_xV_{10}W_{16}O_{85}$  phases with the M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 561–566.
- [4] Tabero P. Synthesis and properties of  $Fe_{0,83}V_{1,17}O_4$ , *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 247–252.
- [5] Tabero P., Frąckowiak A. Synthesis of  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  by a solution method, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 1445–1451.

Monika GDANIEC, Agnieszka PROKOP, Elżbieta FILIPEK

## SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FAZ W PSEUDODWUSKŁADNIKOWYM UKŁADZIE $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}\text{-BaO}$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

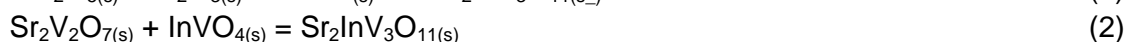
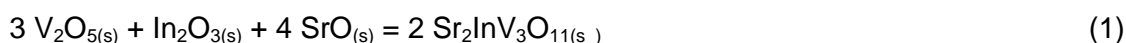
Od kilkudziesięciu lat prowadzone są bardzo intensywne badania wieloskładnikowych układów tlenków metali w celu poszukiwania nowych związków i faz typu roztworów stałych mogących stanowić komponenty funkcjonalnych materiałów do różnych zastosowań ze względu na ich właściwości chemiczne, elektryczne, magnetyczne, optyczne, mechaniczne, czy termiczne. Bardzo ważne jest także to, aby opracować proste i ekologiczne metody otrzymywania takich faz o zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych, lub pożądanych kombinacjach tych właściwości. Interesującą z tego punktu widzenia grupą faz są roztwory stałe, bowiem ich właściwości fizykochemiczne zmieniają się w funkcji składu chemicznego, tj. wraz ze stopniem wbudowania np. obcych jonów metali w sieć krystaliczną rozpuszczalnika stałego, tj. matrycy.

Przeprowadzone badania trójskładnikowych układów tlenków, których składnikami są tlenek metalu(II), tlenek metalu(III) i tlenek wanadu(V) wykazały, że w tych układach tworzą się, z zaangażowaniem wszystkich składników, związki należące do rodziny o ogólnym wzorze  $\text{A}_2\text{BV}_3\text{O}_{11}$ , gdzie A – metal(II), B – metal(III). Wśród związków należących do takiej rodziny znajdują się m.in.  $\text{Ni}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mg}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Pb}_2\text{BiV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$  oraz otrzymany w ostatnich latach, w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, związek o wzorze  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  [1–4]. Z informacji literaturowych o tej grupie związków wiadomo, że mogą one znaleźć zastosowanie, np. jako materiały katodowe w wysokoenergetycznych ogniwach, czy też jako składniki efektywnych (aktywnych i selektywnych) katalizatorów reakcji utleniania lekkich węglowodorów. Podobnie atrakcyjnych właściwości aplikacyjnych można oczekiwać od roztworów stałych, których matrycami będą właśnie te związki. Z danych bibliograficznych wynika bowiem, że znane są roztwory stałe, które tworzą się w układach budowanych przez związki  $\text{A}_2\text{BV}_3\text{O}_{11}$ , np.  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{V}_3\text{O}_{11}$  i  $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_{11}$ .

Badania właściwości otrzymanych nowych faz prowadzone są z wykorzystaniem szeregu technik badawczych, takich jak np.: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), różnicowa analiza termiczna połączona z termogravimetrią (DTA–TG), spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni (IR), spektrofotometria w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV–Vis–DRS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz spektrometria mas (MS), przy pomocy których można określić zależności pomiędzy np. strukturą, a różnorodnymi właściwościami badanych faz.

W ramach tej pracy przeprowadzono wstępne badania reaktywności znanego od niedawna związku  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  z  $\text{BaO}$  w celu stwierdzenia, czy w wyniku zachodzących reakcji będą się tworzyć fazy typu roztworów stałych o strukturze  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$ . Do tych badań, jako metody badawcze, głównie wykorzystano XRD, DTA–TG oraz IR.

Podstawowe właściwości składników wybranego do badań układu są poznane w stopniu wystarczającym do celów tej pracy. Związek  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  jest, oprócz  $\text{Sr}_9\text{InV}_7\text{O}_{28}$ , drugim znanym związkiem tworzącym się z zaangażowaniem wszystkich składników trójskładnikowego układu tlenków  $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{SrO}$ – $\text{In}_2\text{O}_3$  [2, 4]. Wiadomo m.in., że związek  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  można otrzymać zgodnie z równaniami:



Jak wynika z reakcji (1) syntezę związku  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  przeprowadza się z mieszaniny składającej się z tlenku wanadu(V), tlenku indu(III) oraz tlenku strontu, zmieszanych w stosunku molowym 3 : 1 : 4, przy czym jako prekursor  $\text{SrO}$  używany był węglan strontu. Ujednorodnioną poprzez ucieranie mieszaninę takich substratów ogrzewano w atmosferze powietrza w przedziale temperatur 400–800°C. Związek  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  według reakcji (2) otrzymuje się z równomolowej mieszaniny diwanadanu(V) strontu i wanadanu(V) indu(III). W tym przypadku ujednorodnioną mieszaninę takich związków ogrzewano w zakresie temperatur 750–800°C [1–4].

$\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym barwy jasnożółtej, o gęstości  $4,36 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$  [1, 3]. Znana jest charakterystyka XRD związku  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$ , na podstawie której stwierdzono m.in., że związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym. Obliczone parametry jego komórki elementarnej są następujące:  $a = 7,007 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,909 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,110 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 97,62(5)^\circ$ ,  $\beta = 118,1(1)^\circ$ ,  $\gamma = 84,97(7)^\circ$ ; objętość komórki elementarnej  $V = 470,50 \text{ \AA}^3$ , a liczba cząsteczek w komórce elementarnej  $Z = 2$  [1–3]. Wyniki badań  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  metodą spektroskopii w podczerwieni pozwoliły dodatkowo ustalić, że struktura omawianego związku zbudowana jest z oktaedrów  $\text{InO}_6$ , zdeformowanych tetraedrów  $\text{VO}_4$  oraz poliedrów  $\text{SrO}_{10}$  i/lub  $\text{SrO}_{12}$  [1, 3].

Na podstawie badań metodą DTA–TG stwierdzono także, że omawiany związek jest stabilny termicznie w atmosferze powietrza do temperatury  $940 \pm 5^\circ\text{C}$ . Wykazano tak że, że powyżej tej temperatury związek ten topi się inkongruentnie, a w produktach jego topnienia, oprócz  $\text{In}_2\text{O}_3$ , identyfikuje się także wysokotemperaturową odmianę diwanadanu(V) strontu. Na podstawie badań UV-Vis-DR wyznaczono wartość przerwy energetycznej dla  $\text{Sr}_2\text{InV}_3\text{O}_{11}$  w temperaturze pokojowej, jako równą  $\sim 3,5 \text{ eV}$ , co pozwoliło zaklasyfikować ten związek do grupy izolatorów.

Właściwości drugiego składnika badanego układu, tj.  $\text{BaO}$ , są także znane.  $\text{BaO}$  w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym barwy białej o gęstości  $5,72 \text{ g/cm}^3$ . Związek ten krystalizuje w układzie regularnym. Parametry jego komórki elementarnej są następujące:  $a = b = c = 5,534 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  oraz liczba cząsteczek w komórce elementarnej  $Z = 4$  [5]. Tlenek baru topi się w temperaturze około  $1923^\circ\text{C}$  i wrze w temperaturze około  $2000^\circ\text{C}$  [6]. Ze względu na higroskopijność  $\text{BaO}$  w tych badaniach zastosowano jego prekursor, a mianowicie

cie  $BaCO_3$ . Węglan baru ulega całkowitemu rozkładowi do tlenku baru i ditlenku węgla w temperaturze około  $1360^\circ C$ , przy czym rozkład ten rozpoczyna się już w temperaturze około  $985^\circ C$  [7].

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach tej pracy, dotyczące syntezy i właściwości faz w pseudodwuskładnikowym układzie  $Sr_2InV_3O_{11}-BaO$  wykazały, że w wyniku reakcji zachodzącej w stanie stałym w atmosferze powietrza pomiędzy  $Sr_2InV_3O_{11}$  i tlenkiem baru, w zależności od składu mieszaniny reakcyjnej, tworzą się fazy takie jak:  $Sr_2V_2O_7$ ,  $Ba_2V_2O_7$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ba_3(VO_4)_2$ ,  $SrIn_2O_4$ ,  $Ba_2Sr(VO_4)_2$ ,  $Ba_{1-z}Sr_zCO_3$ , a także nowe, nieznane wcześniej substytucyjne roztwory stałe, i to zarówno o strukturze  $Sr_2InV_3O_{11}$ , jak i  $Ba_2InV_3O_{11}$ . Roztwór stały o strukturze  $Sr_2InV_3O_{11}$  współistnieje w stanie równowagi w stanie stałym z fazami  $Sr_2V_2O_7$ ,  $Ba_2V_2O_7$  i  $In_2O_3$ , jak i z roztworem stałym  $Ba_{2-y}Sr_yInV_3O_{11}$  oraz związkami  $Sr_2V_2O_7$  i  $In_2O_3$  do temperatury około  $920^\circ C$ , a z tlenkiem indu(III) i roztworem stałym o strukturze  $Ba_2InV_3O_{11}$  do temperatury z zakresu  $1000-1025^\circ C$ .

W ramach tych badań potwierdzono tworzenie się nowych, nieznanych wcześniej faz typu roztworu stałego o wzorach ogólnych  $Ba_{2-y}Sr_yInV_3O_{11}$  i  $Sr_{2-x}Ba_xInV_3O_{11}$ . Na podstawie tych wyników stwierdzono, że nowe roztwory stałe należą do grupy różnowęzłowych o ograniczonym zakresie rozpuszczalności  $Ba_2InV_3O_{11}$  w  $Sr_2InV_3O_{11}$  oraz  $Sr_2InV_3O_{11}$  w  $Ba_2InV_3O_{11}$ . Roztwór stały  $Sr_{2-x}Ba_xInV_3O_{11}$  wykazuje strukturę związku  $Sr_2InV_3O_{11}$  i posiada zakres homogeniczności dla  $0 < x < 0,1$ , a roztwór stały  $Ba_{2-y}Sr_yInV_3O_{11}$  wykazuje strukturę związku  $Ba_2InV_3O_{11}$  i wykazuje zakres homogeniczności dla  $0 < y < 1,3$ . Wykazano ponadto, że roztwór stały o wzorze  $Ba_{1,6}Sr_{0,4}InV_3O_{11}$  jest stabilny termicznie w powietrzu do temperatury  $1005 \pm 5^\circ C$ . Temperatura ta mieści się w przedziale temperatur topnienia czystych związków  $Sr_2InV_3O_{11}$  i  $Ba_2InV_3O_{11}$ , co dodatkowo potwierdza tworzenie się tego roztworu w badanym układzie  $Sr_2InV_3O_{11}-Ba_2InV_3O_{11}$ . Wyniki tych badań wskazały dodatkowo, że roztwory stałe  $Sr_{2-x}Ba_xInV_3O_{11}$  i  $Ba_{2-y}Sr_yInV_3O_{11}$  tworzą mieszaninę eutektyczną pseudodwuskładnikową, topiącą się w temperaturze  $910 \pm 5^\circ C$ .

Wyniki otrzymanych badań w odniesieniu do czteroskładnikowego układu tlenków  $SrO-V_2O_5-In_2O_3-BaO$  mają charakter rozpoznawczy i dlatego wskazują na zasadność kontynuowania prac badawczych, m.in. w celu określenia struktury, właściwości fizykochemicznych oraz aplikacyjnych związku  $Ba_2InV_3O_{11}$ , wyznaczenia dokładnych zakresów homogeniczności roztworów stałych o strukturze  $Sr_2InV_3O_{11}$  i  $Ba_2InV_3O_{11}$ , a także ustalenia właściwości fizykochemicznych, tj. m.in. właściwości elektrycznych, optycznych, termicznych, magnetycznych, jak i katalitycznych, co pozwoli na znalezienie obszarów technologicznych zastosowań dla tych roztworów o wzorach  $Sr_{2-x}Ba_xInV_3O_{11}$  i  $Ba_{2-y}Sr_yInV_3O_{11}$ .

## LITERATURA

- [1] Paczeńska A., Praca doktorska: Synteza i właściwości fizykochemiczne oraz możliwości aplikacyjne faz w układach tlenków  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ ,  $MO$  ( $M= Ni, Sr$ ), Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, (2016) 1–149.
- [2] Paczeńska A, Filipek E., Proc. 2<sup>nd</sup> Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius (2013) 306.
- [3] Filipek E., Paczeńska A., Piz M.,  $Sr_2InV_3O_{11}$  – new ceramic compound in  $Sr_2V_2O_7-InVO_4$  system and its characteristic, *Ceram. Inter.* 42 (2016)14148–14154.

- [4] Filipek E., Paczeńska A., Patent RP nr PL404202, (2013).
- [5] Meredith B., Christiansen W., The use of barium oxide for alcohol dehydration, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 20 (1931) 653–655.
- [6] Ramirez E., *Barium Oxide: Formula, Properties, Risks and Uses*. Life Persona. (2017).
- [7] Sichen D., Seetharaman S. A Study of the Thermal Decomposition of BaCO<sub>3</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27 (1996) 409–416.

Artur GIEZEK, Paula OSSOWICZ

## CIECZE JONOWE O AKTYWNOŚCI FARMAKOLOGICZNEJ

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

Ciecze jonowe to sole, których kation jest zawsze pochodzenia organicznego, a ich temperatura topnienia przyjmuje wartości niższe niż 100°C. Teoretycznie istnieje około  $10^{18}$  połączeń kation–anion pozwalających otrzymać tego typu związki. Ze względu na właściwości fizyczne, takie jak: niska prężność par, duża pojemność cieplna, wysoka stabilność termiczna (nawet do 400°C) oraz możliwości rozpuszczania wielu związków organicznych i nieorganicznych istnieje wiele sposobów ich wykorzystania. Związki te mogą stanowić alternatywę dla toksycznych rozpuszczalników stosowanych w przemyśle, katalizatory wielu reakcji chemicznych czy absorbenty gazów. Ze względu na możliwość sterowania ich właściwościami poprzez modyfikacje budowy, a przez to możliwość dostosowania do potrzeb konkretnego procesu, nazwane zostały związkami „projektowalnymi” [1, 2].

Wiele z cieczy jonowych ze względu na obecność w strukturze farmaceutycznie aktywnych jonów, np. anionu salicylanowego czy (*RS*)-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowego (ibuprofenianowego) wykazuje aktywność biologiczną. Pozwoliło to dostrzec nowe możliwości ich wykorzystania i wpłynęło na poszukiwania zastosowania dla tych związków nie tylko w roli katalizatorów przy produkcji leków, ale także jako ich składników aktywnych. W ostatnich latach opublikowano wiele prac, w których sole te wykorzystano w chemii medycznej [3].

Przedstawiony zostanie przegląd literatury dotyczący związków posiadających aktywność farmakologiczną, z grupy cieczy jonowych.

Wysoka aktywność biologiczna cieczy jonowych zawierających aktywne farmaceutycznie jony związana jest z ich dobrą rozpuszczalnością w wodzie, co różni te związki od klasycznych substancji aktywnych stosowanych powszechnie w lecznictwie, które wielokrotnie wykazują bardzo słabą rozpuszczalność. Najwyższą rozpuszczalnością z pośród badanych cieczy jonowych wykazywały te zawierające kation imidazoliowy, a najniższą zawierające kation piperydyniowy [4].

Ciecze jonowe o aktywności farmakologicznej wykazują działanie wobec różnych bakterii, grzybów, a także wobec komórek nowotworowych. Mają wpływ na homeostazę komórki powodując jej śmierć lub przeciwnie – mogą przyspieszyć jej powrót do stanu równowagi [5].

### Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybiczna

Szerokie zastosowanie w hamowaniu wzrostu komórek bakteryjnych i grzybiczych wykazują ciecze jonowe zawierające kation imidazoliowy, pirydyniowy, piperydyniowy, czy amoniowy [6]. Wysoka aktywność wobec mikroorganizmów może znacząco hamować ich wykorzystanie w biotechnologii, ale z drugiej strony jest nieoceniona w medycynie [7]. I tak np.

azotany(V) 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy i 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy wykazują działanie bakteriobójcze bakterii probiotycznych stosowanych w przemyśle spożywczym [7].

Właściwości przeciwbakteryjne czy przeciwgrzybicze cieczy jonowych mogą znaleźć zastosowanie w życiu codziennym, np. w ochronie naturalnych tkanin, papieru, czy powierzchni metali.

#### Aktywność przeciwnowotworowa

Przeprowadzono wiele badań dotyczących cytotoksyczności cieczy jonowych w stosunku do różnych komórek organizmów. Udowodniono, że niektóre z tych związków hamują rozwój komórek nowotworowych, pozostając obojętne względem zdrowych, a często nawet stymulując je do wzrostu. I tak, kompleks hemocyjaniny z glicynianem choliny hamuje wzrost komórek nowotworowych raka piersi [8]. Wykazano, że cytotoksyczność cieczy jonowej zależy od jej budowy, a także od budowy komórki poddanej na jej działanie [6].

Wykazano, że salicylan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, 1-butylo-3-metyloimidazoliowy i 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy wykazują cytotoksyczność wobec komórek nowotworowych jelita grubego porównywalną do kwasu salicylowego. Otrzymane związki charakteryzowały się ponadto lepszą rozpuszczalnością w wodzie [9].

#### Wykorzystanie w preparatach farmaceutycznych

Skuteczność kliniczna leku zależy w głównej mierze od jego biodostępności, która ściśle związana jest z przenikaniem przez błony komórkowe oraz rozpuszczalnością substancji aktywnej [10]. Praktycznie połowa nowoczesnych leków to sole. Rozwój farmaceutycznie aktywnych cieczy jonowych stanowi ogromny potencjał w rozwiązaniu problemu rozpuszczalności substancji aktywnej. Modyfikacje w ich budowie pozwalają otrzymać związek o pożądanym właściwościach, tj. o określonej rozpuszczalności czy zwiększonej absorpcji [11].

## LITERATURA

- [1] Chippe C., Pieraccini D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 275-297.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój). *CHEMIK* 70 (2016) 471-480.
- [3] Smiglak M., Pringle J.M., Lu X., Han L., Zhang S., Gao H., MacFarlane D.R., Rogers R.D. Ionic Liquids for Energy, Materials, and Medicine. *Chem. Commun.* 2014, 50, 9228-9250.
- [4] Kurnia K.A., Sintra T.E., Neves C.M., Shimizu K., Canongia Lopes J.N., Goncalves F., Ventura S.P., Freire M.G., Santos L.M., Coutinho J.A. The effect of the cation alkyl chain branching on mutual solubilities with water and toxicities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 19952-19963.
- [5] Zaydman M.A., Silva J.R., Cui J. Ion Channel Associated Diseases: Overview of Molecular Mechanisms. *Chem. Rev.* 12 (2012) 6319-6333.
- [6] Egorova K.S., Ananikov V.P. Toxicity of ionic liquids: eco(cyto)activity as complicated, but unavoidable parameter for task-specific optimization. *ChemSusChem* 7 (2014) 336-360.
- [7] Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov, V.P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chem. Rev.* 117 (2017) 7132-7189.
- [8] Guncheva M., Paunova K., Ossowicz P., Rozwadowski Z., Janus E., Idakieva K., Todinova S., Raynova Y., Uzunova V., Apostolova S., Tzonevad R., Yanchevaa D. Modification of *Rapana thomasi* hemocyanin with choline amino acid salts significantly enhances its antiproliferative activity against MCF-7 human breast cancer cells. *The Royal Society of Chemistry* 5 (2015) 63345-63354.



- 
- [9] Zhang Z., Fu S., Duan H., Lin Y., Yang Y. Brand-new Function of Well-designed Ionic Liquid: Inhibitor of Tumor Cell Growth. *Chem. Res. Chin. Univ.* 26(5) (2010)757–760.
- [10] Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press Inc., New York, 2002.
- [11] Jornada D.H., Dos Santos Fernandes G.F., Chiba D.E., de Melo T.R., Dos Santos J.L., Chung M.C. The Prodrug Approach: A Successful Tool for Improving Drug Solubility Molecules 21 (2016) 42.

Amanda GRYLEWICZ<sup>1</sup>, Sylwia MOZIA

## WPŁYW DODATKU NANOCZĄSTEK HALOIZYTU NA WŁAŚCIWOŚCI ULTRAFILTRACYJNEJ MEMBRANY Z POLIETEROSULFONU

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

### WPROWADZENIE

Polieterosulfon jest jednym z najczęściej stosowanych polimerów w produkcji polimerowych membran ultrafiltracyjnych oraz mikrofiltracyjnych [1]. Membrany wykonane z polieterosulfonu odznaczają się jednak dość niską hydrofilowością powierzchni oraz niską odpornością na blokowanie. Blokowanie (fouling) jest jednym z głównych problemów eksploatacyjnych towarzyszących procesom membranowym [2]. Polega na odkładaniu się substancji znajdujących się w nadawie, zarówno organicznych (np. białek, polisacharydów), jak i nieorganicznych (np. cząstek glin, tlenków lub wodorotlenków metali) w porach membrany oraz na jej powierzchni, co powoduje ograniczenie przepuszczalności membrany lub nawet jej uszkodzenie [3]. Oczyszczaniu wód i ścieków towarzyszy również biofouling, spowodowany przez rozwój biofilmu na powierzchni lub w porach membrany [4]. Jedną z metod ograniczenia podatności membran na blokowanie jest ich modyfikacja polegająca na wprowadzeniu do matrycy polimerowej napełniaczy takich jak np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nanorurki haloizytu, nanorurki węglowe, miedź czy też srebro. Wprowadzenie tych cząstek może prowadzić nie tylko do ograniczenia blokowania membran, ale również zwiększenia ich hydrofilowości [2–3].

Haloizyt zaliczany jest do grupy minerałów ilastych o wzorze  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Jest materiałem 1D występującym naturalnie w postaci nanorurek. Największą zaletą tego napełniacza jest jego wysoka zdolność do dyspergowania w matrycy polimerowej. Materiał ten nie tworzy aglomeratów, a dzięki obecności grup hydrofilowych na powierzchni zwiększa również hydrofilowość membran polimerowych [5]. W literaturze znaleźć można prace dotyczące wykorzystania tego napełniacza m.in. do otrzymywania membran stosowanych w odwróconej osmozie lub membran ultrafiltracyjnych z polisulfonui polistyrenu. Wprowadzenie haloizytu umożliwiło uzyskanie wyższego strumienia permeatu, zwiększało ich porowatość oraz hydrofilowość [6–7].

Celem pracy było określenie wpływu nanorurek haloizytu na właściwości fizykochemiczne, transportowe i separacyjne membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu.

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Amanda Grylewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: amanda.grylewicz@zut.edu.pl

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Membrany ultrafiltracyjne z polieterosulfonu przygotowane zostały metodą inwersji faz przez żelowanie nierozpuszczalnikiem (metoda mokra). Roztwór błonotwórczy do formowania membrany niemodyfikowanej (0% HNT) oraz modyfikowanej haloizytem (HNT) zawierał 15% wag. polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie. Napęlniacz wprowadzany był na etapie przygotowywania roztworu błonotwórczego w ilości 0,5% wag. (membrana 0,5% HNT) oraz 2,5% wag. (membrana 2,5% HNT) w stosunku do masy polimeru.

Właściwości fizykochemiczne membran określono na podstawie pomiarów kąta zwilżania (Ramé-hart instruments co., USA) i porowatości (metoda wagowa). Morfologię powierzchni określono w oparciu o pomiary metodą mikroskopii sił atomowych (AFM, NanoScope V Multimode 8, Bruker Corp.). Maksymalny strumień permeatu ( $J_{max}$ ) wyznaczono podczas ultrafiltracji wody (0,066  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) przy ciśnieniach transmembranowych ( $\Delta P$ ) równych 0,1, 0,2 i 0,3 MPa. Wpływ dodatku HNT na odporność membran na blokowanie określono podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej (BSA) o stężeniu 1  $\text{g}/\text{dm}^3$  przy  $\Delta P = 0,2$  MPa.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

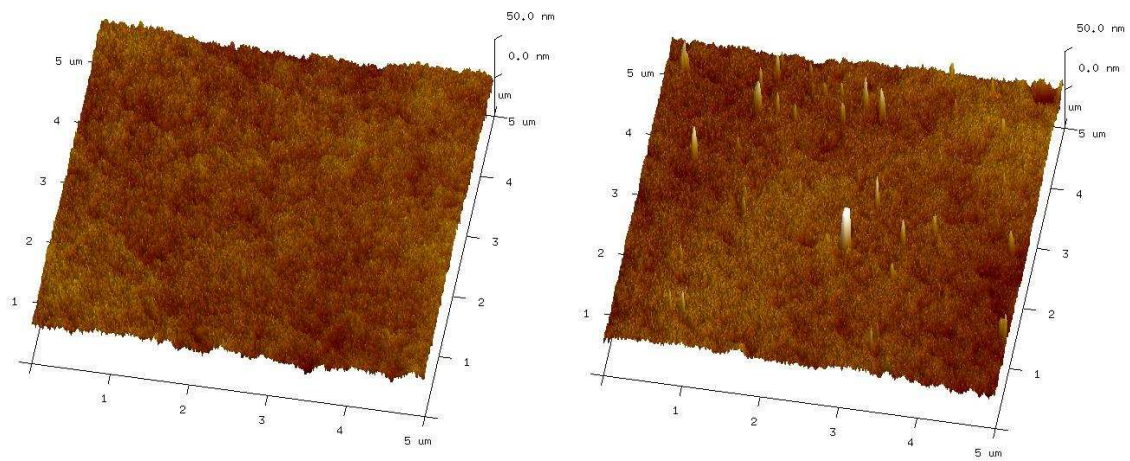
Tabela 1 przedstawia wybrane właściwości membrany niemodyfikowanej (0%HNT) oraz membran modyfikowanych nanorurkami haloizytowymi (0,5%HNT i 2,5%HNT).

Tabela 1. Właściwości otrzymanych membran ultrafiltracyjnych

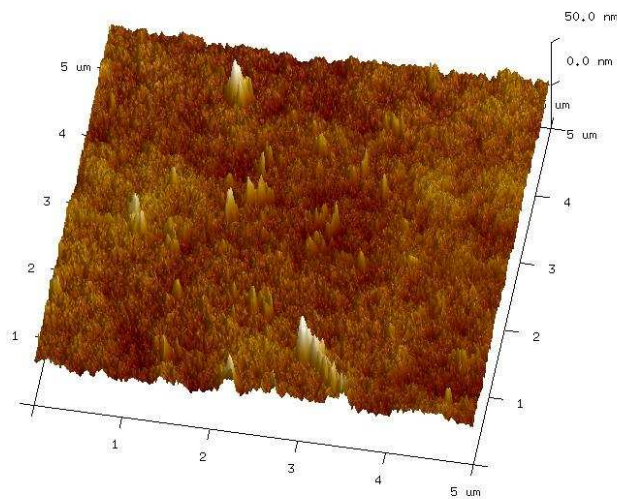
Parametr	Membrana			
	0% HNT	0,5% HNT	2,5% HNT	
$J_{max}[\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}]$	0,1 MPa	176	160	198
	0,2 MPa	295	276	339
	0,3 MPa	429	404	506
Stopieńretencji BSA [%]	99,3	99,4	99,4	99,4
Kątzwilżania[°]	52,1	50,4	46,3	46,3
Porowatość [%]	70	72	72	72

Wprowadzenie do matrycy polimerowej nanocząstek w ilości 2,5% wag. spowodowało wzrost maksymalnego strumienia permeatu, natomiast w przypadku 0,5% wag. HNT nie zaobserwowano istotnego wpływu modyfikacji na właściwości transportowe membran. Na podstawie stopnia retencji BSA stwierdzono, że dodatek nanocząstek nie wpłynął na właściwości separacyjne otrzymanych membran. Zastosowana modyfikacja przyczyniła się natomiast do poprawy hydrofilowości membran. Kąt zwilżania wzrastał wraz ze wzrostem stężenia wprowadzanego napęlniacza. Wprowadzenie HNT zwiększyło nieznacznie porowatość membran, jednak nie zaobserwowano zależności między stężeniem haloizytu a wartością tego parametru w badanym zakresie.

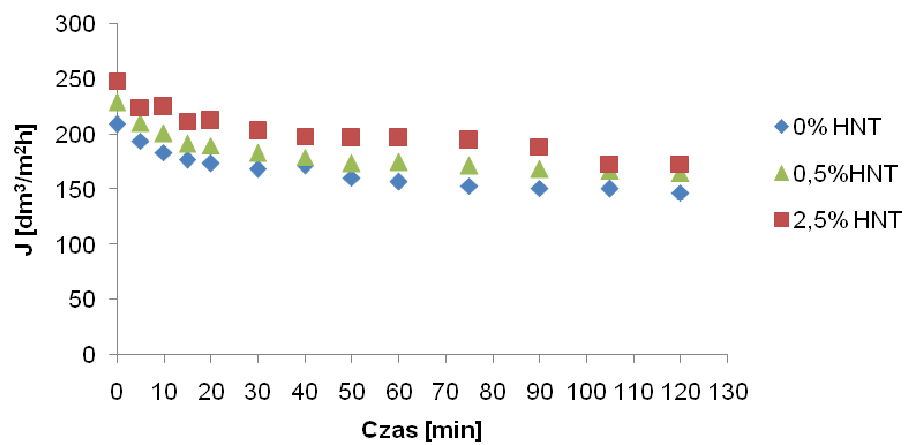
Rys. 1–3 przedstawiają powierzchnię membrany niemodyfikowanej (rys. 1), membrany zawierającej 0,5% wag. HNT (rys. 2) oraz membrany zawierającej 2,5% wag. HNT (rys. 3). Widoczne jest bardzo dobre rozproszenie haloizytu. Na powierzchni membran można zaobserwować pojedyncze nanocząstki o średnicy 30–75nm.



Rys. 1. Membrana niemodyfikowana      Rys. 2. Membrana zawierająca 0,5% wag. HNT



Rys. 3. Membrana zawierająca 2,5% wag. HNT



Rys. 4. Zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji roztworu BSA

Rys. 4. przedstawia zmiany strumienia permeatu  $J$  podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej. Wprowadzenie haloizytu do matrycy polimerowej przyczyniło się do zwiększenia odporności membran na blokowanie. Najniższy strumień permeatu odnotowano w przypadku membrany niemodyfikowanej, natomiast najwyższy w przypadku membrany zawierającej 2,5% wag. HNT. Należy jednak zauważyć, że procentowy spadek strumienia w ciągu 2 h prowadzenia procesu odniesiony do maksymalnego strumienia permeatu ( $J_{\max}$ ) był najniższy w przypadku membrany 0,5% HNT.

## WNIOSKI

Wprowadzenie nanocząstek haloizytu wpłynęło na zmianę właściwości fizykochemicznych oraz przyczyniło się do poprawy właściwości transportowych i odporności na blokowanie otrzymanych membran. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku membrany zawierającej 2,5% wag. nanonapełniacza. Zwiększenie hydrofilowości membrany oraz jej porowatości przyczyniło się do wzrostu strumienia permeatu zarówno podczas ultrafiltracji wody, jak i ultrafiltracji surowiczej albuminy wołowej. Analiza metodą mikroskopii AFM wykazała bardzo dobrą dyspersję nanomateriału na powierzchni membran.

## PODZIĘKOWANIE

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

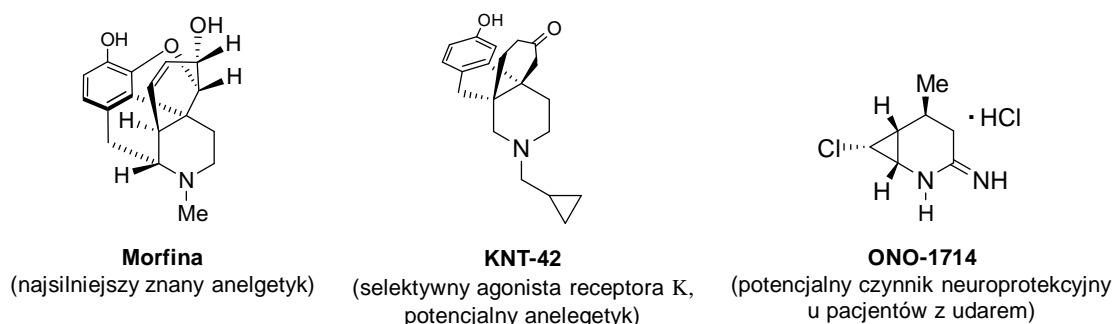
## LITERATURA

- [1] Boussu K., Vandecasteele C., Vander B. Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes. *Polym. J.* 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., Isloor A., Ananda K., Ismail A. Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal. *J. Mater. Chem.* 4 (2016), 764–774.
- [4] 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.
- [5] Chen Zhang Y., Zhang H., Liu J., Song C. Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 12–20.
- [6] Swapna V.P., Saranya E.P., Nithya A.B., Sabu T., Ranimol S. Properties of polysulfone/halloysite nanocomposite membranes prepared by phase inversion method. *Macromol. Symp.* 361 (2016) 11–19.
- [6] Buruga K., Kalathi J.T., Kim K., Sik Ok Y., Danil B. Polystyrene-halloysite nanotube membranes for water purification. *JIEC* 61 (2018) 169–180.

## SYNTEZA POLICYKLICZNYCH POCHODNYCH PIPERYDYNY Z WYKORZYSTANIEM POCHODNYCH BENZOMORFANONÓW OPARTYCH NA SZKIELECIE 2-AZABICYKLO[4.1.0]HEPTANU. WPŁYW PIERŚCIENIA CYKLOPROPANU NA DYSTRYBUCJĘ PRODUKTÓW

Zakład Chemii Organicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

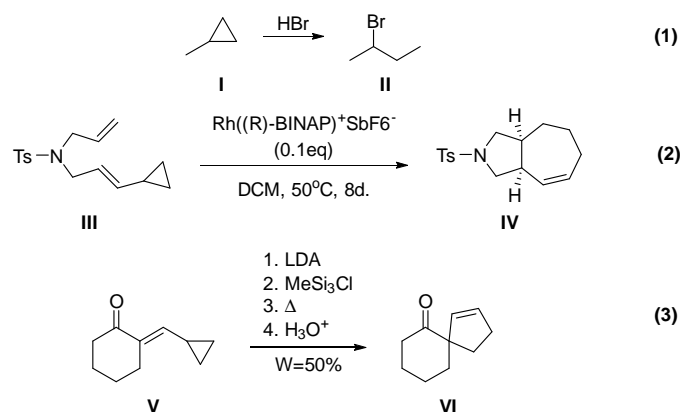
Związki chemiczne stosowane w medycynie bardzo często zawierają w swojej strukturze pierścień piperydyny [1]. Układ ten jest odpowiedzialny za aktywność biologiczną alkaloidów piperydynowych oraz ich syntetycznych analogów. Jednym z najbardziej znanych przedstawicieli alkaloidów piperydynowych jest *Morfina*, która wykazuje silne działanie przeciwbólowe [2]. Wśród aktywnych biologicznie przedstawicieli syntetycznych pochodnych piperydyny wymienić można związek o symbolu KNT-42, który wykazuje cechy selektywnego agonisty receptora K. Ze względu na tę właściwość klasyfikowany jest jako potencjalny środek anelgetyczny [3]. Natomiast związek o nazwie ONO-1714 został rozpoznany jako możliwy czynnik neuroprotektyny u pacjentów z udarem mózgu [4].



Rys. 1. Struktury pochodnych piperydyny wykazujących aktywność biologiczną

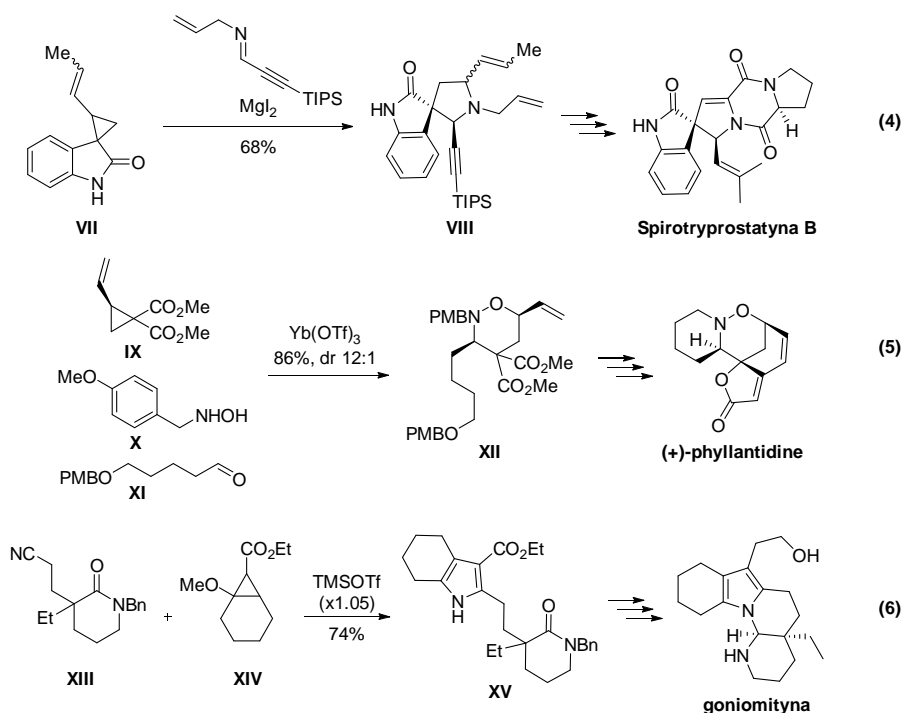
Mnogość zastosowań leczniczych policyklicznych pochodnych opartych na 6-członowym pierścieniu azaheterocyklicznym skłania chemików organicznych do poszukiwania nowych układów tego typu, zbudowanych z pierścieni karbo- i azaheterocyklicznych, połączonych w różny sposób. Jedną z strategii syntezy opiera się na wykorzystaniu reaktywności pierścienia cyklopropanu, który wykazuje bardzo silne naprężenia, a to przekłada się na jego zwiększoną reaktywność. Układ ten zachowuje się częściowo jak alken, co możemy zauważyć w reakcji z kwasami mineralnymi, w obecności których następuje addycja HX zgodna z regułą Markownikowa (reakcja 1, schemat 1) [5]. Cyklopropany sąsiadujące z wiązaniem

podwójnym ulegają reakcji ekspansji pierścienia. Specyficzna reaktywność cyklopropanu pozwala na użycie tych układów w syntezie nietypowych związków policyklicznych, m.in. cyklobutenów, bicyklicznych pochodnych np. cykloheptenu (reakcja 2, schemat 1) lub układów spirocyklicznych (reakcja 3, schemat 1) [5].



Schemat 1. Przykłady reakcji, którym ulegają pochodne cyklopropanu

Ze względu na swoją reaktywność pochodne pierścienia cyklopropanu są często stosowane w syntezie związków pochodzenia naturalnego, m. in. alkaloidów.

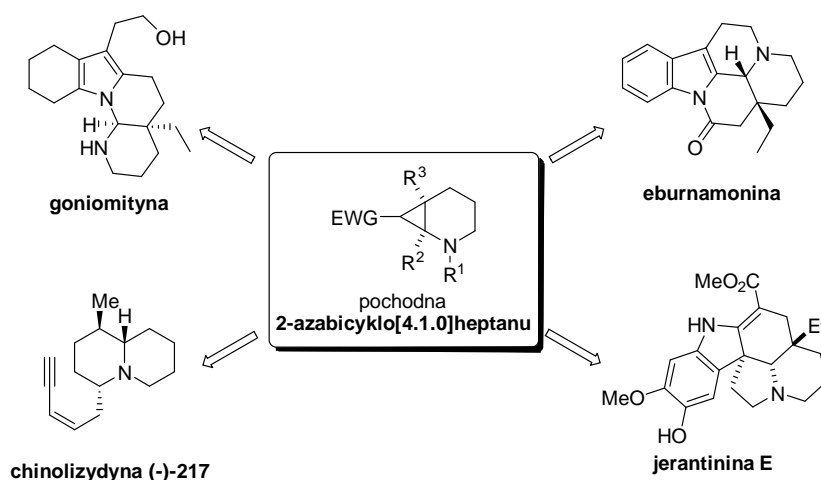


Schemat 2. Przykłady zastosowania pierścienia cyklopropanu w syntezie alkaloidów

Przykładami wykorzystania trójczłonowego cykloalkanu w syntezie alkaloidów jest m.in. pierwszy krok w syntezie alkaloidu *Spirotryprostatyny B* polegający na reakcji ekspansji pierścienia cyklopropanu katalizowanej  $MgI_2$  i następczym przyłączeniu do *N*-aliloiminy (reakcja 4, schemat 2) [6], trójkomponentowa reakcja pochodnej cyklopropanu, benzylovej hydroksy-

loaminy oraz aldehydu prowadząca do półproduktu o szkielecie tetrahydro-1,2-oksazyny, który przekształcany jest w kolejnych krokach w alkaloid (+)-*phyllantidine* (reakcja 5, schemat 2) [6], a także reakcja cyklopropanu **XIV** z nityrem **XIII** prowadząca do pochodnej pirolu **XV**, który stanowi cenny półprodukt w syntezie alkaloidu *Goniomityny* [6].

Analizując literaturę dotyczącą zastosowania pierścienia cyklopropanu w syntezie alkaloidów można zauważyć, że bardzo często stosowanym substratem w tych przemianach jest układ 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu. Szkielet tego typu jest szczególnie reaktywny w kierunku otwarcia pierścienia w przypadku, gdy przy jednym atomie węgla obecna jest grupa elektrodonorowa (w tym przypadku grupa aminowa), natomiast na sąsiednim at. węgla znajduje się grupa elektronoakceptrowa (najczęściej jedna lub dwie grupy karboksylowe). Na schemacie 3 przedstawiono przykłady wykorzystania szkieletu 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu do syntezy szerokiej gamy alkaloidów, takich jak: przedstawiona już wcześniej *Goniomityna* [7], *Eburnamonina* [8], *Jerantinina E* [9] czy też *chinolizydyna (-)-217* [10].

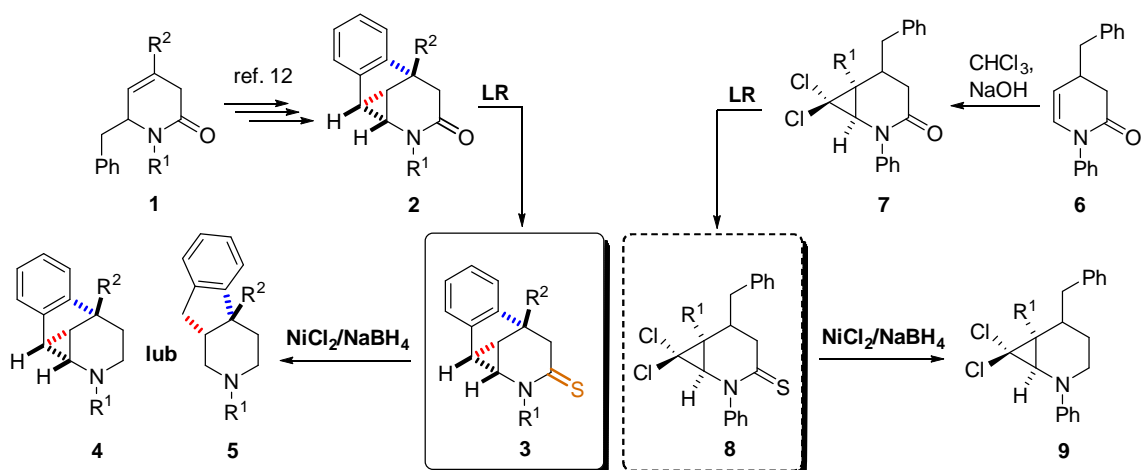


Schemat 3. Przykłady wykorzystania pochodnych 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu w syntezie alkaloidów

Nasze badania skupione są na syntezie alkaloidopodobnych związków z prostych prekursorów jakimi są podstawione pochodne 2-pirydonów. Wykazaliśmy, że w trój etapowej sekwencji reakcji addycji [11], bromocyklizacji oraz wewnątrzcząsteczkowego cyklopropanowania [12], można uzyskać w sposób wydajny i stereoselektywny układ zmostkowanego benzomorfanu **2** (schemat 4), którego podjednostką jest szkielet 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu. Z tego powodu założyliśmy, że będzie on reaktywny w reakcjach otwarcia pierścienia (patrz: schemat 3) co mogłoby prowadzić do nowych, aktywnych układów alkaloidopodobnych. Dodatkowym celem przekształceń układu **2** było usunięcie grupy karbonylowej z cząsteczki, co zbliżyłoby strukturę produktów do budowy alkaloidów, które najczęściej występują w postaci wolnych amin lub soli amoniowych. W związku z powyższym postanowiliśmy zbadać reakcję redukcji. Szybko okazało się, że tlenowy analog zmostkowanego benzomorfanu **2** jest niereaktywnym substratem w tego typu przemianach, dlatego związek ten został przekształcony w tiolaktam **3**. Optymalizacja procesu redukcji substratu **3** pozwoliła na wybór najkorzystniejszego układu redukcyjnego, który oparty jest na chlorku niklu(II) oraz borowodorku sodu. Zakładaliśmy trzy możliwości otwarcia naprężonego układu cyklopropanowego, natomiast wstępne wyniki pokazały, że jest to reakcja regio- i stereoselektywna prowadząca, w zależ-



ności od temperatury, do aminy **4** lub **5**. Aby ustalić co jest przyczyną selektywności tej reakcji uzyskaliśmy nienaprężone pochodne 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu **8** na drodze reakcji cyklopropanowania laktamów **6** z karbenami. Wyniki badań dotyczących redukcji struktur **3** i **8** są przedmiotem niniejszego komunikatu.



Schemat 4. Schemat otrzymywania związków **3** i **8** opartych na szkielecie 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu oraz przedstawienie możliwości ich przekształcenia w warunkach redukcyjnych do policyklicznych pochodnych piperydyny **4** i **5**

Projekt został częściowo sfinansowany przez Narodowe Centrum Nauki (Grant nr 016/23/N/ST5/00101).

## LITERATURA

- [1] O'Hagan D., *Nat. Prod. Rep.*, 14 (1997) 637–651.
- [2] Palmer D.C., Strauss M.J., *Chem. Rev.* 1977, 77, 1–36.
- [3] Yamamoto N., Fujii H., Nemoto T., Nakajima R., Momenb S., Izumimoto N., Hasebe K., Mochizuki B.H., Nagase H. *Bio. Med. Chem. Lett.* 21 (2011) 4104–4107.
- [4] Pozo-Rodríguez A., Gradillas A., Serrano J., Fernández A.P., Martínez-Murillo R., Pérez-Castells J. *Eur. J. Med. Chem.* 54 (2012) 439–446.
- [5] Wong H.N.C., Hon M-Y., TSE C,-W., Yip Y,-C., *Chem. Rev.* 89 (1989) 165–198.
- [6] Carson C.A., Kerr M.A., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3051–3060.
- [7] De Simone F., Waser J., *Chimia* 66 (2012) 233–236.
- [8] Grieco P.A., Kaufman M.D., *J. Org. Chem.* 64 (1999) 7586–7593.
- [9] Frei R., Staedler D., Raja A., Franke R., Sasse F., Gerber-Lemaire S., Waser J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13373–13376.
- [10] Mancey N.C., Sandon N., Auvinet A-L., Butlin R.J., Czechtizky W., Harrity J.P.A. *Chem. Commun.* 47 (2011) 9804–9806.
- [11] Sośnicki J.G., Idzik T., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. *Tetrahedron* 73 (2017) 481–493.
- [12] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Maciejewska G., Struk Ł. *J. Org. Chem.* 83 (2018) 1745–1760.

Wojciech JUSZKIEWICZ, Elwira K. WRÓBLEWSKA, Marta J. SAWICKA

## OPTYCZNA OCENA POSTĘPU DYFUZJI W POLILAKTYDZIE

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

### WPROWADZENIE

W powszechnym zastosowaniu w wielu gałęziach przemysłu znajduje się znaczna ilość odmiennych pod względem chemicznym polimerów. Stale rozwijający się przemysł stwarza jednocześnie problemy z gospodarką odpadów. Jedną ze strategii, pozwalającą znacznie zmniejszyć negatywne oddziaływania przemysłu tworzyw sztucznych na środowisko jest wprowadzanie do użytkowania materiałów pochodzących z surowców odnawialnych i w pełni biodegradowalnych. Stąd zauważalny w ostatnich latach znaczny postęp w dziedzinie badań nad ich właściwościami fizykochemicznymi, w tym szybkością ich degradacji. Jednym z ważniejszych polimerów biodegradowalnych, jest polilaktyd (PLA) [1]. Zastosowanie polilaktydu można podzielić na dwa główne obszary: produkty powszechnego użytku (tekstyliarolnicze, opakowania, filamenty 3D [2]) oraz specjalistyczne – w zakresie biomedycyny, farmacji czy inżynierii tkankowej (rusztowania bioresorbowalne, biodegradowalne nici chirurgiczne, skafoldy) [3–5].

Duży wpływ na specyfikę polimerów ma ich struktura nadcząsteczkowa. Występowanie makrocząsteczki w określonych fazach uporządkowania – amorficznej, podlegającej dynamicznym zmianom, indukowanymi temperaturą lub rodzajem rozpuszczalnika oraz krystalicznej – o różnym stopniu i zróżnicowaniu, wiąże się ściśle z właściwościami takimi jak na przykład łatwość dyfuzji penetrantów. Charakterystyki struktur polimerów dokonuje się za pomocą wielu metod. Można do nich zaliczyć śledzenie postępu dyfuzji wybranych czynników (rozpuszczalnik, barwnik) w głąb polimeru. Proces ten przebiega w tworzywach sztucznych w sposób złożony. Wynika to między innymi z obecności specyficznych oddziaływań typu tworzywo – penetrant, czy też z obecności wspomnianych faz krystalicznych [6–8].

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań wybrano polilaktyd (PLA) pod nazwą handlową – PLA polimer 4042D. Tworzywo w formie granulatu poddawano procesowi barwienia metodą dyfuzyjno-spęcznieniową. Proces ten przeprowadzono przy użyciu dwóch barwników solwatochromowych z grupy pochodnych 2,2-difluoro-4-fenylo-6-(2-arylo-etenilo)-1,3-dioksa-2-borabenzenu [9].

---

Adres do korespondencji: Wojciech Juskiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: wojtek-j1@wp.pl.

Polilaktyd barwiono w acetonie i octanie etylu. Proces prowadzono w temperaturze  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$  dla acetonu i octanu etylu i ponadto w  $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$  w octanie etylu. Postęp dyfuzji kontrolowano w stałych odstępach czasowych – co 10 minut. Tworzywo po wyjęciu z roztworu barwiącego osuszano i krojono. Tak przygotowane próbki umieszczano pod obiektywem mikroskopu optycznego i fotografowano w białym świetle odbitym. Obraz cyfrowy barwionego granulatu poddano analizie komputerowej uzyskując tą drogą zależność intensywności purpurowej składowej barwy, odpowiadającej barwie tworzywa w warunkach eksperymentu, w funkcji odległości od powierzchni granulki polimeru, jaką pokonał penetrant, w tym wypadku barwnik solwatochromowy.

## WYNIKI

Współczynnik dyfuzji  $D$  obliczono na podstawie dopasowania do uzyskanych danych doświadczalnych krzywą regresji wynikającą ze scałkowanej postaci II Prawa Ficka [6]:

$$c = a_0 + a_1 \operatorname{erf}(a_2 x) \quad (1)$$

gdzie : erf jest opisana jako funkcja błędu.

Współczynniki dyfuzji  $D$  wyznaczono ze wzoru:

$$D = \frac{1}{4 \cdot a_2^2 \cdot t} \quad (2)$$

gdzie:  $a_2$  – współczynnik z dopasowania funkcji (1),  $t$  – czas trwania procesu dyfuzji [h].

Wartości średnich współczynników dyfuzji wyznaczonych w acetonie i octanie etylu, w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  były rzędu  $10\text{--}12 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  w przypadku obydwu zastosowanych barwników. Dla procesu przebiegającego w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  w octanie etylu średnia wartość współczynników dyfuzji wyniosła  $5,05 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Wnioskować można zatem, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość wnikania penetranta do wnętrza granulki. Przyczyniać się do tego może budowa polilaktydu. Częściowa krystaliczność polimeru oznacza, iż po przekroczeniu temperatury zeszklenia zanikać mogą fragmenty krystaliczne polimeru, co może ułatwiać wnikanie roztworu barwnika, a tym samym zwiększa się szybkość zachodzenia procesu dyfuzji. Ponadto granulát wyjęty z roztworu barwiącego (temperatura  $60^\circ\text{C}$ ) wykazywał sporą elastyczność i łatwość krojenia. Związane to mogło być z przejściem w stan szklisty i zmianą właściwości fizykochemicznych tworzywa.

## LITERATURA

- [1] Hyla I. *Tworzywa Sztuczne Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie*, WPŚ, Gliwice 2000.
- [2] Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Richert A. *Przemysł Chemiczny* 2011, **4**, 631.
- [3] Duda A., Penczek S. *Polimery* 2003, **48**, 16.
- [4] Kruk A., Gadomska-Gajadhur A., Ruśkowski P., *Zastosowanie bioresorbowalnych rusztowań w inżynierii tkankowej*, w: Olszówka M., Maciąg K. (red.): *Nowoczesne trendy w medycynie*, 2015, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, ISBN 978-83-65272-10-2.

- [5] Mucha M., Michalik I., Tylman M. *Przemysł Chemiczny* 2013, **92**, 11, 2006.
- [6] Soroka J.A., Roślaniec Z., Wróblewska E.K., *Polimery* 2002, **47**, 828.x
- [7] Wróblewska E.K., Soroka J.A., Roślaniec Z. *Polimery* 2005, **50/4**, 286.
- [8] Wróblewska E.K., Soroka J.A., Sawicka M.J., Roślaniec Z. *Przemysł Chemiczny* 2016, **95/4**, 834.
- [9] Zawadzka I.K., Soroka J.A., Gąsiorowska M., Sawicka M.J., *Chemia Analityczna* 2008, **53**, 83.

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

## **HERBICYDOWE BISAMONIOWE CIECZE JONOWE**

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

### **WSTĘP TEORETYCZNY**

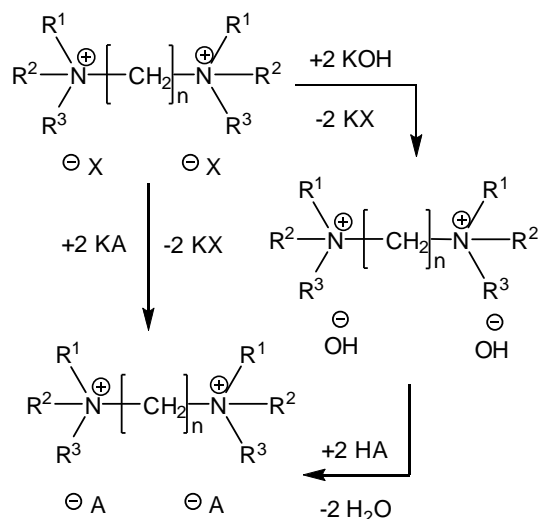
W ostatnich dekadach odnotowuje się wśród środowisk naukowych wzrost zainteresowania innowacyjną grupą związków, którą nazwano cieczami jonowymi. Ich fenomen związany jest z szeregiem unikatowych właściwości związanych z budową jonową, takich jak niska lotność, niepalność, niska temperatura topnienia oraz zdolność do rozpuszczania wielu substancji polarnych i niepolarnych. Są to związki projektowalne – za pomocą doboru odpowiedniej struktury chemicznej kationu i anionu można łatwo modyfikować parametry fizykochemiczne cieczy jonowej, co ma znaczny wpływ na wysoki potencjał aplikacyjny. Ciecze jonowe pierwotnie wykorzystywano jako innowacyjne media reakcji chemicznych. Pozwoliło to na wyeliminowanie w niektórych procesach wysoce lotnych, szkodliwych rozpuszczalników organicznych. Poszukiwania nowych cieczy jonowych do zastosowania w procesach przemysłowych przekładają się na intensyfikację prowadzonych badań w tej dziedzinie. [1, 2]

Liczne ciecze jonowe wykazują różne typy aktywności biologicznej – wśród nich można wyróżnić grupę soli, które ze względu na aktywny biologicznie anion oraz odpowiedni dobór kationu, wykazują wysoką aktywność herbicydową. Intensyfikacja prac badawczych w tym kierunku związana była z nabyciem odporności przez chwasty na dotychczas stosowane środki ochrony roślin. Dodatkowo udowodniono, że połączenie jonowe aktywnego powierzchniowo kationu z anionem posiadającym aktywność herbicydową umożliwia syntezę związku o porównywalnej lub lepszej zdolności do niszczenia chwastów niż preparaty dostępne w handlu, nawet przy zastosowaniu obniżonej dawki cieczy jonowej. [3]

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]

## OTRZYMANE WYNIKI

Herbicydowe bisamoniowe cieczy jonowe z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym uzyskano w reakcji jedno lub dwuetapowej. Schemat przeprowadzonych reakcji zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1 Synteza herbicydowych bisamoniowych cieczy jonowych

W tabeli 1 zestawiono otrzymane cieczy jonowe. Wydajność przeprowadzonych syntez była wysoka i zawierała się w przedziale od 93 do 97 %.

Tabela 1. Syntezowane cieczy jonowe

ILs	Nazwa	Wydajność [%]
1	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) butano-1,4-bis(etanolodimetyloamoniowy)	93
2	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) heksano-1,6-bis(etanolodimetyloamoniowy)	94
3	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) oktano-1,8-bis(etanolodimetyloamoniowy)	95
4	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) dekano-1,10-bis(etanolodimetyloamoniowy)	95
5	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) butano-1,4-bis(etanolodietylenoamoniowy)	97
6	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) heksano-1,6-bis(etanolodietylenoamoniowy)	94
7	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) oktano-1,8-bis(etanolodietylenoamoniowy)	93
8	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) dekano-1,10-bis(etanolodietylenoamoniowy)	95
9	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) butano-1,4-bis(dietanolometylenoamoniowy)	94
10	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) heksano-1,6-bis(dietanolometylenoamoniowy)	95
11	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) oktano-1,8-bis(dietanolometylenoamoniowy)	97
12	Di(2,4-dichlorofenoksyoctan) dekano-1,10-bis(dietanolometylenoamoniowy)	95

Strukturę związków potwierdzono m.in. za pomocą protonowego i magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej. Kolejną częścią pracy było zbadanie takich właściwości fizykochemicznych jak rozpuszczalność oraz współczynnik podziału oktanol–woda.

W celu określenia potencjału aplikacyjnego przebadano aktywność herbicydową nowo otrzymanych związków na chwastach komosy białej oraz chabra bławatka.

## WNIOSKI

1. Reakcja wymiany anionu nieorganicznego na anion herbicydowy w di(bromkach) alkanokilo-1,X-bis(hydroksyalkilowych) przebiegała z wydajnością przekraczającą 92%. Wszystkie otrzymane sole bisamoniowe posiadały temperaturę topnienia poniżej 100°C, dlatego można je zaliczyć do cieczy jonowych.
2. Otrzymane ciecze jonowe posiadają w swojej strukturze anion pochodzący od fenoksykwasu, który wykazuje aktywność chwastobójczą. Można je zatem zaliczyć do III generacji cieczy jonowych.
3. Otrzymane ciecze jonowe dobrze rozpuszczały się w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak metanol, woda czy DMSO, natomiast były średnio rozpuszczalne w propan-2-olu i nierozpuszczalne w chloroformie, heksanie, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu oraz toluenie.
4. Uzyskane wyniki współczynnika podziału oktanol – woda potwierdzają hydrofilowy charakter otrzymanych cieczy jonowych.
5. Syntezowane (2,4-chlorofenoksy)octany wykazały aktywność herbicydową. Cechują się większą lub porównywalną skutecznością wobec przebadanych chwastów w stosunku do preparatów dostępnych na rynku.

## LITERATURA

- [1] Wasserscheid A.P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. 2, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [2] McCrary P.D., Rogers R.D. *Chem. Commun.* 48 (2013), 6011.
- [3] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. *Tetrahedron* 67 (2011), 4838.
- [4] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. *RSC Adv.* 5 (2015), 15487.
- [5] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. *Chemik* 70 (2016), 471.

Joanna KLEBEKO, Paula OSSOWICZ

## REAKCJE WIELOSKŁADNIKOWE MCR W ŚRODOWISKU AMINOKWASOWYCH CIECZY JONOWYCH

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

Reakcje wieloskładnikowe MCR (ang. *Multicomponent Reactions* – MCR) stanowią efektywną metodę otrzymywania związków organicznych o złożonej budowie. Zakładają one możliwość prowadzenia syntezy w jednym układzie (ang. *One-Pot Reaction* – OPR) z udziałem trzech lub większej ilości substratów, zaś otrzymany produkt zawiera wszystkie lub prawie wszystkie atomy pochodzące od użytych substratów [1].

W porównaniu do tradycyjnych „dwuskładnikowych” reakcji, znaczącą zaletą metody MCR jest jej wysoka selektywność, wydajność oraz możliwość prowadzenia syntezy w warunkach bardziej przyjaznych dla środowiska. Reakcje MCR zakładają brak konieczności izolowania produktów pośrednich, jednocześnie w czasie syntezy nie powstają prawie żadne produkty uboczne, co ogranicza konieczność użycia dodatkowych rozpuszczalników w celu wydzielenia pożądanego związku [1, 2].

Reakcje wieloskładnikowe pełnią ważną rolę w syntezie organicznej, m. in. znajdują zastosowanie w otrzymywaniu złożonych związków naturalnych, substancji biologicznie aktywnych oraz leków. Z tego powodu poszukuje się efektywnych katalizatorów usprawniających proces, jak również pozwalających na wyeliminowanie takich problemów jak zanieczyszczenia produktu, składowanie odpadów, a które jednocześnie będą przyjazne dla środowiska [2, 3].

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, ciecze jonowe znajdują zastosowanie jako media reakcyjne, w tym również w reakcjach MCR. Mogą pełnić rolę alternatywnych rozpuszczalników i/lub katalizatorów łatwych do usunięcia z mieszaniny poreakcyjnej. Reakcje prowadzone w środowisku cieczy jonowych generują ponadto zdecydowanie mniejsze ilości odpadów [3].

Ważny surowiec do syntezy funkcjonalnych i łatwych w modyfikacji cieczy jonowych stanowią aminokwasy. Otrzymane z nich ciecze jonowe (AAILs - *Amino Acid Ionic Liquids*) charakteryzują się biodegradowalnością i aktywnością biologiczną. Właściwości fizykochemiczne AAILs są silnie uzależnione od budowy aminokwasów, które wchodzi w ich skład [4–6].

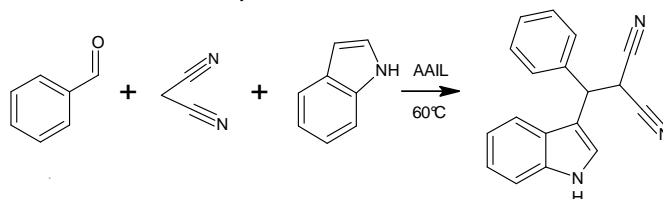
Aminokwasowe ciecze jonowe znalazły zastosowanie w reakcjach wieloskładnikowych. Znane jest ich użycie w trójskładnikowej asymetrycznej reakcji Mannicha (prolinian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy) czy w reakcji Biginelliego (siarczan(VI) proliny, heksafluorofosforan alaniny, azotan(V) treoniny). Sole tetrabutylamoniumowe: glicyny, alaniny, histydyny, seryny, wa-



liny i proliny zostały użyte w reakcji otrzymywania [1*H*-indol-3-ylo(fenyl)metylo]malononitrylu [7, 8].

Doniesienia literaturowe stanowiły przesłankę do badań nad zastosowaniem aminokwasowych cieczy jonowych w reakcji wieloskładnikowej pomiędzy malononitrylem, aldehydem benzoesowym i indolem.

Zaprezentowano wyniki prowadzenia reakcji wieloskładnikowych MCR otrzymywania [1*H*-indol-3-ylo(fenyl)metylo]malononitrylu prowadzonych w obecności aminokwasowych cieczy jonowych (schemat 1). Badania obejmowały związki zawierające anion pochodzenia aminokwasowego (L-leucynian, L-izoleucynian, L-prolinian, L-tryptofanian oraz L-glutaminian) i kation 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy (choliny) lub tributylometyloamoniowy. Wszystkie reakcje zostały przeprowadzone w temperaturze 60°C.



Schemat 1. Reakcja MCR otrzymywania [1*H*-indol-3-ylo(fenyl)metylo]malononitrylu prowadzona w obecności AAILs

Przedstawiono wpływ środowiska, czasu prowadzenia reakcji oraz budowy aminokwasowej cieczy jonowej na wydajność, otrzymywania 3-podstawionej pochodnej indolu.

Na podstawie analizy spektroskopowej magnetycznego rezonansu jądrowego, stanowiącej metodę identyfikacji otrzymywanego produktu stwierdzono, iż w badanych reakcjach, oprócz powstawania [1*H*-indol-3-ylo(fenyl)metylo]malononitrylu, zachodziło również tworzenie się dwóch związków: benzyldenomalononitrylu oraz 3,3'-(fenylometyleno)bis(1*H*-indolu).

W wyniku reakcji przy użyciu L-leucynianu choliny [Chol][Leu], niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika (woda i etanol), produkt uzyskano z bardzo niskimi wydajnościami (tabela 1 – reakcje 2 i 3). Wykazano ponadto, że reakcją uprzywilejowaną była reakcja tworzenia benzyldenomalononitrylu.

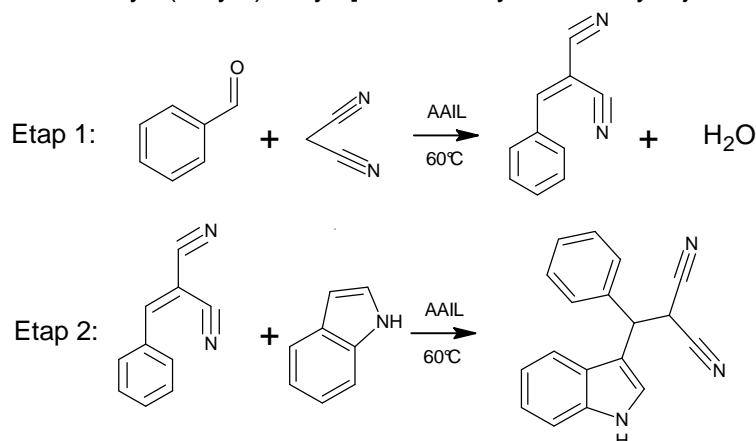
W celu określenia wpływu czasu prowadzenia reakcji na wydajność tworzenia się pożądanego produktu, reakcję prowadzono przez 1 h oraz 24 h w obecności cieczy jonowej na bazie L-izoleucyny zawierającej kation cholinowy [Chol][Ile] (tabela 1 – reakcje 4 i 5). Obie reakcje przeprowadzono w środowisku wodnym. W przypadku wydłużenia czasu prowadzenia reakcji stwierdzono prawie 2-krotny wzrost ilości powstającego [1*H*-indol-3-ylo(fenyl)metylo]malononitrylu.

Wykazano ponadto, że duży wpływ na powstawanie pożądanego produktu ma zasadowość aminokwasowej cieczy jonowej. Dla przykładu zdecydowanie lepszą wydajność uzyskano stosując L-glutaminian dicholiny [Chol]<sub>2</sub>[Glu] w porównaniu do: L-glutaminianu choliny [Chol][Glu] (tabela 1 – reakcje 6 i 7). Jednakże w obu przypadkach, na podstawie analizy spektroskopowej mieszanin poreakcyjnych stwierdzono, iż głównie powstającym związkiem był benzyldenomalononitryl.

Tabela 1. Zestawienie wydajności otrzymywania [1*H*-indol-3-yl(fenyl)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 <sub>2</sub> O	1	<1
4	[Chol][Ile]	H <sub>2</sub> O	1	8
5	[Chol][Ile]	H <sub>2</sub> O	24	14
6	[Chol][Glu]	H <sub>2</sub> O	1	2
7	[Chol] <sub>2</sub> [Glu]	H <sub>2</sub> O	1	12
8	[Chol][Pro]	H <sub>2</sub> O	1	15
9	[tBMA][Leu]	H <sub>2</sub> O	1	25
10	[Chol][Trp]	H <sub>2</sub> O	1	5
11	–	H <sub>2</sub> O	1	12
12	[Chol][Leu] (reakcja 2-etapowa)	H <sub>2</sub> O	1	31

Przeprowadzono również 2-etapową reakcję syntezy 1*H*-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitrylu (schemat 2). W pierwszym etapie poddano malononitryl i aldehyd benzoowy kondensacji Knoevenagla z utworzeniem beznzyldenomalononitrylu. Następnie produkt wydzielono i podano reakcji addycji indolu (reakcja addycji Michaela). Oba etapy zostały przeprowadzone przy użyciu L-leucynianu choliny [Chol][Leu] w środowisku wodnym. Otrzymano produkt - 1*H*-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitryl z 31% wydajnością.

Schemat 2. Otrzymywanie [1*H*-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitrylu w reakcji dwuetapowej

W wyniku reakcji prowadzonej dwuetapowo możliwe było uzyskanie [1*H*-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitrylu z największą wydajnością. Ponadto możliwe było wykluczenie powstawania produktów ubocznych.

Najwyższą selektywność (0,52) reakcji w kierunku pożądanego produktu uzyskano stosując L-leucynian tributylometyloamoniowy, przy wydajności 25%.

## LITERATURA

- [1] Filho J., Lemos B., Souza A. Multicomponent Mannic reactions: General aspects, methodologies and applications, *Tetrahedron* 73 (2017) 6977–7004.
- [2] Melo L., Silva W. Ionic Liquid in Multicomponent Reactions: A Brief Review, *Current Green Chemistry* 2 (2016) 120–132.

- 
- [3] Isambert N., Duque M., Plaquevent J. Multicomponent reactions and ionic liquids: a perfect synergy for eco-compatible heterocyclic synthesis, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011), 1347–1357.
- [4] 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), 19396–19402.
- [5] Ohno H., Fukumoto K. Amino acid ionic liquids, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007), 1122–1129.
- [6] 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) 304–307.
- [7] 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*, redakcją: Mohammad A., Inamuddin (2012), rozdz. 12, s. 289–334.
- [8] 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.

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

## PROCES AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA MIESZANINĄ AMONIAKALNO-WODOROWĄ

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

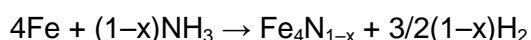
### ZASTOSOWANIE AZOTKÓW ŻELAZA

Rosnące zapotrzebowanie na materiały nieścieralne, wysoce odporną stal maszynową i narzędziową zwiększa możliwości wykorzystania cienkich warstw azotkowych. Ich zastosowanie znacząco wpływa na poprawę parametrów stopu, zwłaszcza odporności na ścieranie, twardości oraz odporności na korozję. Mikro i nanowarstwy wzbogacają powierzchnię wyrobu, jednak nie zmieniają specyficznych właściwości wnętrza przedmiotu, pozwalając na jego założone wykorzystanie [1]. Co więcej, właściwości magnetyczne azotków żelaza oraz ich niewielka reaktywność umieszczają te materiały w spektrum zainteresowania medycyny, gdzie mogą zostać potencjalnie wykorzystane w onkologii do leczenia celowanego lub niszczenia nowotworów na drodze termicznej [2].

### METODY AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Żelazo można azotować wieloma metodami. Najbardziej znanymi są [1]: azotowanie w proszkach, azotowanie gazowe, azotowanie plazmowe, azotowanie w złożach fluidalnych.

W pracy zbadano proces azotowania nanokryystalicznego żelaza pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaniną amoniakalno – wodorową, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Zawartość amoniaku i wodoru w mieszaninie azotującej można ustalić na dowolnym poziomie. Skład mieszaniny azotującej wyraża się jako potencjał azotowy, który definiuje się jako:

$$r_N := \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^2}$$

gdzie:  $r_N$  – potencjał azotowy wyrażony w  $\text{Pa}^{-0,5}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$  – ciśnienie cząstkowe amoniaku,  $P_{\text{H}_2}$  – ciśnienie cząstkowe wodoru.

W oparciu o wygenerowaną numerycznie próbkę badawczą reprezentującą próbkę materiału nanokrystalicznego przeprowadzono symulację zmiany średniej wielkości nanokrystalitów żelaza w czasie azotowania mieszaniną amoniakalno – wodorową. Generowana próba cechowała się, podobnie jak rzeczywista populacja, rozkładem logarymiczno – normalnym. Wyniki przeprowadzonych symulacji znacznie różniły się w zależności od zastosowanego modelu reakcji w układzie ciało stałe – gaz [4,5,6]. Do dalszych badań wybrano model reakcji w obszarze adsorpcyjnym, gdy nanokrystality reagują w kolejności zgodnej z malejącą wielkością średnic [7].

## WPLYW POTENCJAŁU AZOTOWEGO I TEMPERATURY NA PRODUKTY AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Możliwe jest otrzymanie różnych faz azotkowych w zależności od stopnia nasycenia żelaza azotem, który jest ściśle zależny od potencjału azotowego użytej mieszaniny azotującej [7, 8].  $\alpha$ -Fe to międzywęzłowy roztwór azotu w żelazie nieprzekraczający 0,4 %at, który otrzymuje się przy niskich potencjałach azotowych. Fazy  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N oraz  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N udaje się wytworzyć przy podwyższonej zawartości amoniaku w mieszaninie azotującej. Dla temperatur 400°C, 450°C i 500°C wyliczono potencjały azotu we w stanie równowagi każdej z faz:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N oraz  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N z mieszaniną azotującą i na tej podstawie wykreślono izotermie absorpcji azotu wybranych faz azotków żelaza. Pokazano, iż dla wszystkich testowanych temperatur stopień zaazotowania rośnie wraz ze zwiększającym się potencjałem azotowym, jednak tylko dla faz  $\alpha$ -Fe oraz  $\epsilon$ -Fe<sub>3-2</sub>N wyższy poziom zaazotowania jest osiągnięty przy wyższej temperaturze dla tego samego potencjału azotowego. Dla fazy  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N wykazano tendencję odwrotną.

## LITERATURA

- [1] Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D. Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, *Open Access Library* 5 (2011) 62–67.
- [2] Corchero J., Villaverde A. Biomedical applications of distally controlled magnetic nanoparticles, *Trends in Biotechnology* (2009) 468–476
- [3] Park J.Y., Levenspiel O. The Cracking Core Model for the Reaction of Solid Particles, *Chemical Engineering Science* 30 (1975) 1207–1214.
- [4] Arabczyk W., Wróbel R. Utilisation of XRD for Determination of the Size Distribution of nanocrystalline Iron Materials, *Solid State Phenomena* (2003) 235–238.
- [5] Arabczyk W., Wróbel R. Study of Kinetics of Nitriding of Nanocrystalline Iron using TG and XRD Methods, *Solid State Phenomena* 94 (2003) 185–188.
- [6] Moszyński D., Moszyńska I., Arabczyk W. The transformation of  $\alpha$ -Fe into  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N in nanocrystalline Fe–N system: Influence of Gibbs–Thomson effect, *Applied Physics Letters* 103, nr 253108, (2013).
- [7] Pelka R., Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe<sub>x</sub>O, Fe<sub>x</sub>N; Praca doktorska, Szczecin: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, (2009).

*Anna KOZA, Konrad WITKIEWICZ*

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

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

Adsorpcja jest jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych, polegającym na wysyceniu powierzchni adsorbentu cząsteczkami adsorbentu do momentu przebiecia złoża. Zastosowanie adsorpcji do oczyszczania strumieni gazowych zanieczyszczonych lotnymi związkami organicznymi VOCs (ang. Volatile Organic Compound) wymaga przeprowadzenia, w sposób cykliczny, procesu regeneracji adsorbentu [1]. Zachodzi wówczas desorpcja składnika, która może być prowadzona przez podwyższenie temperatury złoża, obniżanie ciśnienia w kolumnie adsorpcyjnej, zmianę składu fazy gazowej, przemywanie złoża gazem obojętnym lub przegrzaną parą wodną oraz poprzez wypieranie zaadsorbowanego składnika przez doprowadzony do układu składnik lepiej się adsorbujący [2].

Alternatywną metodą dostarczania energii cieplnej do regenerowanego złoża 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. Proces mikrofalowej regeneracji przebiega intensywnie, a stężenie składnika w strumieniu gazu przemywającego osiąga wysokie wartości [3]. Wadą ogrzewania mikrofalowego jest względnie mała głębokość penetracji fali w cząsteczkach polarnych oraz nierównomierne nagrzewanie złoża [4]. Przy zbyt intensywnym przebiegu procesu może dochodzić do gwałtownego wzrostu ciśnienia w porach adsorbentu powodując nieodwracalne uszkodzenie materiału [5].

Energia promieniowania mikrofalowego może być rozpraszana w materiałach w wyniku mechanizmu rotacji dipolowej lub przewodnictwa jonowego (w roztworach). Wspomaganie regeneracji adsorbentów ogrzewaniem mikrofalowym polega głównie na wykorzystaniu zdolności adsorbentu lub adsorbentu do pochłaniania energii promieniowania oraz jej dyssypacji w energię ciepłą. Na efektywność ogrzewania mikrofalowego wpływają takie parametry materiału jak dipolowy czas relaksacji, wartość stałej dielektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych i głębokość penetracji fali [4].

Aby określić wydajność wewnętrznego źródła ciepła w materiale ogrzewanym mikrofalami należy wyznaczyć zależność między nastawą prądu magnetronu a wartością natężenia pola elektrycznego fali elektromagnetycznej. Propagacja mikrofal w złożu adsorbentu jest uzależniona od sposobu doprowadzenia jej energii do kolumny adsorpcyjnej (aplikatora mikrofalowego). Energię mikrofalową dostarcza się do aplikatora bezpośrednio za pomocą linii współosiowej giętkiej lub sztywnej oraz falowodu prostokątnego lub kołowego. Można

również pośrednio wypromieniować energię fali w aplikatorze poprzez zastosowanie pętli magnetycznej, anteny prostej, helikalnej, tubowej lub szczelinowej.

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

W pracy przedstawiono przegląd najczęściej spotykanych w literaturze przedmiotu rozwiązań konstrukcyjnych aplikatorów pełniących rolę kolumny adsorpcyjnej w procesie mikrofalowej regeneracji nieruchomego złoża adsorbentu ziarnistego.

Opisano stosowane w skali laboratoryjnej aplikatory falowodowe i wnękowe, w których zazwyczaj bada się regenerację niewielkiej próbki adsorbentu umieszczonego w szklanej kolumnie [6, 7, 8]. W najprostszej konfiguracji układ taki uniemożliwia przeprowadzenie cyklicznego procesu adsorpcji i desorpcji [6, 7]. W aplikatorze falowodowym kolumna wprowadzona jest prostopadle przez ścianki falowodu w pozycji, w której mikrofała osiąga maksimum natężenia pola elektrycznego. Natomiast w aplikatorze wnękowym kolumna ze złożem adsorbentu znajduje się wewnątrz aparatu, gdzie zachodzi wielokrotne odbicie i rozproszenie energii fali elektromagnetycznej propagującej się w trybie wielomodowym.

W typowej cylindrycznej kolumnie adsorpcyjnej można zastosować antenę mikrofalową do bezpośredniej emisji energii pola elektromagnetycznego w złożu regenerowanego adsorbentu. Konstrukcję z osiowo umieszczoną anteną zaproponowano do adsorpcyjnego osuszania strumieni gazowych w układzie dwóch kolumn wypełnionych adsorbentem zeolitym [9]. Proces prowadzony jest cyklicznie – podczas gdy w jednej kolumnie zachodzi adsorpcja wilgoci, w drugiej kolumnie złożo adsorbentu jest regenerowane przy zastosowaniu energii mikrofal. Hashisho i in. badali regenerację tkaniny węglowej ACF (ang. Activated Carbon Fiber) nawiniętej na antenę mikrofalową w procesie desorpcji VOCs oraz związków powodujących skażenie powietrza HAPs (ang. Hazardous Air Pollutants). Adsorbent nie wypełniał, w kierunku promieniowym, całkowicie przestrzeni między anteną a ścianką kolumny, a inertyny gaz przemywający doprowadzany był w osi złoża na całej długości emitera.

Cha i Carlisle [10] zaprojektowali układ oczyszczania strumieni gazowych i katalitycznego utleniania zdesorbowanych VOCs z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego. Zarówno w kolumnie adsorpcyjnej jak i w reaktorze zastosowano helikalną antenę mikrofalową owiniętą wokół kwarcowej rury. Aparaturę testowano w bazie sił powietrznych McClellan (USA) do oczyszczania gazów odlotowych z instalacji wentylacyjnej pomieszczeń lakierniczych. Stwierdzono, że efektywność regeneracji mikrofalowej była znacznie większa w porównaniu z desorpcją prowadzoną w sposób konwencjonalny, a energia mikrofal przywracała pierwotną pojemność adsorpcyjną złoża w kolejnych cyklach procesu.

Niewielka głębokość wnikania fali w adsorbentach węglowych ogranicza możliwość powiększania skali aparatu. Poszukuje się rozwiązań konstrukcyjnych aplikatorów mikrofalowych z emiterami zapewniającymi propagację fali elektromagnetycznej przez jak największą powierzchnię boczną złoża adsorbentu. W tym celu stosuje się zespoły falowodów szczelinowych, rozmieszczonych wokół zewnętrznych ścian kolumny adsorpcyjnej o przekroju

wielokąta [11]. Możliwe jest również umieszczenie emiterów w osi aparatu, w którym złożę usypane jest w przestrzeni międzyrurowej kolumny. W takiej konfiguracji rura wewnętrzna kolumny adsorpcyjnej wykonana jest z materiału przezroczystego dla mikrofal i podobnie jak rura zewnętrzna – ma przekrój kołowy [12].

Pomimo dużej intensywności nagrzewania dielektryków w polu elektromagnetycznym technika ogrzewania mikrofalowego nie znalazła szerokiego zastosowania w przemyśle. Użycie fali, o mniejszej niż typowa, częstotliwości (na przykład 915 MHz) zwiększyłoby głębokość penetracji fali w materiale i pozwoliłoby na powiększenie skali aparatu. Nietypowe właściwości mikrofal, a zwłaszcza ich zdolność do oddziaływania na materię na poziomie molekularnym mogą zostać efektywnie wykorzystane zarówno w procesie desorpcji jak i katalitycznego utleniania związków HAPs.

## LITERATURA

- [1] Sarbak Z. *Adsorpcja i adsorbenty: teoria i zastosowanie*. Wydawnictwo Naukowe UAM. Poznań 2000.
- [2] Ambrożek B. *Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu*. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego. Szczecin 2010.
- [3] Witkiewicz K. *Analiza teoretyczno-doświadczalna ogrzewania mikrofalowego w wybranych procesach suszarniczych i adsorpcyjnych*. BEL Studio Sp. z o.o. Warszawa-Szczecin 2018.
- [4] Kaźmierczak-Rażna J., Nowicki P., Pietrzak R. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w preparatyce adsorbentów węglowych. *Inżynieria i Ochrona Środowisk*. 19 (2016) 241–253.
- [5] Araszkiewicz M., Koziol A., Łupińska A., Łupiński M. Temperature distribution in a single sphere dried with microwaves and hot air. *Drying Technology* 24 (2006) 1381–1386.
- [6] 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* 57 (2016) 28496–28511.
- [7] 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* 57 (2016) 18981–18991.
- [8] 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. *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science* (2007) 370–373.
- [9] Botich L.A., *patent amerykański*, US5429665, Lipiec 4, 1995.
- [10] Cha Ch.Y., Carlisle Ch.T. Microwave process for removal and destruction of volatile organic compounds. *Environmental Progress* 20 (2001) 145–150.
- [11] 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 (2001) 3–16.
- [12] Witkiewicz K., Nastaj J. *patent polski*, P412401, Maj 21, 2015.



Magdalena MACIEJKOWICZ

## NOWE NANOKRYSTALICZNE MATERIAŁY SZELITOWE DOMIESZKOWANE JONAMI Nd<sup>3+</sup>

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Wolframian(VI) ołowiu(II) (PbWO<sub>4</sub>) posiada bardzo interesujące własności, do których zaliczyć należy wysoką gęstość oraz dużą odporność na uszkodzenia związane z działaniem promieniowania jonizującego. Z tych powodów uważany jest on za bardzo dobry materiał scyntylacyjny. Monokryształ PbWO<sub>4</sub> stanowi kalorymetr elektromagnetyczny w pracującym w CERN-ie pod Genewą Wielkim Zderzaczu Hadronów (ang. Large Hadron Collider, LHC). Kryształy PbWO<sub>4</sub> są również doskonałą matrycą dla wielu jonów metali.

Spośród wielu metod otrzymywania nowych materiałów coraz częściej stosowane są takie, które umożliwiają otrzymanie ceramików o mniejszym rozmiarze ziaren. Uzyskane w ten sposób nanomateriały charakteryzują się dużo lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz fizyko-chemicznymi w porównaniu z mikrokrystalicznymi proszkami, otrzymywanymi np. metodą reakcji w fazie stałej.

Celem niniejszej pracy była synteza nowych nanomateriałów, opartych na wolframianie(VI) ołowiu(II), który domieszkowano jonami Nd<sup>3+</sup>. W tym celu wykorzystano tzw. metodę spalania (ang. *combustion method*). W syntezie zastosowano następujące prekursory: bezwodny azotan(V) ołowiu(II) (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, prekursor Pb), tlenek neodymu(III) (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prekursor Nd), wolframian(VI) amonu ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>42</sub>·3.4485H<sub>2</sub>O, prekursor W). Ponadto wykorzystywano hydrat kwasu cytrynowego (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O), który pełnił rolę utleniacza. Prekursory Pb i Nd roztwarzano w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V). Roztwór zawierający jony Pb<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> oraz rozpuszczony kwas cytrynowy zobojętniano za pomocą wodnego roztworu amoniaku do pH~5. W oddzielnej zlewce przygotowywano wodny roztwór zawierający prekursor W. Następnie, tak przygotowane roztwory połączono i całość była ogrzewana do momentu całkowitego odparowania wody. W kolejnym kroku, próbki ogrzewano bardzo wolno do temperatury ok. 300°C. Podczas ogrzewania zachodziła silnie egzotermiczna reakcja, której towarzyszyło wydzielanie się dużej ilości gazów. W końcowym etapie próbki wypalano w piecu oporowym przez dwie godziny w temperaturze 900°C. Otrzymane w ten sposób nanomateriały poddano analizie metodami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), różnicowej analizie termicznej połączonej z termogravimetrią (DTA-TG), spektroskopii IR i UV-vis, oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Dodatkowo przeprowadzono pomiary gęstości metodą piknometryczną.

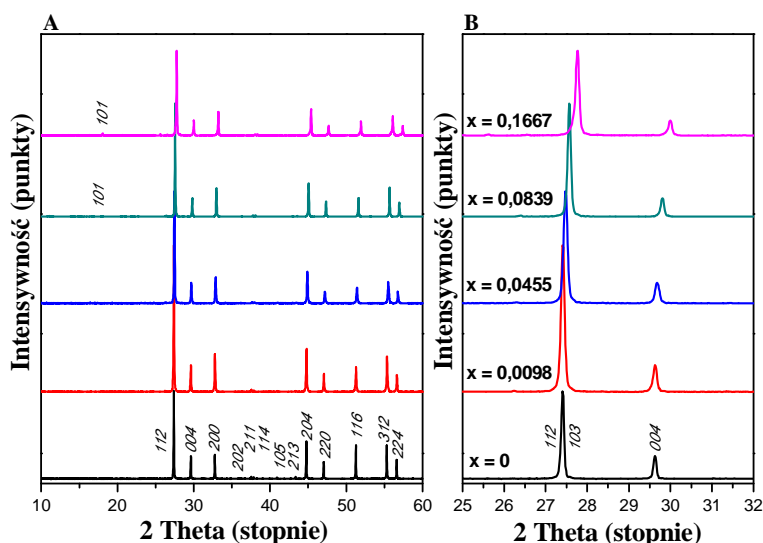
W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nanokrystaliczne próbki pustowęzłowego substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonej rozpuszczalności jonów Nd<sup>3+</sup> w strukturze matrycy, czyli PbWO<sub>4</sub>. Roztworowi temu przypisano wzór: Pb<sub>1-3x</sub> Nd<sub>2x</sub>WO<sub>4</sub>, gdzie  $x$  oznacza

wakancje w sieci kationowej, a  $x = 0,0098; 0,0455; 0,0839$  oraz  $0,1667$ . Analogiczne mikroceramiczne roztwory metodą reakcji przebiegającej w fazie stałej otrzymano we wcześniejszych badaniach [1–5].

Obliczono parametry komórki elementarnej każdego z otrzymanych roztworów i na tej podstawie wykazano, że otrzymane fazy krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazują strukturę typu szelitu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w strukturze  $\text{PbWO}_4$  deformacji ulega tetragonalny kształt komórki elementarnej w porównaniu do kształtu czystej matrycy (tabela 1, rys. 1).

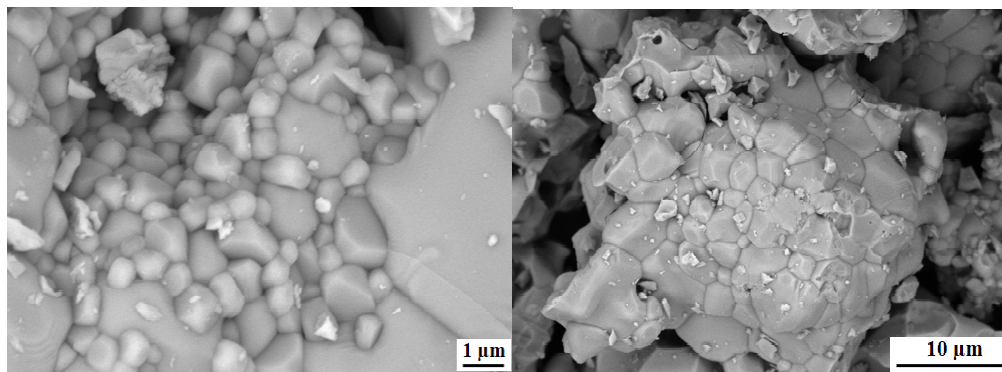
Tab. 1. Obliczone parametry komórki elementarnej wybranych próbek roztworu stałego  $\text{Pb}_{1-3x} \text{Nd}_{2x} \text{WO}_4$ , a także wartość przerwy energetycznej  $E_g$

Wzór roztworu stałego $\text{Pb}_{1-3x} \text{Nd}_{2x} \text{WO}_4$ oraz wartość $x$	Parametry komórki elementarnej [nm]		$E_g$ [eV]
	a	c	
$\text{Pb}_{0,9706} \text{Nd}_{0,0196} \text{WO}_4$ $x = 0,0098$	0,54626	1,20570	3,56
$\text{Pb}_{0,8635} \text{Nd}_{0,0910} \text{WO}_4$ $x = 0,0455$	0,54501	1,20319	3,46
$\text{Pb}_{0,7483} \text{Nd}_{0,1678} \text{WO}_4$ $x = 0,0839$	0,54336	1,19845	3,74
$\text{Pb}_{0,4999} \text{Nd}_{0,3334} \text{WO}_4$ $x = 0,1667$	0,53945	1,19117	3,70



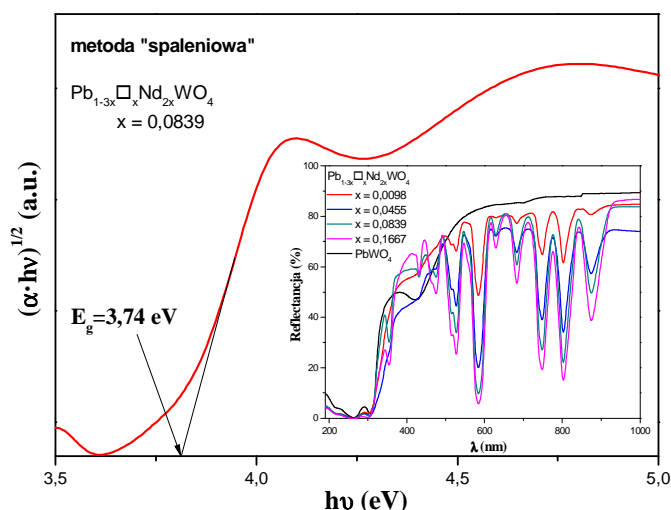
Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe  $\text{PbWO}_4$  oraz próbek roztworu  $\text{Pb}_{1-3x} \text{Nd}_{2x} \text{WO}_4$  ( $x = 0,0098; x = 0,0455; x = 0,0839; x = 0,1667$ ) otrzymane metodą spalania w zakresie  $2\theta$   $10\text{--}60^\circ$  (A) oraz dyfraktogramy proszkowe w/w próbek w przedziale  $2\theta$   $25\text{--}32^\circ$  (B)

Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazano, że ziarna próbek otrzymanego roztworu są owalnego lub kulistego kształtu. Ich rozmiar jest bardzo zróżnicowany i waha się w granicach od kilkunastu nm do  $2 \mu\text{m}$  (rys. 2). Bez względu na koncentrację jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w matrycy ziarna ulegają silnej aglomeracji tworząc większe skupiska o rozmiarach kilkadziesiąt  $\mu\text{m}$ .



Rys. 2. Zdjęcia skaningowe próbki roztworu  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{WO}_4$  ( $x = 0,0455$ )

Stwierdzono, że otrzymane nowe nanomateriały są izolatorami o skośnej przerwie energetycznej ( $E_g$ ) znacznie większej niż 3 eV (rys.3). Jej wartość zależy od koncentracji jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w sieci krystalicznej matrycy i zmienia się nieliniowo wraz ze zmianą wartości parametru  $x$ .



Rys. 3. Zależność  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$  w funkcji energii fotonu  $hv$  oraz wyznaczona wartość skośnej przerwy energetycznej próbki roztworu  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Nd}_{2x}\text{WO}_4$  ( $x = 0,0839$ ). Zależność refleksyjności w funkcji długości fali  $\lambda$  dla  $\text{PbWO}_4$  oraz otrzymanych próbek roztworu (wstawka)

## PODZIĘKOWANIA

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

## LITERATURA

- [1] Piątkowska M., Fuks H., Tomaszewicz E., Kochmańska A.E. New vacancied and  $\text{Gd}^{3+}$ -doped lead molybdatotungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method. *Ceram Int.* 43 (2017) 7839–7850.

- 
- [2] Pawlikowska M., Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis and thermal stability of rare earths molybdates and tungstates with fluorite and scheelite-type structure. *J. Therm. Anal. Cal.* 130 (2017) 69–76.
- [3] Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis, structure and thermal stability of new scheelite type  $Pb_{1-3x} Pr_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  ceramic materials. *J. Therm. Anal. Cal.* 126 (2016) 111–119.
- [4] Piątkowska M., Tomaszewicz E. Solid-state synthesis, thermal stability and optical properties of new scheelite-type  $Pb_{1-3x} Pr_{2x}WO_4$  ceramics where  $x$  denotes cationic vacancies. *Mat. Lett.* 182 (2016) 332–335.
- [5] Tomaszewicz E., Dąbrowska G., Filipek E., Fuks H., Typek J. New scheelite-type  $Cd_{1-3x} Gd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  ceramics – their structure, thermal and magnetic properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1511–1522.

*Adam MAĆKOWIAK, Daria CZURYSZKIEWICZ*

## **CIECZE JONOWE Z KATIONEM ACETYLOCHOLINY I ANIONEM HERBICYDOWYM**

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

Jedną z głównych przyczyn obniżenia plonów uzyskiwanych z upraw rolnych jest obecność chwastów na polach uprawnych. Konkurują one o wodę, sole mineralne oraz o dostępność do światła z roślinami uprawnymi, uniemożliwiając im prawidłowy rozwój. Fizyczne metody walki z zachwaszczeniem charakteryzują się dużą pracochłonnością i niską efektywnością, dlatego synteza pierwszych chemicznych środków chwastobójczych w latach 40. XX wieku okazała się przełomem w ochronie roślin. Z czasem zaobserwowano również szkodliwy wpływ herbicydów na środowisko. Długi okres zalegania w glebie, a także możliwość przedostawania się do wód powierzchniowych i gruntowych stanowią główny powód poszukiwań bezpieczniejszych środków herbicydowych [1, 2].

Na początku XXI wieku narodziła się koncepcja herbicydowych cieczy jonowych [3]. Związki otrzymane z połączenia czwartorzędowego kationu amoniowego z herbicydowym anionem mogą wykazywać znacznie większą skuteczność w walce z chwastami niż substancje obecnie stosowane na rynku. Warto także dodać, że ciecze jonowe charakteryzują się bardzo niską prężnością par, są to zatem związki bezpieczniejsze, niezdolne do przemieszczania się z wiatrem na sąsiednie uprawy bądź tereny niezagospodarowane. Przyłączenie organicznego kationu do herbicydowego anionu może dodatkowo powodować zmniejszenie toksyczności anionu wobec środowiska naturalnego [4].

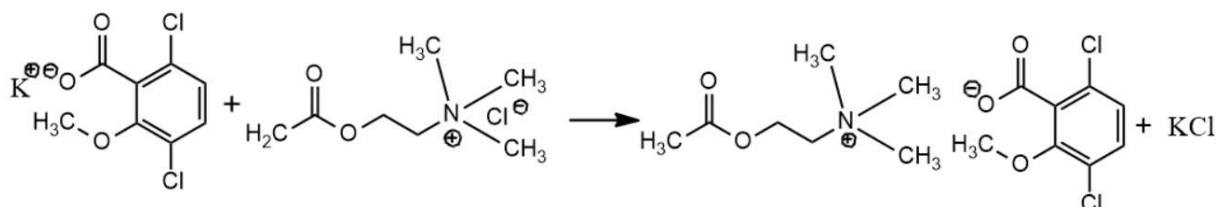
Związki pochodzenia naturalnego charakteryzujące się powszechną dostępnością, odnawialnością i biodegradowalnością są coraz częściej obieranym przedmiotem badań naukowców na całym świecie. Przykładem związku pochodzenia naturalnego jest acetylocholina. Występuje ona m.in. w organizmie człowieka oraz w młodych liściach niektórych roślin. Zaobserwowano między innymi, że acetylocholina stymuluje adhezję końcówek korzenia do powierzchni wilgotnych, wzmacnia przepuszczalność jonów przez korzeń, a także stymuluje kiełkowanie nasion [5, 6].

Acetylocholina w postaci soli chlorkowej jest białym ciałem stałym o temperaturze topnienia mieszczącej się w zakresie 146–150°C, rozpuszczalnym w wodzie. Ze względu na szereg atrakcyjnych właściwości, acetylocholina może być wykorzystana w syntezie cieczy jonowych.

Celem badań była synteza soli acetylocholin z wybranymi kwasami o działaniu chwastobójczym oraz określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono szereg reakcji zobojętnienia wybranych kwasów o aktywności herbicydowej: kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamba), kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propanowego

(2,4-DP), kwasu 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propanowego (MCP) oraz kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA). Następnie z użyciem powstałych soli i chlorku acetylocholiny przeprowadzono reakcję wymiany anionu chlorkowego na anion o działaniu herbicydowym. Przykład reakcji wymiany jonowej zamieszczono na rysunku 1.



Rys. 1. Reakcja wymiany jonowej acetylocholiny z solą potasową kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego (dikamba)

Otrzymano pięć soli acetylocholiny z wydajnościami przekraczającymi 88%. Wszystkie syntezowane związki należą do grupy cieczy jonowych. Trzy z nich wykazują ciekły stan skupienia w temperaturze pokojowej, a pozostałe dwa są ciałami stałymi o temperaturach topnienia nieprzekraczających 100°C.

Tabela 1. Zestawienie syntezowanych cieczy jonowych z kationem acetylocholiny

Symbol	Wzór strukturalny Produktu	X <sup>-</sup>	Wyd. reakcji [%]	Temp. topnienia [°C]
1		dikamba	97	–
2		2,4-D	88	62–66
3		2,4-DP	98	–
4		MCP	95	–
5		MCPA	99	90–93

W dalszej części badań potwierdzono struktury otrzymanych związków poprzez interpretację widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz określono właściwości fizykochemiczne otrzymanych soli acetylocholiny: test rozpuszczalności, gęstości, lepkości, współczynnika refrakcji oraz stabilności termicznej i przemian fazowych. Stwierdzono, że syntezowane ciecze jonowe nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych – heksanie i toluenie. Uniwersalnym rozpuszczalnikiem dla wszystkich otrzymanych związków jest natomiast metanol. Odnotowano także prostoliniowy spadek gęstości i współczynnika refrakcji względem wzrostu temperatury dla wybranych związków, co świadczy o braku lotnych zanieczyszczeń w otrzymanych substancjach.

W temperaturze 20°C wybrane ciecze charakteryzują się lepkością około 500 Pa·s, czyli są prawie 500 000 razy bardziej lepkie od wody. Sole acetylocholino wykazują szeroki zakres temperatur zeszklenia od –11 do 26°C. Rozkład otrzymanych związków rozpoczyna się w przedziale od 170 do 190°C, a rozkład 50% masy próbek mieści się w przedziale od 200 do 250°C.

## LITERATURA

- [1] Praczyk T., Pernak J. Herbicidal ionic liquids. *Przem. Chem.* 92 (2013) 1660–1662.
- [2] Praczyk T., Skrzypczak G. *Herbicydy*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. (2004) ISBN 83-09-01786-3.
- [3] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67 (2011) 4838–4844.
- [4] 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.
- [5] Tretyn A., Kendrick R.E. Acetylcholine in plants: Presence metabolism and mechanism of action. *Bot. Rev.* 57 (1991) 33–73.
- [6] Green B., Welch K., Panter K., Lee S. Plant toxins that affect nicotinic acetylcholine receptors: a review. *Chem. Res. Toxicol.* 26 (2013) 1129–1138.

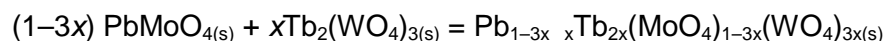
Anna Maria MARUSIĆ, Magdalena MACIEJKOWICZ, Elżbieta TOMASZEWICZ

## NOWE MOLIBDENIANO(VI)-WOLFRAMIANY(VI) OŁOWIU(II) I TERBU(III) OTRZYMANE METODĄ REAKCJI W FAZIE STAŁEJ ORAZ SPALANIA

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Materiały oparte na molibdenie lub wolframie są od lat wykorzystywane w wielu dziedzinach techniki i nauki. Ze względu na swoje znakomite właściwości optyczne są one szeroko stosowane jako lasery, luminofory lub detektory scyntylicyjne. Na szczególną uwagę zasługują molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) dwuwartościowych metali gdyż są one znakomitymi matrycami dla jonów metali ziem rzadkich. Związki te charakteryzują się dużą odpornością chemiczną oraz trwałością termiczną. Obecnie stosowane metody syntezy takie jak np. metoda Pechiniego, hydrotermalna czy też metoda spalania (ang. *combustion method*) umożliwiają otrzymanie nanomateriałów, które wyróżniają się dużo lepszymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi w porównaniu do mikrokrystalicznych proszków otrzymywanych tradycyjnymi metodami syntezy.

Głównym celem prezentowanych badań było otrzymanie nowych mikro- i nanoproszków, opartych na molibdenianie(VI) ołowiu(II). W eksperymencie wykorzystano syntezę metodą reakcji w fazie stałej oraz tzw. metodę spalania. W metodzie wysokotemperaturowego spiekania przygotowano szereg mieszanin zawierających  $Tb_2(WO_4)_3$  i  $PbMoO_4$  zmieszanych ze sobą w różnych stosunkach molowych. Mieszaniny te ogrzewano w 12-godzinnych etapach, w zakresie temperatur 900–990°C. W wyniku przeprowadzonych syntez, otrzymano nowy roztwór stały, którego reakcję tworzenia opisuje następujące równanie:

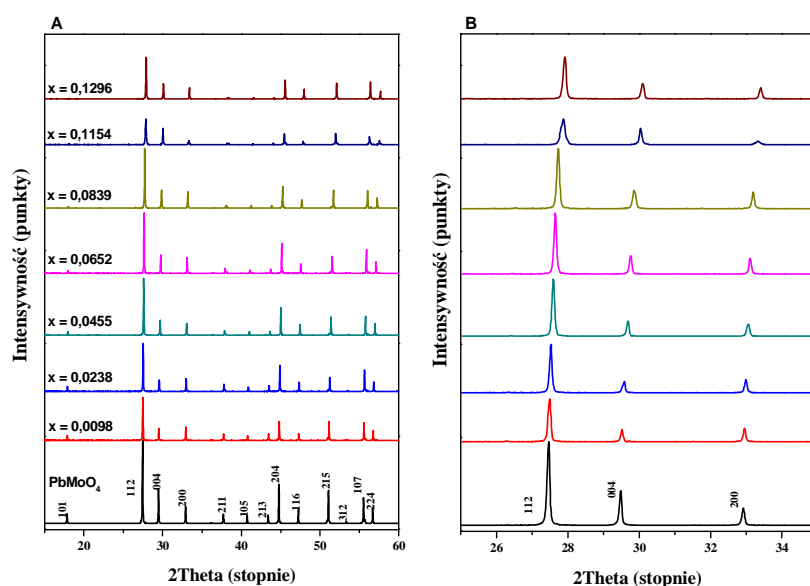


Zakres homogeniczności tego roztworu jest następujący:  $0 < x \leq 0,1296$  co odpowiada zawartości wolframianu(VI) terbu(III) w mieszaninie z molibdenianem(VI) ołowiu(II) mieszczącej się w granicach od 0 do 17,5% mol. Próbkę po ostatnim etapie ogrzewania poddano analizie metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz dodatkowo badaniom metodami różnicowej analizy termicznej i termogravimetrii (DTA-TG), spektroskopii IR i UV-vis. Za pomocą metody piknometrycznej zmierzono ich gęstość. Natomiast do syntezy metodą spalania zastosowano: bezwodny azotan(V) ołowiu(II) ( $Pb(NO_3)_2$ , prekursor Pb), tlenek terbu(III) ( $Tb_2O_3$ , prekursor Tb), hydrat wolframianu(VI) amonu ( $(NH_4)_{10}W_{12}H_2O_{42} \cdot 3,4485H_2O$ , prekursor W), hydrat molibdenianu(VI) amonu ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 1,3586H_2O$ , prekursor Mo) oraz hydrat kwasu cytrynowego ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), pełniący rolę utleniacza w reakcji. Prekursory Pb i Tb roztwarzano w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V), a następnie po dodaniu kwasu cytrynowego, zobojętniano przy

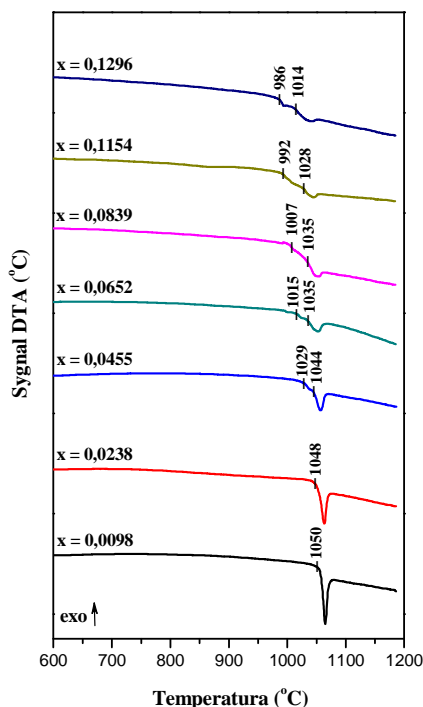


pomocy wodnego roztworu amoniaku do pH~5. W drugim naczyniu przygotowano wodny roztwór z prekursorami W oraz Mo. Kolejnym etapem było połączenie tak przygotowanych roztworów, a całość była ogrzewana do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Następnie próbki ogrzewano powoli w piecu oporowym do temperatury ok. 300°C, celem przeprowadzenia rozkładu. Podczas ogrzewania zachodziła silnie egzotermiczna reakcja, której towarzyszyło wydzielanie się dużej ilości gazów. W końcowej części syntezy, próbki wypalano w piecu oporowym przez dwie godziny w temperaturze 900°C. Otrzymane materiały poddano analizie metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Próbki zbadano również za pomocą metod: IR, UV-vis, DTA-TG. Metodą piknometryczną wyznaczono ich gęstość.

Na podstawie wyników badań metodą XRD stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Tb^{3+}$  linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych wszystkich analizowanych roztworów przesuwają się w stronę większych wartości kątów  $2\theta$ . Dyfraktogramy proszkowe badanych próbek poddano wskaźnikowaniu w celu obliczenia parametrów komórki elementarnej każdego z otrzymanych roztworów. Stwierdzono, że fazy otrzymane zarówno metodą redukcji w fazie stałej jak i metodą spalania, krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę typu szelitu (grupa przestrzenna  $I4_1/a$ , No-88) (rys. 1). Analogiczne rezultaty otrzymano w przypadku domieszkowania takich matryc jak:  $PbMoO_4$ ,  $PbWO_4$ ,  $CdMoO_4$  jonami  $Pr^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  lub  $Eu^{3+}$  [1–4].



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe  $PbMoO_4$  oraz próbek roztworowych  $Pb_{1-3x}Tb_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  otrzymane metodą reakcji w fazie stałej w zakresie  $2\theta$  15–60° (A) oraz dyfraktogramy proszkowe w/w próbek w przedziale  $2\theta$  25–35° (B)



Rys. 2. Krzywe DTA próbek roztworu stałego  $Pb_{1-3x} Tb_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej

Na krzywych DTA (rys. 2) analizowanych roztworów zarejestrowano jeden lub dwa endotermiczne efekty, które związane były z topnieniem każdego materiału. W przypadku próbki o najmniejszym stężeniu jonów  $Tb^{3+}$  ( $Pb_{0,9706} Tb_{0,0196}(MoO_4)_{0,9706}(WO_4)_{0,0294}$ ,  $x = 0,0098$ ) temperatura początku jedynego zarejestrowanego efektu była równa temperaturze topnienia czystego  $PbMoO_4$ , tj.  $1050^\circ C$ . W przypadku pozostałych próbek temperatura pierwszego efektu obniżała się wraz ze wzrostem zawartości jonów  $Tb^{3+}$  w strukturze matrycy osiągając najniższą wartość tj.  $986^\circ C$  w przypadku roztworu granicznego ( $Pb_{0,6112} Tb_{0,2592}(MoO_4)_{0,6112}(WO_4)_{0,3888}$ ,  $x = 0,1296$ ) (rys. 2).

## LITERATURA

- [1] Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis, structure and thermal stability of new scheelite type  $Pb_{1-3x} Pr_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$  ceramic materials. *J. Therm. Anal. Cal.* 126 (2016) 111–119.
- [2] Piątkowska M., Fuks H., Tomaszewicz E., Kochmańska A.E. New vacancied and  $Gd^{3+}$ -doped lead molybdatotungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method. *Ceram Int.* 43 (2017) 7839–7850.
- [3] Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G.  $Eu^{3+}$  luminescence from different sites in a scheelite-type cadmium molybdate red phosphor with vacancies. *J. Mat. Chem. C* 3 (2015) 8582–8594.
- [4] Tomaszewicz E., Filipek E., Fuks H., Typek J. Thermal and magnetic properties of new scheelite type  $Cd_{1-3x} Gd_{2x} MoO_4$  ceramic materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1511–1522.

Karolina MOZELEWSKA<sup>1</sup>, Zbigniew CZECH

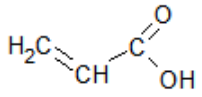
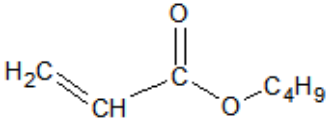
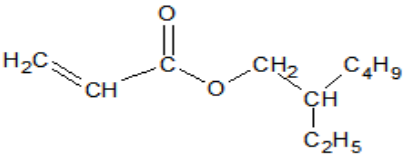
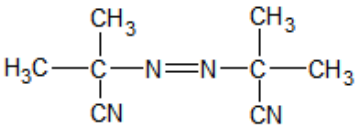
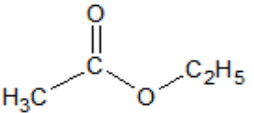
## DWUSTRONNE TAŚMY SAMOPRZYLEPNE ROZPUSZCZALNE W WODZIE

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

Współcześnie kleje samoprzylepne mają zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie życia człowieka. Trudnością jest znalezienie przedmiotu, podczas produkcji którego, klej nie miałby zastosowania. Jest to technika, którą stosuje się głównie wtedy, gdy musimy połączyć materiały różnoidalne. Skutecznie zastępuje ona łączenie tradycyjne, np. spawanie, lutowanie. Nie jest ona natomiast już tylko „opcją zastępczą” lub „alternatywą”, lecz aktualnie ma stabilną pozycję i konkuruje z tymi metodami łączenia materiałów. Technika ta oprócz możliwości łączenia elementów o różnych właściwościach i powierzchniach ma także wiele innych zalet: uszczelnienie, ochrona przed wilgocią i korozją, czy 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].

W niniejszej pracy zsyntezowano akrylanowe kleje samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie. Badania wykonywano pod kątem 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 bioelektrody [4–6]. Aby otrzymać rozpuszczalne w wodzie akrylanowe kleje samoprzylepne wykonano polimeryzację wolnorodnikową 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 z kleistością, natomiast akrylan 2-etyloheksylu za adhezję. Inicjatorem reakcji był azobis(izobutyronitril), natomiast medium polimeryzacyjnym był octan etylu (tab. 1). Podczas badań zmieniano czas dozowania monomerów oraz zawartość polimeru w celu sprawdzenia, w jaki sposób parametry te wpłyną na właściwości samoprzylepne otrzymanych klejów. W celu osiągnięcia całkowitej rozpuszczalności w wodzie uzyskane kleje samoprzylepne modyfikowano następującymi związkami: izopropanolem, acetyloacetonianem glinu AIACA, etoksylowaną aminą Ethoduomeen T/25, barwnikiem Luconyl Grün 9360 oraz wodorotlenkiem sodu. Podczas modyfikacji poliakrylanowego samoprzylepnego kleju skoncentrowano się na wpływie stężenia AIACA na właściwości samoprzylepne. Materiałem pomocniczym w pracy była włóknina papierowa produkowana przez firmę Crompon (gramatura 12 g/m<sup>2</sup>), oraz papier silikonowany firmy Laufenberg (90 g/m<sup>2</sup>).

Tabela 1. Surowce zastosowane w pracy

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

W celu otrzymania dwustronnej taśmy samoprzylepnej należało powlec poliakrylanowy, zmodyfikowany klej samoprzylepny na papierze dehezyjnym. W tym celu wykorzystano pół-automatyczną powlekarzkę, po czym powleczony film klejowy wkładano do kanału suszącego w temperaturze 110°C na czas 10 minut. Usieciowaną warstwę poliakrylowego kleju samoprzylepnego transferowano na włókninę papierową z obu stron, w wyniku czego otrzymywano gotowy produkt w postaci dwustronnej taśmy samoprzylepnej, zabezpieczonej z obu stron papierem dehezyjnym.

W celu porównania otrzymanych taśm samoprzylepnych wykonano badanie podstawowych właściwości: tacku, adhezji oraz kohezji. Ważnym aspektem była również rozpuszczalność w wodzie otrzymanych filmów klejowych. Podczas modyfikacji dodawano zielony barwnik Luconyl Grün 9360 w celu zaobserwowania rozpuszczalności. Właściwość ta była mierzona dla trzech wartości pH: 3, 7 i 12.

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.

Wykonano również badania wpływu stężenia związku sieciującego acetyloacetonianu glinu biorąc pod uwagę zakres stężeń 0,5–1,2 % wag. Wnioski były zróżnicowane w zależności od badanej właściwości. W przypadku adhezji i tacku wraz ze wzrostem stężenia AIACA następował spadek wartości. Proces ten jest powszechny dla usieciowanych akrylanowych klejów samoprzylepnych. Kohezja natomiast rośnie ze wzrastającym stężeniem acetyloace-

tonianu glinu i dochodzi do maksymalnej wartości 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.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwustronne taśmy samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie w szerokim zakresie pH. Ponadto taśmy te charakteryzowały się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi. Mogą być z powodzeniem zastosowane w przemyśle papierniczym, jako elektrody samoprzylepne w medycynie oraz do etykiet samoprzylepnych, czyli wszędzie tam gdzie wymagana jest rozpuszczalność w wodzie.

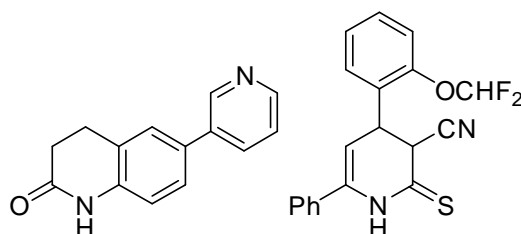
## LITERATURA

- [1] Mirski Z., Piwowarczyk T. Historia klejenia – od prehistorii do dzisiaj. *Przegląd Spawalnictwa* 8 (2008) 3–11.
- [2] Czech Z. Synteza i sieciowanie rozpuszczalnych 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] Antosik A.K., Czech Z., Bednarczuk P. Samoprzylepne etykiety dyspergowalne w wodzie – otrzymywanie i badanie. *Elastomery* 19 (2015) 18–21.
- [5] Czech Z. Polyacrylate-based water-soluble pressure-sensitive adhesives and their application. *European Adhesives & Sealants* 6 (1995) 4–6.
- [6] Czech Z., Wesołowska M., Butwin A. Solvent-borne but water-soluble. *European Coating Journal* 4 (2008) 46–49.

## REGIOSELEKTYWNA SYNTEZA 4-BENZHYDRYLOWYCH POCHODNYCH 3,4-DIHYDROPIRYDYN(O)-2-(TI)ONU NA DRODZE ADDYCJI NUKLEOFILOWEJ DO PIRYDYN(O)-2-(TI)ONÓW

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

Związki zawierające w swojej strukturze sześciocząłowy pierścień z wbudowanym atomem azotu, t.j. pochodne pirydyny czy piperidyny stanowią dobrze znaną grupę aktywnych biologicznie substancji o szerokim zastosowaniu w syntezie potencjalnych leków w tym układów policyklicznych. Ciekawą grupą prekursorów do budowy takich struktur są 3,4-dihydropirydyn-2-ony, które same znane są m.in. z właściwości inhibicyjnych wobec syntazy aldosteronu, co istotne jest w farmakoterapii chorób sercowo-naczyniowych [1]. Podobną aktywnością charakteryzują się ich siarkowe analogi [2] (rys. 1). Z reaktywnych pochodnych 3,4-dihydropirydyn-2-onu możliwe jest otrzymanie takich układów policyklicznych jak pochodne triazolopirydyny, pirazolopirydyny [3], indolizydyny [4], 2-azabicyklo[4.1.0]heptan-3-onu [5], czy układów tetrahydrochinolinowych [6] (rys. 2).

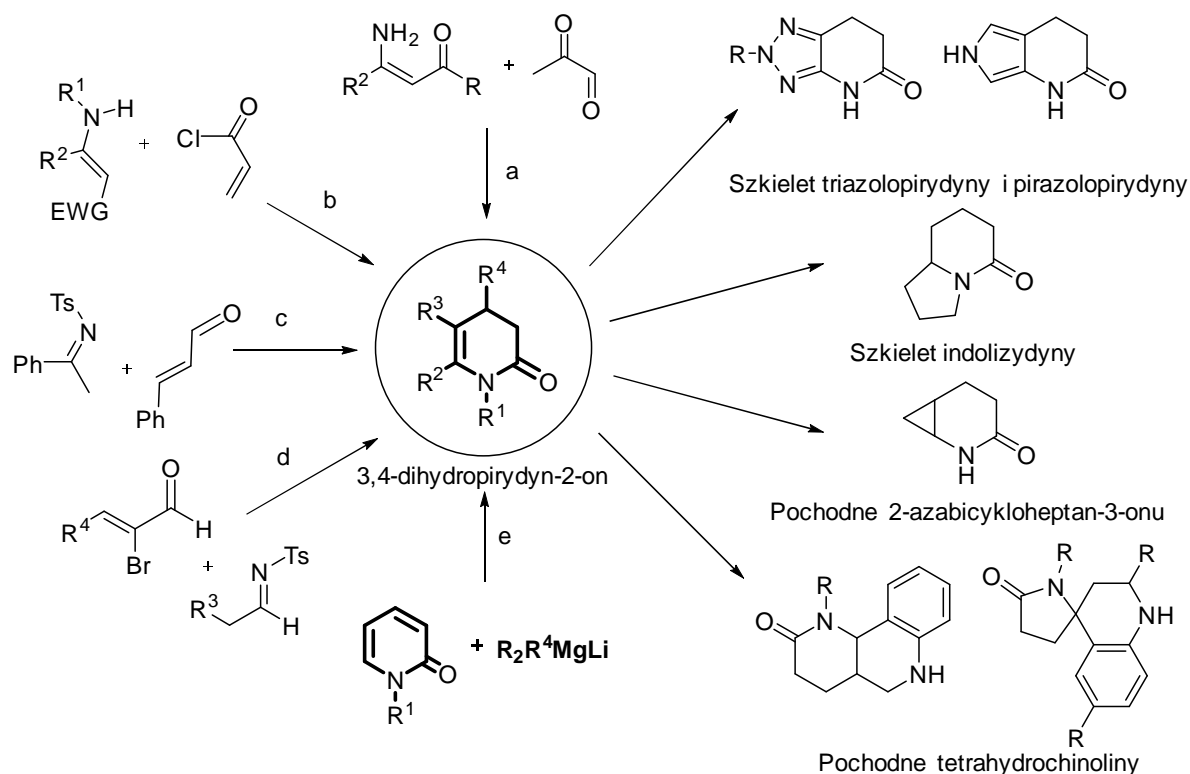


Rys. 1. Aktywne farmakologicznie 3,4-dihydropirydyn-2-ony i 3,4-dihydropirydyno-2-tiony

Opisane w literaturze metody otrzymywania układu 3,4-dihydropirydyn-2-onu opierają się na reakcjach addycji Michaela enaminonów do kwasu akrylowego [7] (rys. 2 a), aza-annulacji z udziałem enaminonów i  $\alpha,\beta$ -nienasyconych chlorków kwasowych [4] (rys. 2 b), aza[3+3]cykloaddycjach pomiędzy ketoiminami a aldehydem cynamonowym, które katalizowane są drugorzędowymi aminami [8] (rys. 2 c), czy też reakcjach cyklokondensacji z udziałem heterocyklicznych katalizatorów karbenowych (NHC) [9] (rys. 2 d). W Zakładzie Chemii Organicznej ZUT opracowana została metoda syntezy funkcjonalizowanych 3,4-dihydropirydyn-2-onów i 3,6-dihydropirydyn-2-onów (rys. 2 e) i ich tionowych analogów, polegająca na addycji kompleksów magnezo-litoorganicznych do pirydyn-2-onów (2-pirydonów) oraz piry-

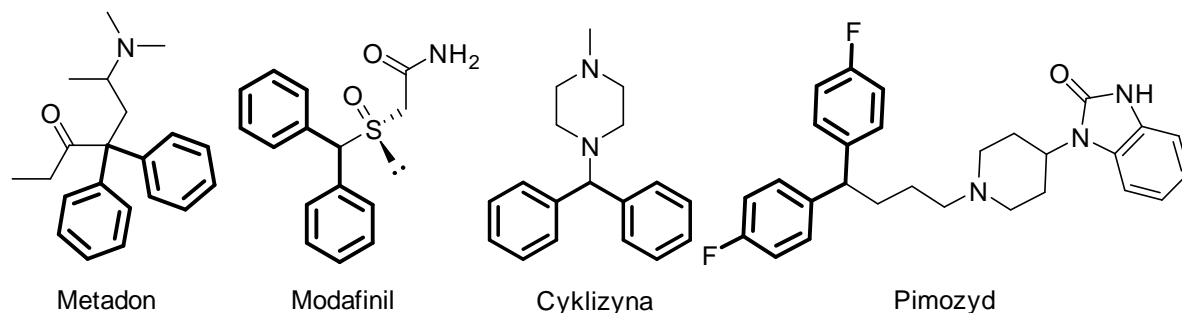
<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Zofia Myk, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Zofia.Myk@zut.edu.pl

dyno-2-tionów (2-tiopirydonów). Metoda pozwala na wprowadzenie w pozycję 4- lub 6- pierścienia 2-(tio)pirydonu ugrupowań benzytowych, allilowych lub winylowych z wysokimi wydajnościami, przy czym regioselektywność przemian zależna jest od budowy wyjściowego 2-(tio)pirydonu [10,11]. Kilka z tak otrzymanych pochodnych dihydropirydyno-2-tionu wykazało w badaniach *in vitro* aktywność przeciwnowotworową. Synteza 4-podstawionych benzhydrylowych dihydropirydyn-2-onów i ich siarkoorganicznych pochodnych nie została dotychczas opisana.



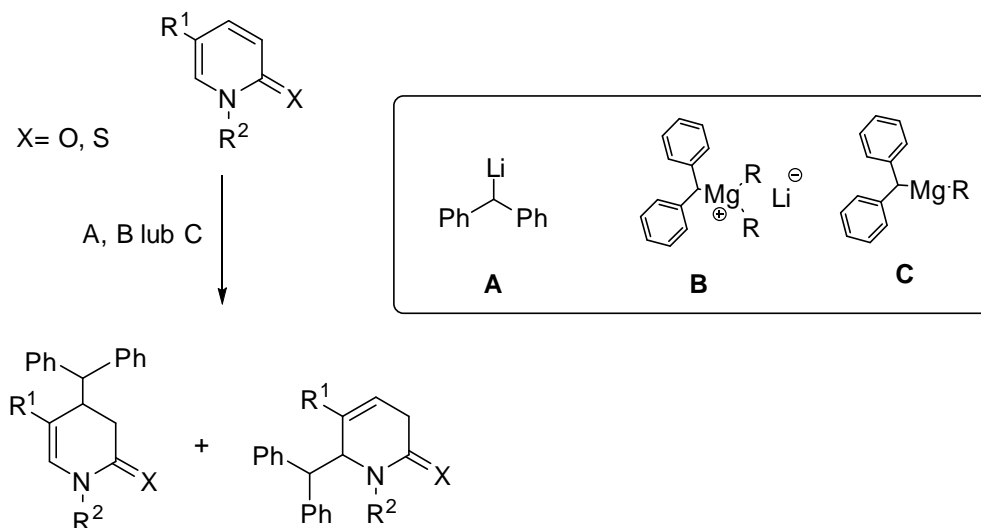
Rys. 2. Metody otrzymywania układu 3,4-dihydropirydyn-2-onu i jego zastosowania w syntezie policyklicznych struktur

Grupa benzhydrylowa (difenyłometylowa) ze względu na hydrofobowy charakter często wprowadzana jest do związków w celu zwiększenia ich rozpuszczalności w niepolarnych mediach. Zwiększenie lipofilowości związków zawierających ugrupowanie benzhydrylowe stanowi także istotny aspekt z punktu widzenia projektowania leków. Wzrostowi lipofilowości związków organicznych często towarzyszy bowiem wzrost aktywności farmakologicznej, co związane jest z przepuszczalnością substancji przez błony biologiczne. Grupa benzhydrylowa nieprzypadkowo stanowi bardzo częsty motyw strukturalny występujący w wielu stosowanych na całym świecie środkach farmakologicznych (ponad 300 można uznać za pochodne difenyłometanu [12]) (rys. 3). Ponadto znajduje ona także zastosowanie w syntezie organicznej jako przekąźnik chiralności. [13]



Rys. 3. Struktury stosowanych w lecznictwie substancji czynnych zawierających ugrupowanie benzhydrylowe

Przedmiotem prezentowanych w ramach komunikatu badań jest optymalizacja jednoetapowej metody otrzymywania pochodnych benzhydrylodihydropirydyn-2-onu, z ukierunkowaniem na otrzymanie izomeru 3,4-dihydro- na drodze addycji związków lito- i magnezoorganicznych i ich mieszanin do 2-pirydonów i 2-(tio)pirydonów. Jako podstawowy odczynnik stosowano difenylometan, który deprotonowano przy udziale związku litoorganicznego i tak utworzony difenylometylolit poddawano reakcji z odczynnikami Grignarda lub związkami dialkilomagnezowymi. Porównywano reaktywność difenylometylolitu, związków dialkilomagnezowych i kompleksów magnezolitoorganicznych wobec 2-pirydonów. Badano wpływ stężenia nukleofila w mieszaninie reakcyjnej oraz wpływ budowy ligandów na regioselektywność i wydajność przemiany. Otrzymane tą metodą 4-benzhydrylowe 3,4-dihydropirydyn-2-ony oraz ich siarkowe analogi posłużyć mają jako substraty w syntezie układów policyklicznych, otrzymywanych w procesie cykloaddycji.



Rys. 4. Metoda otrzymywania nowych pochodnych 4-benzhydrylo-3,4-dihydropirydyn(o)-2-(ti)onu



## LITERATURA

- [1] Grombein C.M., Hu Q., Rau S., Zimmer a C., Hartmann R.W. Heteroatom insertion into 3,4-dihydro-1H-quinolin-2-ones leads to potent and selective inhibitors of human and rat aldosterone synthase. *Eur. J. Med. Chem* 90 (2015), 788–196.
- [2] Krauze A.A., Vitolinya R.O., Zarin'sh G.V., Pelcher Yu.E., Kalme Z.A., Kimenis A.A., DuburG.Ya. Search for new drugs. Synthesis and cardiovascular activity of substituted 3-cyano-3,4-dihydropyridine-2-thiones and 3-cyanopyridine-2-thiones. (1986) 313–318.
- [3] Gao Y., Lam Y. [3 + 2] Cycloaddition Reactions in the Synthesis of Triazol[4,5-b]pyridin-5-ones and Pyrrolo[3,4-b]pyridin-2-ones. *J. Comb. Chem.* 10 (2008) 327–332.
- [4] Paulvannan K., Stille J.R. Heterocycle Formation through Aza-Annulation: Stereochemically Controlled Syntheses of (+)-5-Epitashiromine and (+)-Tashiromine. *J. Org. Chem.* 59 (1994) 1613–1620.
- [5] Villar S., Gradillas A., Perez-Castells J. Synthesis of 2-Azabicyclo[4.1.0]heptanes through Stereoselective cyclopropanation reactions. *Eur.J.Org.Chem.* 30 (2010) 5850–5862.
- [6] Vicente-García E., Catti F., Ramón R., Lavilla R. Unsaturated Lactams: New Inputs for Povarov-Type Multi-component Reactions. *Org. Lett.* 12 (2010) 860–863.
- [7] Kumar S., Kumari N., Luthra P.M. One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyridin-2-one via Michael Addition of in situ-Generated Enaminones. *Synth. Comm.* 43 (2013) 3010–3019.
- [8] Su R.-H., Ding X.-F., Wu S.-X., Zhao J.-H., Deng W.-P. Secondary amine-catalyzed asymmetric formal aza [3 + 3] cycloaddition to construct enantioenriched piperidines derivatives. *Tetrahedron* 73 (2017) 6031–6038.
- [9] Gao Z.-H., Chen X.-Y., Zhang H.-M., Ye S. N-Heterocyclic carbene-catalyzed [3+3] cyclocondensation of bromoenals with aldimines: highly enantioselective synthesis of dihydropyridinones. *Chem. Comm.* 60 (2015).
- [10] Sośnicki J.G., Dzitkowski., Struk Ł. Regioselective Synthesis of 6-Vinyl-3,6-dihydropyridine-2(1H)-ones through Simple Addition of a Vinylmagnesium "Ate" Complex to 2-Pyridones. *Eur. J. Org. Chem.* 23 (2015) 5189–5198.
- [11] Sośnicki J.G., Idzik T., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. Addition of novel benzylmagnesium "ate" complexes of BnR<sub>2</sub>MgLi type to 2-(thio)pyridones and related compounds. *Tetrahedron* 73 (2017) 481–493.
- [12] Harms A.F., Hesse W., Nauta W.Th., Rekker R.F., Timmerman H., Vries J. de Drug design. *Medicinal chemistry A series of Monographs*, Tom 6. s. 2.
- [13] Grajewski J., Mądry T., Kwit M., Warżajtis B., Rychlewska U., Gawroński J. Benzhydryl Ethers of Tartaric Acid Derivatives: Stereochemical Response of a Dynamically Chiral Propeller. *Chemphyschem.* (16) 2017 2197–2207.

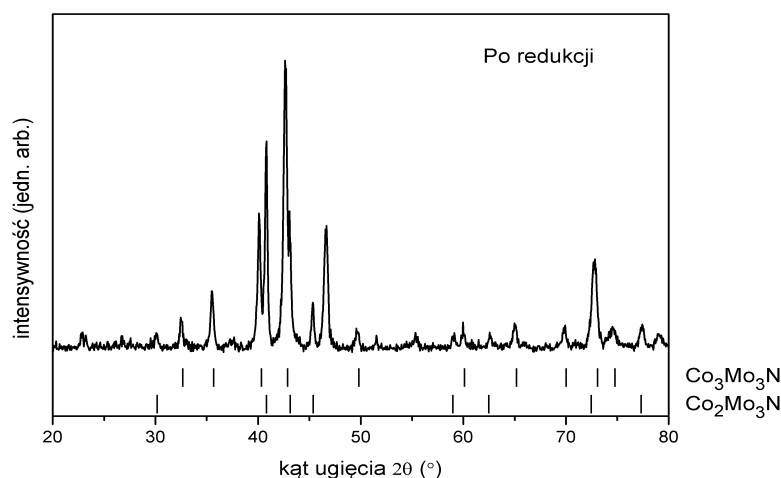
*Marlena NADZIEJKO, Agata KOMOROWSKA, Adam SARNECKI, Paweł ADAMSKI, Aleksander ALBRECHT, Dariusz MOSZYŃSKI*

## **AZOTKI KOBALTU I MOLIBDENU DOMIESZKOWANE SOLAMI MANGANU**

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

Synteza amoniaku metodą Habera-Boscha jest procesem katalitycznym pozwalającym na otrzymanie produktu z podstawowych substratów takich jak: azot i wodór. Standardowo w instalacjach przemysłowych stosuje się promowany katalizator żelazowy. Otrzymywany jest on poprzez stapianie magnetytu z tlenkowymi promotorami. Proces syntezy amoniaku jest bardzo energochłonny. Niezbędne jest stosowanie wysokich temperatur oraz ciśnień. Nadal poszukuje się układu katalitycznego pozwalającego na zwiększenie aktywności katalitycznej oraz zmniejszenie kosztów produkcji amoniaku. Dotychczas spośród opisanych związków najbardziej aktywnym katalitycznie w procesie syntezy amoniaku materiałem okazał się azotek kobaltu i molibdenu [1]. Stanowić on może alternatywę dla katalizatorów żelazowych w przemyśle azotowym. Przetawione badania dotyczą wpływu domieszkowania tego materiału solami manganu.

Azotek kobaltu i molibdenu domieszkowany manganem uzyskano z prekursora, który został strącony z hydratów: molibdenianu(VI) amonu ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) oraz azotanu(V) kobaltu(II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Roztwór alkalizowano poprzez dodanie 25% roztworu wodnego amoniaku ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Osad oddzielono od roztworu za pomocą sączenia pod obniżonym ciśnieniem i suszono w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ . Modyfikację solami manganu uzyskano poprzez wprowadzenie do roztworu odpowiedniej ilości hydratu: octanu manganu(II) ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Otrzymany prekursor zredukowano w atmosferze amoniaku, w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ , pod ciśnieniem atmosferycznym. Proces prowadzono przez 5h, a natężenie przepływu amoniaku wynosiło  $150\text{ cm}^3/\text{min}$ . Otrzymane katalizatory, zawierały od 0,4% do 2,5% wagowych manganu. Aktywność katalityczną mierzono pod ciśnieniem 10 MPa i w zakresie temperatur  $350^\circ\text{C}$ – $500^\circ\text{C}$ . Następnie, katalizatory ogrzewano w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  przez 6 godzin, a aktywność ponownie zmierzono.



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski katalizatora zawierającego 20% Mn

Analizę fazową prekursora jak i katalizatorów po redukcji wykonano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Dyfraktometr Philips X'pert MPD. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z wykorzystaniem bazy danych ICDD PDF 4+.

Proces amonolizy prekursora tlenkowego prowadzi do uzyskania mieszaniny azotków kobaltu i molibdenu. We wszystkich katalizatorach zidentyfikowano dwie fazy azotków kobaltu i molibdenu:  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$  oraz  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ . Dyfraktogram formy aktywnej katalizatora zamieszczono na rysunku 1.

Modyfikacja katalizatorów kobaltowo-molibdenowych solami manganu, przy małych zawartościach manganu (0,4% wag.) prowadzi do nieznacznego zwiększenia ich powierzchni właściwej. Dalsze zwiększanie zawartości manganu prowadzi do znacznego zmniejszenia powierzchni właściwej. Pomimo zwiększonej powierzchni właściwej katalizatory modyfikowane manganem nie zwiększyły swojej aktywności katalitycznej w stosunku do katalizatorów niemodyfikowanych. Po wygrzewaniu katalizatorów w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  ich aktywność spada.

## LITERATURA

- [1] Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Norskov J.K. Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts. *J Am Chem Soc.* 2001, 123:8404–5.

## 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.

Michał NIEMCZAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Damian KACZMAREK

## **HERBICYDOWE CIECZE JONOWE Z KATIONEM AMONIOWYM ZAWIERAJĄCYM PODSTAWNIK ALKOKSYMETYLOWY I ANIONEM 4-CHLORO-2-METYLOFENOKSYOCTANOWYM**

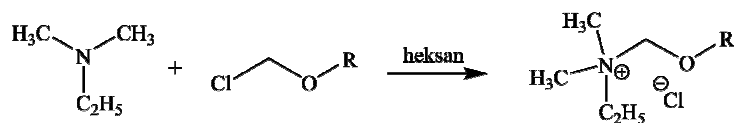
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Ciecze jonowe definiuje się jako związki jonowe zbudowane z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu, które odznaczają się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Ze względu na swoje unikatowe właściwości, ciecze jonowe zyskały ogromne zainteresowanie w wielu dziedzinach nauki czy przemysłu. W ostatnich latach znalazły one zastosowanie między innymi jako zamienniki tradycyjnych rozpuszczalników, substancje dezynfekcyjne, antyelektrostatyczne, zmiękczejące, elektrolity czy też środki ochrony drewna. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że projektowalność cieczy jonowych stwarza możliwość otrzymania związków w niewielkim stopniu zanieczyszczających środowisko naturalne, a więc nietoksycznych, nietłucznych oraz biodegradowalnych.

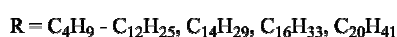
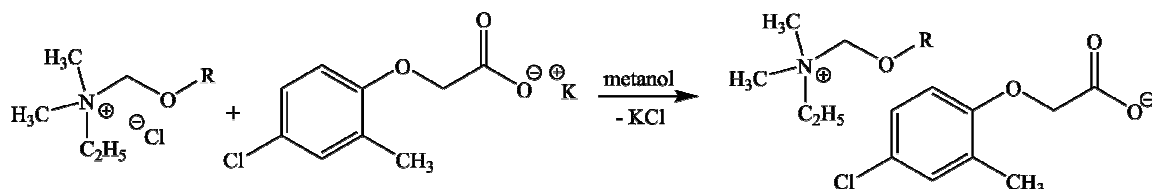
Ciecze jonowe posiadające aktywność chwastobójczą noszą nazwę herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids* – *HILs*). Można je podzielić na związki jednofunkcyjne bądź dwufunkcyjne. Jednofunkcyjne posiadają w swojej budowie kation zawierający co najmniej jeden długi łańcuch alkilowy. Długość łańcucha wpływa na aktywność powierzchniową, w wyniku czego związki takie charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym oraz wysokim stopniem zwilżania powierzchni liścia. Umożliwia to polepszenie zarówno pobierania jak i przemieszczania się aktywnej substancji w zwalczanych roślinach. Natomiast dwufunkcyjne herbicydowe ciecze jonowe zbudowane są z anionu herbicydowego oraz kationu posiadającego inny typ aktywności biologicznej. W ten sposób przy użyciu jednej substancji aktywnej należącej do tej kategorii możliwe jest zarówno wyeliminowanie zachwaszczenia jak i neutralizacja innych szkodliwych organizmów lub zjawisk, takich jak np. patogeny grzybowe czy wyleganie zbóż [1, 2].

W toku badań zrealizowano koncepcję połączenia kationu amoniowego zawierającego podstawnik alkoksymetylowy z herbicydem z grupy fenoksykwasów o nazwie zwyczajowej MCPA. W pierwszym etapie (rys.1) w środowisku bezwodnego heksanu przeprowadzono reakcję czwartorzędowania etylo-dimetyloaminy za pomocą eterów chlorometylowo-alkilowych, w których alkil był podstawnikiem prostołańcuchowym o długości od 4 do 20 atomów węgla. Następnie, w drugim etapie przeprowadzono reakcje wymiany anionu pomiędzy uzyskanymi chlorkami (alkoksymetylo)etylo-dimetyloamoniowymi oraz solą potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), w wyniku czego otrzymano nowe nieopisane w literaturze herbicydowe ciecze jonowe.

## I ETAP



## II ETAP



Rys. 1. Synteza herbicydowych cieczy jonowych

Zarówno chlorki (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowe (**1–12**) jak i produkty wymiany anionu (**13–24**) otrzymano z wysokimi wydajnościami, które mieściły się w zakresie od 85 do 97% (tab. 1). Wszystkie herbicydowe cieczy jonowe jak to cieczy w temperaturze pokojowej charakteryzujące się wysoką lepkością i czystością na poziomie 98–99%.

Tabela 1. Otrzymane prekursorzy (**1–12**) oraz herbicydowe cieczy jonowe z anionem MCPA (**13–24**)

Prekursor	R	Wydajność (%)	Czystość <sup>a</sup> (%)	Ciecz jonowa	R	Wydajność (%)	Czystość <sup>a</sup> (%)
<b>1</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87	–	<b>13</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	94	–
<b>2</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90	–	<b>14</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	95	–
<b>3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	89	–	<b>15</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	93	–
<b>4</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	88	–	<b>16</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	94	–
<b>5</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	90	91	<b>17</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	93	98
<b>6</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	85	93	<b>18</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	97	99
<b>7</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	87	94	<b>19</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	97	99
<b>8</b>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	90	90	<b>20</b>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	94	98
<b>9</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	86	92	<b>21</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	92	98
<b>10</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	88	90	<b>22</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	90	99
<b>11</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	90	94	<b>23</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	94	99
<b>12</b>	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	85	90	<b>24</b>	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	90	98

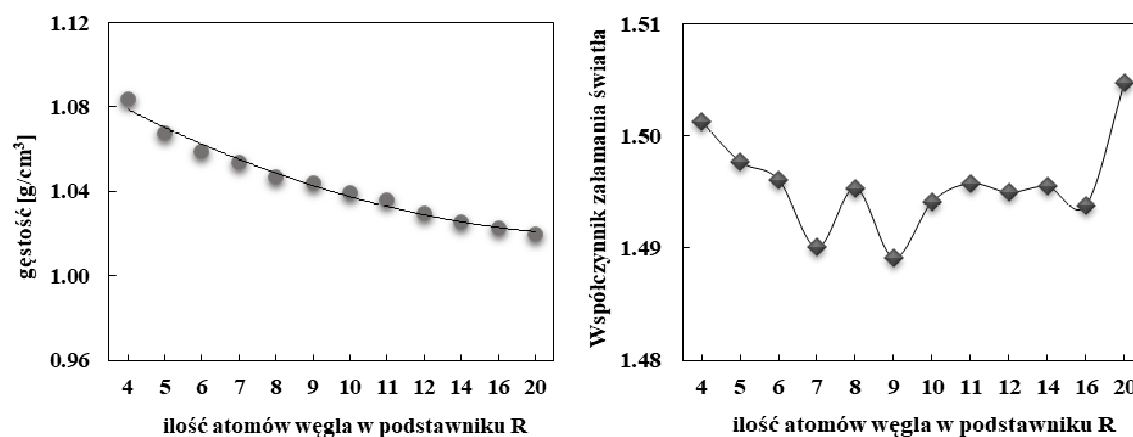
<sup>a</sup> oznaczona techniką miareczkowania dwufazowego według normy PN-EN ISO 2871-2:2010

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono m.in. za pomocą analizy <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR. Na widmie protonowym oprócz sygnałów od kationu, które wystąpiły w zakresie od 0,9 do 4,9 ppm zaobserwowano również odpowiednie piki pochodzące od anionu MCPA: przy ok. 2,2 ppm – od grupy metylowej z pierścienia aromatycznego, przy ok. 4,5 ppm – od grupy metylenowej, oraz w zakresie 6,7–7,4 ppm – sygnały pochodzące od protonów z pierścienia aromatycznego.

Po potwierdzeniu struktur otrzymanych cieczy jonowych wyznaczono ich właściwości

fizykochemiczne: gęstość, współczynnik załamania światła oraz rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Zaobserwowano, że otrzymane związki były średnio rozpuszczalne w wodzie, izopropanolu oraz heksanie. Natomiast w pozostałych rozpuszczalnikach takich jak metanol, dimetylosulfotlenek, acetonitryl, octan etylu, chloroform oraz toluen wykazywały dobrą rozpuszczalność. Ponadto, herbicydowa ciecz jonowa **24**, posiadająca w łańcuchu alkilowym 20 atomów węgla, była dobrze rozpuszczalna jedynie w trzech rozpuszczalnikach: metanolu, chloroformie i toluenie.

W temperaturze 20°C gęstość otrzymanych cieczy jonowych (rys. 2) mieściła się w przedziale od 1,020 do 1,084 g/cm<sup>3</sup> i wraz ze wzrostem temperatury malała dla wszystkich analizowanych produktów. Zaobserwowany spadek analizowanego parametru jest spowodowany wzrostem objętości molowej cząsteczki w związku z wydłużaniem łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej.



Rys. 2. Zależność gęstości i współczynnika załamania światła od długości podstawnika alkoksymetylowego (R) w otrzymanych herbicydowych cieczach jonowych w temperaturze 20°C

Wyznaczone wartości współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C nie wykazywały zależności analogicznej jak w przypadku gęstości. Można jednak zauważyć, iż wartości badanego parametru są do siebie zbliżone. Wyniki dla cieczy jonowych zawierających 7, 9 oraz 20 atomów węgla w podstawniku alkilowym wyraźnie odbiegają od uzyskanych wartości dla pozostałych produktów.

Ostatecznie, w doświadczeniach szklarniowych określono aktywność chwastobójczą wszystkich zsyntezowanych cieczy jonowych zawierających anion MCPA. Okazało się, że przebadane związki charakteryzowały się porównywalną lub wyższą aktywnością biologiczną od standardu w zwalczaniu chwastów chabra bławatka oraz gorczyicy białej. Aktywność biologiczna pochodząca od anionu została zachowana, dlatego też uzyskane produkty można zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych (HILs).

## LITERATURA

- [1] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67 (2011) 4838–4844.
- [2] Pernak J., Niemczak M., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T. Ionic liquids as herbicides and plant growth regulators. *Tetrahedron* 69 (2013) 4665–4669.

Patrycja PARNICKA<sup>1</sup>, Joanna NADOLNA, Adam HIRSCH,  
Adriana ZALESKA-MEDYNSKA

## **SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA DITLENKU TYTANU MODYFIKOWANEGO HOLMEM ORAZ WĘGLEM DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ W FAZIE WODNEJ**

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska

Fotokataliza heterogeniczna w obecności nanocząstek półprzewodników i promieniowania słonecznego jest przykładem przyjaznej dla środowiska metody usuwania zanieczyszczeń. Mechanizm reakcji fotokatalitycznych inicjowany jest przez absorbowanie promieniowania przez półprzewodnik. Skutkuje to wybiciem elektronu z pasma walencyjnego i przeniesienie go do pasma przewodnictwa, czego konsekwencją jest generowanie par nośników ładunków. Elektrony i dziury migrują na powierzchnię fotokatalizatora gdzie w wyniku reakcji powstają reaktywne formy tlenu, które biorą udział w rozkładzie zanieczyszczeń. Większość znanych półprzewodników, na przykład ditlenek tytanu wykazuje aktywność tylko w obszarze promieniowania ultrafioletowego, co w znaczący sposób limituje możliwość jego zastosowania na szeroką skalę. W tym odniesieniu, opracowanie fotokatalizatorów aktywnych pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego, umożliwiającego pełne wykorzystanie energii słonecznej jest jednym z ważniejszych wyzwań w dziedzinie fotokatalizy [1, 2].

Od pewnego czasu prowadzone są badania nad wykorzystaniem unikatowych właściwości lantanowców w procesie fotokatalizy. Spośród nich należy przede wszystkim wymienić zdolność do luminescencji, dzięki której możliwe jest uzyskanie procesu konwersji promieniowania z zakresu widzialnego na promieniowanie z zakresu ultrafioletowego. Ponadto, lantanowce charakteryzują się zdolnością do tworzenia kompleksów z różnymi zasadami Lewisa, takimi jak aminy, aldehydy, alkohole czy tiole, łącząc się z ich grupami funkcyjnymi. Lantanowce mogą więc zwiększyć zdolności adsorpcyjne  $\text{TiO}_2$  w stosunku do zanieczyszczeń i tym samym podnieść jego aktywność fotokatalityczną [3, 4]. Z kolei zastosowanie węgla do modyfikacji  $\text{TiO}_2$  znane jest od dziesięcioleci. Literatura podaje szereg zalet stosowania takiego układu w procesach remediacji środowiska. Należy tu wymienić przede wszystkim zwiększenie powierzchni właściwej fotokatalizatora, wzrost efektywności separacji nośników ładunków, a także redukcję ilości promieniowania odbitego przyczyniającą się do poprawy absorpcji promieniowania, zwłaszcza w zakresie  $\text{Vis}$  [5, 6]. Według naszej najlepszej wiedzy w literaturze nie istnieją doniesienia dotyczące jednoczesnego zastosowania pierwiastków z grupy lantanowców, jak i węgla w celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej  $\text{TiO}_2$ .

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały otrzymanie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  modyfikowanych holmem oraz węglem za pomocą metody hydrotermalnej (tab. 1). Zbadano wpływ ilości oraz rodzaju modyfikacji na właściwości powierzchniowe i aktywność fotokatalityczną w

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Patrycja Parnicka, Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska, e-mail: patrycja.parnicka@phdstud.ug.edu.pl

procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ( $\lambda > 420$  nm). W celu określenia przebiegu procesu degradacji zanieczyszczeń w układzie fotokatalitycznym przeprowadzono analizę jakościową produktów pośrednich degradacji fenolu powstających w naświetlanej zawieszynie fotokatalizatora. Charakterystyka fotokatalizatorów obejmowała badanie właściwości absorpcyjnych oraz fotoluminescencyjnych, a także badanie morfologii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Tabela 1. Symbole próbek oraz wybrane właściwości fizykochemiczne otrzymanych fotokatalizatorów

Nazwa próbki	Zawartość holmu [%mol]	Zawartość węgla [%mol]	Kolor	Stopień degradacji fenolu pod wpływem promieniowania Vis ( $\lambda > 420$ nm) C/C <sub>0</sub> [%] *	Główne pośrednie produkty rozkładu fenolu
TiO <sub>2</sub> _Pristine	brak	brak	biały	8,1	> poziom detekcji
TiO <sub>2</sub> _Ho(0.25)	0,25	brak	biały	24,6	
TiO <sub>2</sub> _C(0.5)	brak	0,5	beżowy	23,3	
TiO <sub>2</sub> _C(0.5)_Ho(0.25)	0,25	0,5	beżowy	73,8	benzochinon, hydrochinon, katechol
TiO <sub>2</sub> _C(1)_Ho(0.25)	0,25	1	beżowy	54,7	
TiO <sub>2</sub> _C(2.5)_Ho(0.25)	0,25	2,5	beżowy	33,9	
TiO <sub>2</sub> _C(5)_Ho(0.25)	0,25	5	beżowy	11,7	
TiO <sub>2</sub> _C(10)_Ho(0.25)	0,25	10	czarny	5,1	> poziom detekcji
TiO <sub>2</sub> _C(15)_Ho(0.25)	0,25	15	czarny	> poziom detekcji	> poziom detekcji
TiO <sub>2</sub> _C(20)_Ho(0.25)	0,25	20	czarny	> poziom detekcji	> poziom detekcji

\* Warunki eksperymentu: C<sub>0</sub> = 0,21 mM; m(TiO<sub>2</sub>) = 125mg, T = 10°C, Q<sub>powietrze</sub> = 5 dm<sup>3</sup>/h,  $\lambda < 420$  nm.

Analiza morfologii potwierdziła otrzymanie sferycznych, porowatych nanocząstek. Otrzymane fotokatalizatory Ho–C–TiO<sub>2</sub> charakteryzowały się znacznie podwyższoną aktywnością fotokatalityczną w zakresie promieniowania widzialnego w porównaniu do niemodyfikowanej oraz pojedynczo modyfikowanych próbek. Zaobserwowano spadek aktywności fotokatalitycznej wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego węgla. Dytlenek tytanu modyfikowany holmem w ilości 0,25% mol i węglem w ilości 0,5% mol wykazał najwyższą aktywność fotokatalityczną. Stopień degradacji fenolu po godzinie naświetlania wyniósł 73,8%. Tak wysoka aktywność spowodowana jest efektem synergicznym – przesunięcia krzywej absorpcji w kierunku długości fal o większej wartości oraz zahamowania procesu rekombinacji par elektron-dziura, co wiąże się ze zwiększeniem wydajności kwantowej reakcji.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że podwójna modyfikacja dytlenku tytanu dodatkami holmu i węgla powoduje korzystne zmiany jego właściwości. Pozwalające na zastosowanie naturalnego światła słonecznego i tym samym ograniczenia kosztów prowadzenia procesu związane z poborem energii elektrycznej wykorzystanej na wzbudzenie fotokatalizatora promieniowaniem z zakresu UV.

## PODZIĘKOWANIA

Badania były finansowane z projektu *Badań Młodych Naukowców* (nr 538-8620-B773-17) oraz ze środków Narodowego Centrum Nauki (grant nr 2015/17/D/ST5/01331).

## LITERATURA

- [1] Anastas P.T, Kirchoff M.M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686–694.
- [2] Zaleska A. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents Eng.* 2 (2008) 157–164.



- 
- [3] Parnicka P., Mazierski P., Grzyb T., Wei Z., Kowalska E., Ohtani B., Klimczuk T., Nadolna J. Preparation and photocatalytic activity of Nd-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Insight into the excitation mechanism under visible light, *J. Catal.* 353 (2017) 211–222.
- [4] Parnicka P., Mazierski P., Grzyb T., Lisowski W., Kowalska E., Ohtani B., Zaleska-Medynska A., Nadolna J. Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO<sub>2</sub>, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 447–459.
- [5] Tryba B. Increase of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by carbon and iron modifications, *Int. J. Photoenergy.* 2008 (2008) 1–15.
- [6] Maletić M., Vukčević M., Kalijadis A., Janković-Častvan I., Dapčević A., Laušević Z., Laušević M. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/carbon composites and their application for removal of organic pollutants, *Arab. J. Chem.* (2016).

Ewa PAWŁOWSKA, Piotr TABERO

## WYKORZYSTANIE SPEKTROSKOPII IR i UV-Vis-NIR/DRS DO BADANIA FAZ TWORZĄCYCH SIĘ W UKŁADACH $Nb_2O_5-MO_3$ , GDZIE M = Mo i W

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

### WSTĘP

Przeegląd literatury na temat układu  $Nb_2O_5-WO_3$  wykazał, że w wyniku reakcji pomiędzy jednoskośną odmianą tlenku niobu(V),  $H-Nb_2O_5$ , a jednoskośną odmianą  $WO_3$  w zakresie od 8 do 50 % molowych  $Nb_2O_5$  w mieszaninie z  $WO_3$  tworzą się trzy fazy:  $Nb_4W_7O_{31}$ ,  $Nb_8W_9O_{47}$  i  $Nb_2WO_8$  [1]. Pierwsza z nich stanowi prawidłowy zrost fazy o strukturze zawierającej bipiramidy pentagonalne z domeną o strukturze  $ReO_3$ , gdy druga,  $Nb_8W_9O_{47}$ , jest blisko spokrewniona strukturalnie z tetragonalnym brązem wolframowym  $K_6W_{10}O_{30}$ , gdzie tylko część z dostępnych tuneli pentagonalnych jest obsadzona jonami metalu i tlenu. Dalszy wzrost zawartości  $Nb_2O_5$  powyżej 50 % molowych prowadzi do pojawienia się w układzie szeregu faz o strukturze blokowej. Pierwsza z nich,  $Nb_{18}W_8O_{69}$  [1], zawiera w swojej strukturze bloki typu  $ReO_3$  zbudowane z połączonych tylko narożami oktaedrów  $MO_6$ , o wymiarach  $5 \times 5 \times \infty$ , natomiast część jonów metali dodatkowo obsadza w prawidłowy sposób luki tetraedryczne występujące pomiędzy blokami. Kolejne fazy:  $Nb_{16}W_5O_{55}$ ,  $Nb_{14}W_3O_{44}$  i  $Nb_{12}WO_{33}$  zawierają bloki o wymiarach odpowiednio  $4 \times 5 \times \infty$ ,  $4 \times 4 \times \infty$  i  $4 \times 3 \times \infty$  oraz tetraedry  $MO_4$  [1]. W przypadku układu  $Nb_2O_5-MoO_3$  synteza faz z użyciem  $H-Nb_2O_5$  pozwala na otrzymanie trzech faz:  $Nb_2Mo_3O_{14}$ ,  $Nb_{14}Mo_3O_{44}$  i  $Nb_{12}MoO_{33}$  [1]. W wyniku prac prowadzonych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej z użyciem odmiany  $T-Nb_2O_5$  otrzymano czwartą fazę, o sumarycznym wzorze  $Nb_8Mo_9O_{47}$ .  $Nb_8Mo_9O_{47}$  i  $Nb_2Mo_3O_{12}$  należą do faz o strukturze tunelowej i są zbudowane z bipiramid pentagonalnych i oktaedrów [1]. Fazy  $Nb_{14}Mo_3O_{44}$  i  $Nb_{12}MoO_{33}$  są izostrukuralne z fazami  $Nb_{14}W_3O_{44}$  i  $Nb_{12}WO_{33}$  tworzącymi się w układzie  $Nb_2O_5-WO_3$  [1].

Pomimo licznych prac na temat tych układów nadal istnieją sprzeczne opinie badaczy na temat struktury tworzących się w nich faz. Nie przeprowadzono także systematycznych badań metodami IR i UV-Vis. Spektroskopia IR pozwala na badanie deformacji poliedrów koordynacyjnych budujących strukturę faz i umożliwia zweryfikowanie wyników badań strukturalnych, natomiast spektroskopia UV-Vis pozwala na określenie charakterystycznych dla nich pasm absorpcji. Z uwagi na fakt, że w strukturze faz tworzących się w układach  $Nb_2O_5-MO_3$  występują tunele, które mogą służyć jako ścieżki łatwej dyfuzji litu, są one potencjalnymi komponentami do produkcji elektrod w akumulatorach litowych.

Celem przedstawionej pracy było przeprowadzenie systematycznych badań faz tworzących się w układach  $Nb_2O_5-MoO_3$  i  $Nb_2O_5-WO_3$  z wykorzystaniem metod spektroskopowych IR i UV-Vis/DRS.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Syntezę faz tworzących się w układach  $Nb_2O_5-MO_3$ , gdzie  $M = Mo$  i  $W$  prowadzono z użyciem jednoskośnej odmiany  $WO_3$ , rombowej odmiany  $MoO_3$ , rombowej odmiany  $T-Nb_2O_5$  i jednoskośnej odmiany  $H-Nb_2O_5$ . Odważone w odpowiednich proporcjach reagenty były ucierane w moździerzu agatowym i poddawane prażeniu w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 600–1100°C. Do badań spektroskopowych wytypowano  $T-Nb_2O_5$ ,  $H-Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ , roztwór stały  $WO_3$  w  $T-Nb_2O_5$ , roztwór stały  $WO_3$  w  $M-Nb_2O_5$ ,  $Nb_8W_9O_{47}$ ,  $Nb_2WO_8$ ,  $Nb_{14}W_3O_{44}$ ,  $Nb_{12}WO_{33}$ ,  $Nb_8Mo_9O_{47}$ ,  $Nb_2Mo_3O_{12}$ ,  $Nb_{14}Mo_3O_{44}$  i  $Nb_{12}MoO_{33}$  oraz dodatkowo jako substancje wzorcowe  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Ba_2ZnWO_6$ ,  $ZnWO_4$ ,  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $HoNbO_4$  i  $AlNbO_4$ . Otrzymane fazy zidentyfikowano z pomocą metody XRD (dyfraktometr Empyrean II, PANalytical, promieniowanie  $CuK\alpha$ , monochromator grafitowy, detektor paskowy PIXcel<sup>3D</sup>). Jednofazowe próbki otrzymane w ramach przedstawionej pracy były poddawane badaniu metodą spektroskopii IR (spektrometr IR Specord M80, pastylki w KBr w stosunku 1 : 300) i metodą UV-Vis-NIR/DRS (spektrometr Jasco V-670 wyposażony w sferę całkowitą PIN 757).

## WYNIKI I DISKUSJA

Przeprowadzone badania wykazały, że synteza faz w układzie  $Nb_2O_5-MoO_3$  rozpoczyna się już w temperaturze 600°C, gdy w przypadku układu  $Nb_2O_5-MoO_3$  w temperaturze 700°C. Wykorzystanie próbek wzorcowych  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Ba_2ZnWO_6$ ,  $ZnWO_4$ ,  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $HoNbO_4$  i  $AlNbO_4$  zawierających w swojej strukturze poliedry koordynacyjne, o znanych i bardzo zróżnicowanych stopniach zdeformowania, pozwoliło na dokonanie oceny stopnia deformacji poliedrów  $MO_x$  budujących strukturę badanych faz i zweryfikowanie danych literaturowych. Przeprowadzone badania wykazały obecność we wszystkich widmach IR faz tworzących się w układach  $Nb_2O_5-MoO_3$  i  $Nb_2O_5-WO_3$  pasm absorpcji w zakresie 800–1000  $cm^{-1}$ . Wskazuje to na bardzo duży stopień deformacji poliedrów budujących ich strukturę. Ponadto zarejestrowane widma IR różnią się znacznie pod względem liczby pasm absorpcji, ich położenia i intensywności, co pozwala na jednoznaczny identyfikację poszczególnych faz. Widma  $Nb_{12}WO_{33}$  i  $Nb_{12}MoO_{33}$  oraz  $Nb_{14}W_3O_{44}$  i  $Nb_{14}MoO_{44}$  wykazywały duże podobieństwo do siebie potwierdzając izostrukuralność tych faz. Analiza zarejestrowanych widm UV-Vis/DRS związków chemicznych tworzących się w układach  $Nb_2O_5-MoO_3$  i  $Nb_2O_5-WO_3$  wykazała nieznaczne przemieszczanie się pasm absorpcji w stronę większych długości fal wraz ze wzrostem zawartości  $WO_3$  lub  $MoO_3$  w badanych fazach.

## LITERATURA

- [1] Tabero P. *Synteza i niektóre właściwości faz o strukturze blokowej*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010, ISBN 978-83-7663-047-2, monografia.

Kinga PIECZYŃSKA, Marta PAWLIKOWSKA, Elżbieta TOMASZEWICZ

## NOWE NANO- I MIKROKRystaliczne MATERIAŁY DOTOWANE JONAMI $Mn^{2+}$ I $Pr^{3+}$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Matryce molibdenianowa i wolframianowa są łatwo dostępne dla wbudowującego się jonu prazeodymu(III) ponieważ charakteryzują się one znaczą odpornością na zdefektowanie sieci krystalicznej. Możliwe jest uzyskanie monokryształów molibdenianu(VI) wapnia(II) ( $CaMoO_4$ ) w dużych rozmiarach, a domieszkowanie ich jonami prazeodymu(III) prowadzi do otrzymania materiałów wykorzystywanych przy wzmacnianiu światła w światłowodach systemów komunikacyjnych. Zmniejszając rozmiar ziaren w materiałach otrzymuje się nanomateriały, które wykazują lepsze własności fizyko-chemiczne i mechaniczne w porównaniu z mikrokryształicznymi proszkami otrzymywanymi np. metodą wysokotemperaturowego spiekania [1, 2].

Przeprowadzono syntezę nowego roztworu stałego opartego na  $CaMoO_4$  i domieszkowanego jednocześnie jonami  $Mn^{2+}$  i  $Pr^{3+}$ . Nowy roztwór stały otrzymano na dwa sposoby: metodą reakcji w fazie stałej oraz tzw. metodą „spaleniową” (ang. *combustion method*).

Do syntezy metodą reakcji w fazie stałej przygotowano szereg mieszanin zawierających zmieszane ze sobą, w odpowiednich stosunkach molowych:  $CaMoO_4$ ,  $MnMoO_4$  oraz  $Pr_2(WO_4)_3$ . Próbkę poddawano kilkuetapowemu spiekaniu w piecu wysokotemperaturowym, następnie schładzano do temperatury pokojowej i homogenizowano w moździerzu agatowym. Skład fazowy otrzymanych w ten sposób materiałów badano metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD).

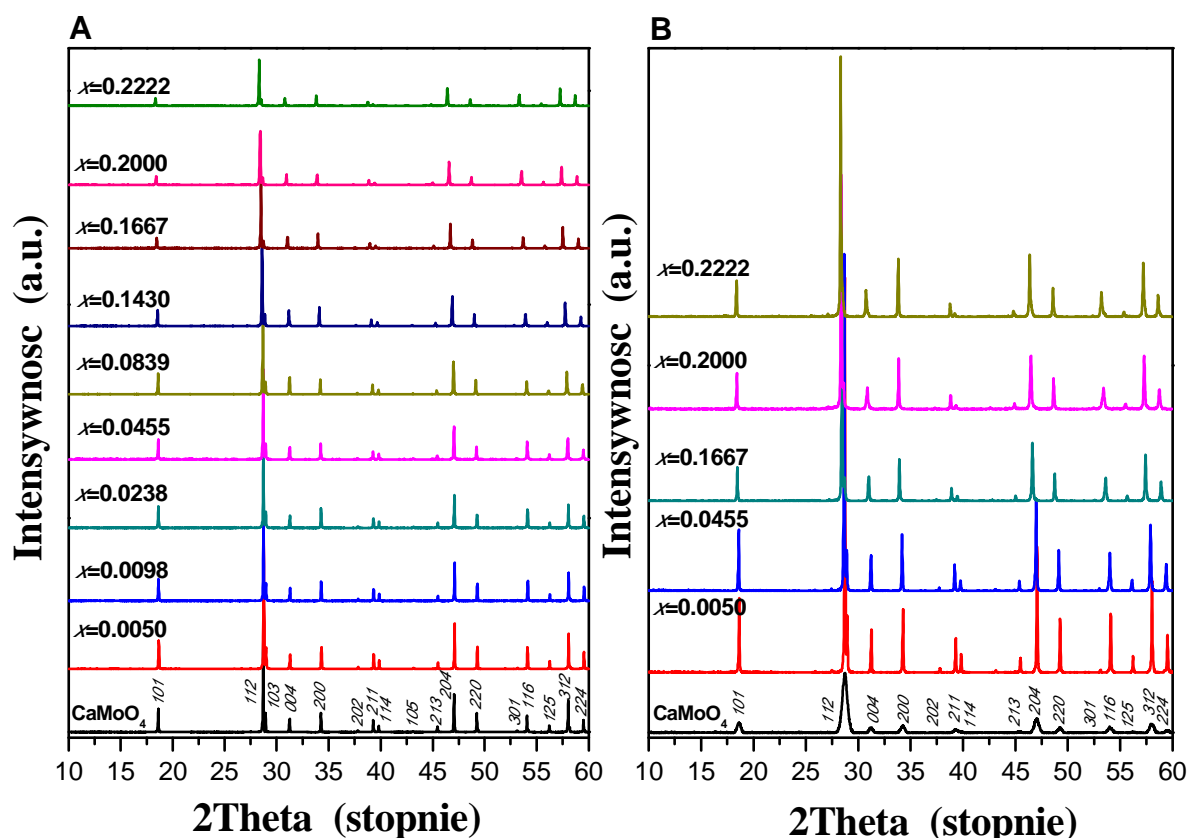
Do otrzymania próbek nanokryształicznych wykorzystano metodę „spaleniową”. Do syntezy tą metodą wykorzystano następujące prekursorzy:  $CaCO_3$  (prekursor Ca),  $MnO$  (prekursor Mn),  $Pr_6O_{11}$  (prekursor Pr),  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 1,36H_2O$  (prekursor Mo) oraz  $(NH_4)_{10}W_{12}H_2O_{42} \cdot 3,45H_2O$  (prekursor W). Mieszano ze sobą odpowiednie naważki prekursorów Ca, Mn oraz Pr i roztwarzano je w obecności rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu azotowego(V) oraz hydratu kwasu cytrynowego. Następnie całość zobojętniano za pomocą wodnego roztworu amoniaku do pH~5. W kolejnym etapie przygotowano roztwór zawierający prekursorzy Mo i W. Po połączeniu obu roztworów całość powoli odparowywano na płycie grzewczej w celu odparowania rozpuszczalnika. W kolejnym etapie próbki wypalano w temperaturze 300°C oraz 900°C (2 godziny). Po wypaleniu próbki schładzano do temperatury pokojowej i ucierano w moździerzu agatowym. Skład fazowy otrzymanych w ten sposób nanomateriałów określono metodą XRD. Zarówno próbki otrzymane metodą reakcji w fazie stałej oraz metodą „spaleniową” poddano badaniom: metodą spektroskopii w podczerwieni (IR), UV-vis oraz wyznaczono ich gęstość [2, 3].

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowy pustowęzłowy substytucyjny roztwór stały któremu przypisano wzór:  $Ca_{1-3x-y}Mn_y Pr_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ , gdzie  $x$  oznacza wakan-

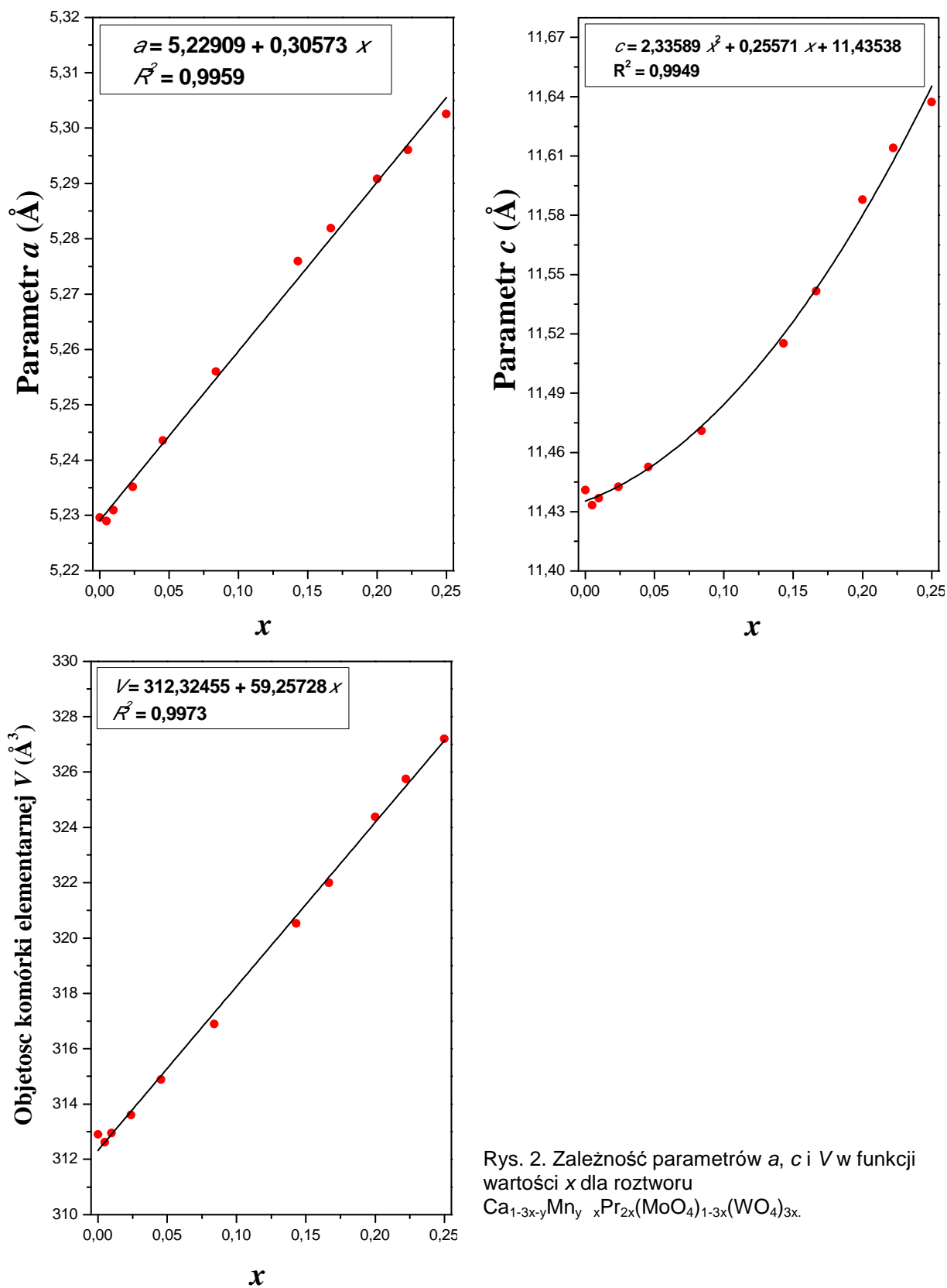
cje w sieci kationowej. Wyznaczono również zakres homogeniczności tego roztworu, który jest następujący:  $0 < x \leq 0,2222$ , gdy  $y = 0,0200$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Pr^{3+}$  w matrycy  $CaMoO_4$  linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych analizowanych roztworów przesuwają się w kierunku niższych wartości kątów  $2\theta$  (rys. 1). Dyfraktogramy proszkowe matrycy oraz wszystkich otrzymanych próbek poddano procedurze wskaźnikowania, tj. obliczono parametry komórki elementarnej. Wykazano, że wszystkie fazy krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazują strukturę typu szelitu. Wykazano, że parametr  $a$  oraz objętość komórki elementarnej ( $V$ ) spełniają prawo Vegarda (liniowa zależność obu wielkości w funkcji parametru  $x$ ). Z kolei parametr  $c$  zmienia się parabolicznie w miarę jak wzrasta stężenie jonów  $Pr^{3+}$  w strukturze matrycy (rys. 2).

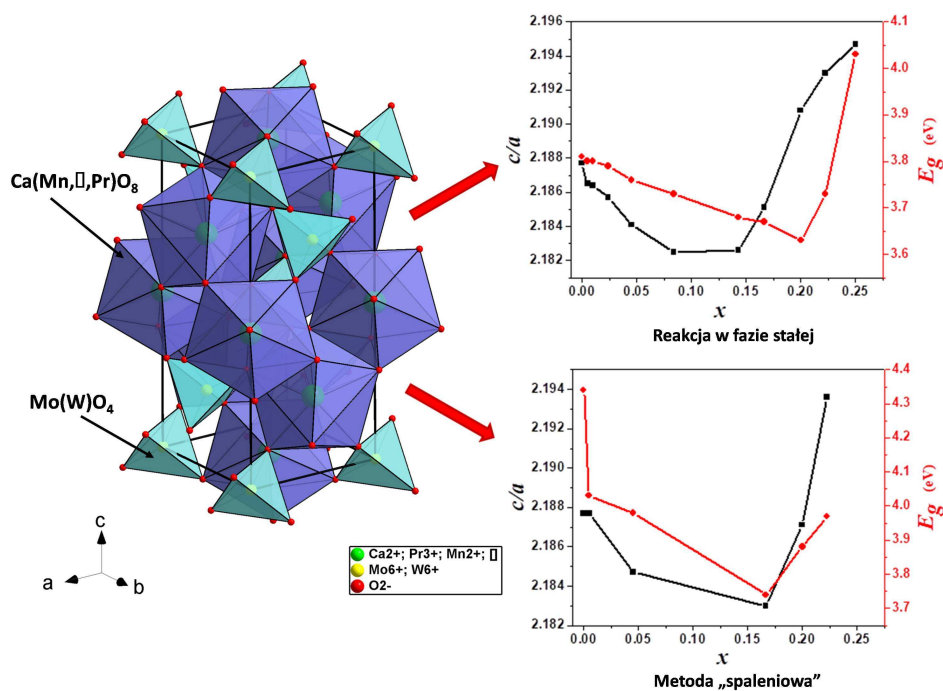
Na podstawie badań metodą spektroskopii UV-vis wyznaczono wartość prostej przerwy energetycznej ( $E_g$ ) wszystkich analizowanych materiałów. Wykazano, że  $E_g$  dla wszystkich próbek roztworu osiąga wartości wyższe niż 3 eV. Zaobserwowano także, że wyznaczone wartości  $E_g$  dla materiałów otrzymanych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



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe próbek otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej (A) oraz metodą „spaleniową” (B)



Rys. 2. Zależność parametrów  $a$ ,  $c$  i  $V$  w funkcji wartości  $x$  dla roztworu  $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y \text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ .



Rys. 3. Struktura typu szelitu z zaznaczonymi tetraedrami  $Mo(W)O_4$  i dodekaedrami  $Ca(Mn, \square, Pr)O_8$  oraz zależność parametru  $c/a$  i wartości przerwy energetycznej  $E_g$  w funkcji parametru  $x$  dla próbek otrzymanych metodą reakcji w fazie stałej oraz metodą „spaleniową”

## PODZIĘKOWANIA

Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. ndzw., promotorowi rozprawy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.

## LITERATURA

- [1] Hanuza J., Hermanowicz K., Macalik L., Mączka M., Tomaszewski P.E. Kompleksowe podwójne molibdeniany i wolframiany – ich struktura i właściwości spektroskopowe. *Chemia koordynacyjna w Polsce*, cz. II ed. J. Ziółkowski (Wrocław: Uniwersytet i Polskie Towarzystwo Chemiczne) (2008) 337–362.
- [2] Pawlikowska M., Fuks H., Tomaszewicz E. Solid state and combustion synthesis of  $Mn^{2+}$ -doped scheelites – their optical and magnetic properties. *Ceram. Int.* 43 (2017) 14135–14145.
- [3] Piątkowska M., Fuks H., Tomaszewicz E., Kochmańska A.E. New vacancies and  $Gd^{3+}$ -doped lead molybdatotungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method. *Ceram. Int.* 43 (2017) 7839–7850.

Katarzyna PRZYWECKA<sup>1</sup>, Barbara GRZMIL<sup>1</sup>, Krzysztof KOWALCZYK<sup>2</sup>

## **MODYFIKACJA POWIERZCHNIOWA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ANTYKOROZYJNYCH PIGMENTÓW FOSFORANOWYCH**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, <sup>1</sup>Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, <sup>2</sup>Instytut Polimerów ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

### **WPROWADZENIE**

Niegdyś jako pigmenty antykorozyjne stosowano głównie chromiany(VI) baru, cynku, a także ołów i jego mieszane tlenki [1]. Niestety, wykazywały one negatywny wpływ na środowisko, a także na zdrowie człowieka. Z tego powodu wycofano je z powszechnego użytku [1,2]. Spowodowało to wzrost zainteresowania mniej szkodliwymi substancjami, najczęściej nieorganicznymi o strukturze krystalicznej [3,4], które mogłyby być potencjalnymi inhibitorami korozji. Bardziej przyjazny dla środowiska niż wyżej wspomniane okazał się fosforan(V) cynku, którego toksyczność jest kilkukrotnie niższa niż chromianów(VI) [5–7]. Jednak zgodnie z europejskim rozporządzeniem CLP z 2008 r. [8] związek ten został zaklasyfikowany jako substancja o działaniu toksycznym względem organizmów wodnych. Postawiło to przed naukowcami nowe wyzwanie, którym jest znalezienie nietoksycznych materiałów wykazujących co najmniej zbliżone właściwości ochronne do wyżej wspomnianego  $Zn_3(PO_4)_2$ .

Aktualnie prowadzi się wiele badań pod kątem pigmentów o obniżonej zawartości lub zupełnie pozbawionych cynku. Zaczęto całkowicie lub częściowo zastępować jony cynku innymi, np. jonami magnezu, wapnia, glinu, a nawet sodu oraz wprowadzać do układu inne związki, którymi mogą być borany, molibdeniany czy fosforomolibdeniany tych pierwiastków [9–13].

W dzisiejszych czasach dobre właściwości antykorozyjne to również jedno z najważniejszych wymagań stawianych organicznym powłokom ochronnym. Ich wykorzystanie w obszarze przeciwdziałania korozji to jedna z najpopularniejszych technik ówczesnej praktyki antykorozyjnej [14,15]. Od dawna wiadomo, że dodatek do powłok pigmentów antykorozyjnych poprawia ich właściwości ochronne [16]. Mechanizm ochronny takiej powłoki może opierać się na działaniu barierowym, chemicznym lub elektrochemicznym zawartych w niej pigmentów [17].

Jednakże, pigmenty antykorozyjne muszą spełniać pewne wymagania, aby mogły być z powodzeniem zaaplikowane w powłokach. Będzie to np. wysoki stopień rozróżnienia,

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Katarzyna Przywecka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: katarzyna.przywecka@zut.edu.pl



niska wartość liczby olejowej czy mała wielkość cząstek. Dlatego też czasem niezbędne jest przeprowadzenie modyfikacji powierzchniowej takiego materiału, aby poprawić jego właściwości.

W zaprezentowanych badaniach przedstawiono fizykochemiczne właściwości własnych pigmentów antykorozyjnych zawierających fosforany(V) glinu, strontu oraz wapnia, które po modyfikacji powierzchniowej oceniono pod względem skuteczności przeprowadzonej operacji, porównując właściwości materiałów modyfikowanych z wyjściowymi.

## **SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ**

Do otrzymania fosforanów(V) wykorzystano ekstrakcyjny kwas fosforowy (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.), kredę techniczną (Trzuskawica 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 solny (POCh S.A., Gliwice).

Syntezę prowadzono w reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. Do wodnego roztworu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego dozowano substraty zawierające stront, wapń lub glin. Za pomocą wodnego roztworu NaOH lub kwasu solnego doprowadzano pH 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 umieszczano w młynku perłkowym wraz z perełkami szklanymi i wodą destylowaną. 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  $\mu\text{m}$  i suszenie przez 24 h w temperaturze 95°C. Otrzymany materiał rozdrabniano w młynku nożowym i przesiewano na sicie wibracyjnym o średnicy oczek 45  $\mu\text{m}$ . 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**

Przygotowane do modyfikacji powierzchniowej materiały analizowano pod względem: składu fazowego za pomocą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (Empyrean PANalytical); oznaczenia zawartości strontu, wapnia oraz glinu metodą ICP-AES (Optima 5300 DV, Perkin-Elmer) oraz fosforanów metodą spektrofotometryczną (Spekol 11, Carl Zeiss Jena). Według normy PN-EN ISO 787-5 określono liczbę olejową badanych materiałów (ilość oleju konieczna do całkowitego zwilżenia badanej substancji w formie proszku). Właściwości antykorozyjne oznaczono metodą szumów elektrochemicznych, a za pomocą automatycznego piknometru gazowego oznaczono gęstość helową (Ultrapyk 1200e, Micrometrics). Średnią wielkość cząstek określono za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek (LA-950V2

Laser Particle Size Analyzer, HORIBA). Stopień roztarcia materiałów oznaczono za pomocą grindometru w oparciu o normę PN-EN 21524.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

W celu przeprowadzenia modyfikacji powierzchniowej, otrzymano cztery materiały: fosforan(V) strontu (SP), mieszaninę fosforanów(V) glinu i strontu (SAP oraz SAP/ND), a także mieszaninę fosforanów(V) glinu i wapnia (CAP). Pigmenty te charakteryzowały się różnicowanym składem fazowym oraz chemicznym. Metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej zidentyfikowano krystaliczne produkty syntezy, takie jak  $\text{SrPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$  oraz  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a także niewielkie ilości nieprzereagowanego  $\text{SrCO}_3$  i  $\text{CaCO}_3$ . W przypadku fosforanów(V) glinu i strontu oraz fosforanów(V) glinu i wapnia wykazano również obecność fazy amorficznej, którą prawdopodobnie był  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Liczba olejowa uzyskanych materiałów mieściła się w przedziale 50–91 g/100 g. Średnia wielkość cząstek pigmentów przed modyfikacją wynosiła od 12,9  $\mu\text{m}$  (SP) do 25,8  $\mu\text{m}$  (CAP). Na podstawie badań elektrochemicznych wykazano, iż najlepszymi właściwościami ochronnymi charakteryzowały się materiały SP oraz SAP/ND (gęstość ładunku odpowiednio: 0,00001  $\text{mC}/\text{cm}^2$  oraz 0,000004  $\text{mC}/\text{cm}^2$ ). Mogło mieć to związek z obecnością w ich składzie nieprzereagowanego węgla strontu, który poprawiał właściwości antykorozyjne tych produktów.

Kolejnym etapem doświadczeń była modyfikacja powierzchniowa otrzymanych materiałów. Ponownie oznaczono ich właściwości fizyczne, które mogły ulec zmianie na skutek tej operacji, np. liczbę olejową czy średnią wielkość cząstek. Tabela 1. przedstawia wybrane właściwości otrzymanych pigmentów przed oraz po modyfikacji powierzchniowej.

Tabela 1. Wybrane właściwości otrzymanych pigmentów przed oraz po modyfikacji powierzchniowej

Symbol pigmentu	Przed modyfikacją powierzchniową			Po modyfikacji powierzchniowej			
	gęstość ładunku [ $\text{mC}/\text{cm}^2$ ]	liczba olejowa [g/100 g]	średnia wielkość cząstek [ $\mu\text{m}$ ]	modyfikator	dodatek [nst]	liczba olejowa [g/100 g]	średnia wielkość cząstek [ $\mu\text{m}$ ]
SP	0,00001	50	12,9	Wacker E10	0,5	41	2,4
				Pluriol P600	0,5	37	1,8
SAP	14,13	68	20,0	TMP	1,0	64	3,0
SAP/ND	0,000004	86	17,9	TMP	0,5	84	6,4
CAP	22,01	91	25,8	Pluriol P600	4,0	70	3,2

nst – na 100 cz. mas. podstawowego składnika lub kompozycji

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć znaczną zmianę średniej wielkości cząstek, która po modyfikacji wynosiła od 1,8  $\mu\text{m}$  do 6,4  $\mu\text{m}$ . Zaobserwowano również obniżenie liczby olejowej materiałów, których obróbkę powierzchniową prowadzono za pomocą emulsji oleju silikonowego Wacker E10 oraz glikolu polipropylenowego Pluriol P600, z kolei w przypadku modyfikacji trimetylopropanem nie wykazano żadnego wpływu modyfikacji na liczbę olejową.

Zawartości poszczególnych pierwiastków w pigmentach po obróbce powierzchniowej wynosiły: 35,10–45,66% mas. Sr, 4,52–9,46% mas. Al, 30,09–35,63 % mas. P w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,17–2,67% mas. Na oraz 16,24% mas. Ca dla materiału CAP, który jako jedyny zawierał wapń.

Stwierdzono, iż modyfikacja powierzchniowa fosforanowych pigmentów antykorozyjnych jest zasadna. Pozytywnie wpływa ona na właściwości materiałów mające istotne znaczenie przy aplikacji w powłokach. Zapobiega ona aglomeracji cząstek, obniża liczbę olejową, średnią wielkość cząstek oraz zwiększa stopień rozrarcia. Jednocześnie nie wpływa na właściwości antykorozyjne otrzymanych pigmentów oraz gęstość helową.

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., Brodinová J. Spinel and rutile pigments containing Mg, Ca, Zn and other cations for anticorrosive coatings. *Anti-Corros. Methods Mater.* 50 (2003) 352–363.
- [2] Klaassen C.D. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, wydanie piąte. McGraw Hill. Nowy Jork 1996.
- [3] Galliano F., Landolt D. Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel. *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 217–225.
- [4] 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 (2003) 280–287.
- [5] Kukackova H., Vraštilová A., Kalendová A. Non-toxic Anticorrosive Pigments Intended for Applications in High-solids and Waterborne Paints. *Physics Procedia* 44 (2013) 238–246.
- [6] Zubielewicz M., Gnot W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 358–371.
- [7] Deyá C., Blustein G., del Amo B., Romagnoli R. Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions. *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 1–6.
- [8] 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.
- [9] Łuczka K., Grzmil B., Sreńscek-Nazzal J., Kowalczyk K. Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates. *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1000–1007.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment. *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1155–1162.
- [13] Mousavifard S.M., MalekMohammadi Nouri P., Attar M.M., Ramezanzadeh B. The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating. *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1031–1039.
- [14] 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 (2006) 83–94.
- [15] 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 (2002) 133–142.
- [16] Mošner P., Kalendová A., Koudelka L. The effects of the mode of preparation on the anticorrosion properties of Ca□Zn and Mg□Zn borophosphates. *Pigm. Resin Technol.* 32 (2003) 166–174.
- [17] 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 (2005) 756–762.

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

## HERBICYDOWE 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTANY Z KATIONEM 1-ALKILO-4-HYDROKSY-1-METYLOPIPERYDINIOWYM

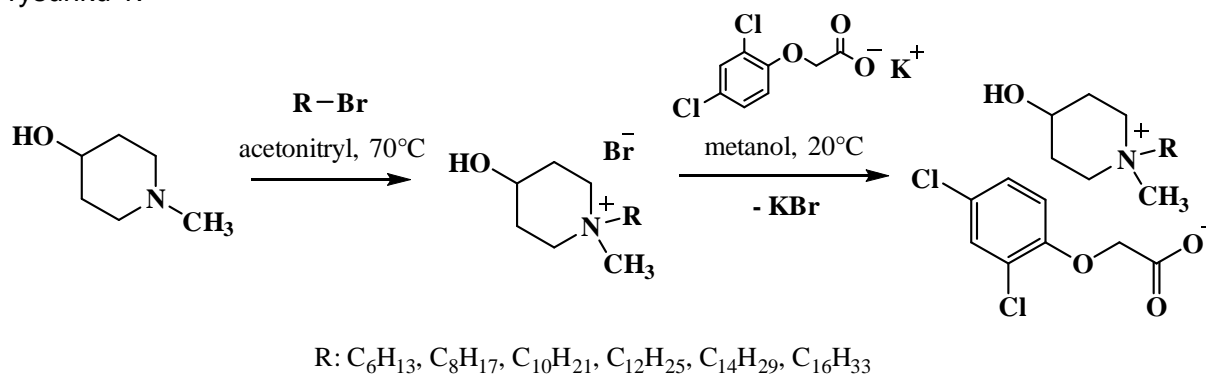
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Wśród metod ochrony roślin uprawnych użycie środków chemicznych charakteryzuje się szczególnie wysoką efektywnością zwalczania organizmów szkodliwych i relatywnie niskim kosztem, dlatego użycie pestycydów jest powszechne w ochronie upraw wielkopowierzchniowych. Szczególnie silne obniżenie plonów wywołuje obecność chwastów, dlatego też herbicydy są jedną z najczęściej stosowanych klas pestycydów. W ochronie upraw stosuje się substancje aktywne działające selektywnie, do których należą m.in. fenoksykwasy, np. kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) lub kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Powszechne i intensywne użycie tychże środków może jednak skutkować akumulacją substancji czynnych w środowisku a także przenikaniem ich do wód gruntowych [1], zatem konieczne jest poszukiwanie sposobów na obniżenie skutecznej dawki herbicydu.

Jednym z rozwiązań skutkujących intensyfikacją działania herbicydu jest przeprowadzenie go w formę jonową, co najczęściej skutkuje wytworzeniem cieczy jonowej. Mianem cieczy jonowych określa się sole charakteryzujące się temperaturą topnienia niższą niż 100°C, zawierające kation organiczny oraz anion o charakterze organicznym lub nieorganicznym. Jest to wysoce różnorodna grupa związków, których właściwościami można w łatwy sposób sterować poprzez modyfikacje strukturalne. Właściwość ta, w połączeniu z charakterystycznymi parametrami wynikającymi z budowy jonowej, warunkuje łatwość uzyskania biozgodnych cieczy jonowych charakteryzujących się wysokim potencjałem aplikacyjnym, m.in. jako wszechstronne i bezpieczne rozpuszczalniki, ekstrahenty lub elektrolity. Ciecze jonowe zawierające co najmniej jeden jon o aktywności chwastobójczej określa się mianem herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids* – HILs). Pierwsze związki z tej klasy opisano w roku 2011 [2]. Istotną zaletą większości herbicydowych cieczy jonowych jest ich wysoka aktywność powierzchniowa, co przekłada się na intensyfikację aktywności herbicydowej i obniżenie skutecznej dawki substancji aktywnej bez dodatku potencjalnie szkodliwych bądź trudno biodegradowalnych adiuwantów.

Niniejsze badania stanowią kontynuację rozwoju koncepcji cieczy jonowych posiadających aktywność herbicydową. Otrzymano szereg nowych związków należących do tej grupy zawierających anion pochodzący od fenoksykwasu 2,4-D oraz kation będący zmodyfikowaną pochodną mepikwatu, który jest regulatorem wzrostu roślin. Syntezy cieczy jonowych przeprowadzono według metody dwuetapowej – w pierwszym etapie przeprowadzono reakcję

czwartorzędowania 4-hydroksy-1-metylopiperydyny z użyciem 1-bromoalkanów o długości łańcucha alkilowego od 6 do 16 atomów węgla. Po uzyskaniu czwartorzędowych bromków amoniowych przeprowadzono reakcję wymiany anionu bromkowego na anion 2,4-dichlorofenoksyoctanowy, która stanowiła drugi etap procesu. Syntezę zilustrowano na rysunku 1.



Rys. 1. Synteza 2,4-fenoksyoctanów 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowych

Opracowana metoda syntezy okazała się wydajna – uzyskano produkty w ilości co najmniej 90% ilości teoretycznej. Otrzymane związki charakteryzowały się również wysoką czystością w zakresie 92–98% dla prekursorów (1–6) oraz 96–99% dla herbicydowych cieczy jonowych (7–12). W przypadku związków 1–6 zbadano dodatkowo ich temperatury topnienia. Dla pochodnych zawierających dłuższe podstawniki alkilowe zaobserwowano topnienie w wyższej temperaturze, przekraczającej 100°C. Rezultaty syntez zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Otrzymane produkty – prekursorzy (1–6) oraz cieczy jonowe (7–12)

Prekursor	R	Wydajność [%]	Czystość <sup>a</sup> [%]	Temperatura topnienia [°C]	Ciecz jonowa	R	Wydajność [%]	Czystość <sup>a</sup> [%]
<b>1</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	90	–	53–54	<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	93	–
<b>2</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	92	–	55–56	<b>8</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	94	–
<b>3</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	93	93	94–95	<b>9</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	98	96
<b>4</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	93	95	111–112	<b>10</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	97	99
<b>5</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	97	92	103–105	<b>11</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	96	99
<b>6</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	90	98	100–101	<b>12</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	90	99

<sup>a</sup> według normy PN-EN ISO 2871-2:2010

Dla otrzymanych związków wykonano analizy spektroskopowe protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach obecne są wszystkie pasma charakteryzujące ich strukturę. Na widmach protonowych obecność anionu 2,4-dichlorofenoksyoctanowego w produktach drugiego etapu reakcji potwierdza pasmo przy przesunięciu chemicznym ok. 4,3 ppm (grupa metylenowa w anionie) oraz trzy pasma obecne w zakresie 6,8–7,5 ppm (atomy wodoru przyłączone do pierścienia aromatycznego).

Scharakteryzowana została również rozpuszczalność zsyntezowanych prekursorów i cieczy jonowych w wodzie oraz w dziewięciu wybranych rozpuszczalnikach protonowych i aprotonowych o zróżnicowanej polarności. Zaobserwowano, że wszystkie uzyskane związki były rozpuszczalne w wodzie, metanolu i dimetylosulfotlenku, a bromki amoniowe 1–6 wyka-

zywały dodatkowo wysokie powinowactwo do chloroformu. Obecność anionu bromkowego wpływała również na rozpuszczalność w izopropanolu. W przypadku cieczy jonowych **7–12** zauważona została silna zależność rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych od długości podstawnika alkilowego. Żaden z uzyskanych związków jonowych nie wykazywał tendencji do rozpuszczania się w heksanie.

Ostatnim z wykonanych badań było określenie właściwości chwastobójczej uzyskanych cieczy jonowych z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym. Zaobserwowano, że aktywność biologiczna została zachowana, ponadto była ona skorelowana z długością łańcucha alkilowego obecnego w strukturze kationu. Otrzymane rezultaty w większości przypadków były znacznie lepsze niż wyniki uzyskane dla preparatu odniesienia, którym był dostępny w handlu herbicyd zawierający kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jako substancję czynną. Można zatem potwierdzić, że przeprowadzenie herbicydowych fenoksykwasów w formę aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych skutkuje znacznym podwyższeniem ich aktywności biologicznej i obniżeniem skutecznej dawki substancji aktywnej w porównaniu z preparatami dostępnymi obecnie na rynku.

## LITERATURA

- [1] Rippy M.A., Deletic A., Black J., Aryal R., Lampard J.-L., Tang J.Y.-M., McCarthy D., Kolotelo P., Sidhu J., Gernjak W. Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. *Water Res.* 115 (2017) 245–255.
- [2] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetraedron* 67 (2011) 4838–4844.

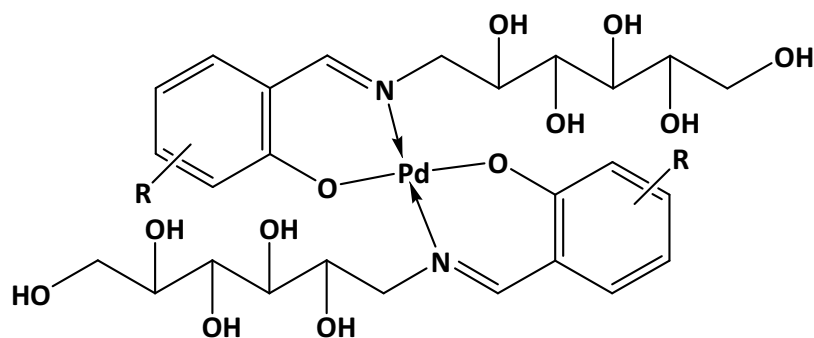
Anna RZUCHOWSKA<sup>1</sup>, Anna SZADY-CHEŁMIENIECKA<sup>1</sup>,  
Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK<sup>2</sup>, Wojciech SCHILF<sup>3</sup>, Zbigniew ROZWADOWSKI<sup>1</sup>

## **BADANIA SPEKTROSKOPOWE ORAZ WSTĘPNA OCENA AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ I KATALITYCZNEJ KOMPLEKSÓW PALLADOWYCH ZASAD SCHIFFA, POCHODNYCH AMINOCUKRÓW**

<sup>1</sup>Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Zakład Chemii Analitycznej, <sup>2</sup>Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zakład Biotechnologii, <sup>3</sup>Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

Zasady Schiffa oraz ich kompleksy z metalami od wielu lat są przedmiotem intensywnych badań. Szczególne zainteresowanie budzą iminy, pochodne produktów pochodzenia naturalnego takie jak aminokwasy czy aminocukry. Zainteresowanie to wynika z wykorzystywania zasad Schiffa jako ligandów kompleksów o właściwościach katalitycznych czy też związków o właściwościach biologicznych, a także tworzenia imin jako produktów pośrednich w wielu procesach biologicznych [1–7]. Dobór aldehydów umożliwia modyfikację struktury zasad Schiffa, co przekłada się bezpośrednio na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną. Celem przeprowadzonych badań było porównanie właściwości spektroskopowych, aktywności biologicznej ligandów zasad Schiff i ich kompleksów palladowych oraz ich wykorzystanie jako katalizatorów w reakcji Hecka. Wybór pochodnych 1-amino-1-deoksy-D-sorbitolu wynika ze stosunkowo niewielkiej liczby informacji literaturowych dotyczących tego typu pochodnych [8–15].

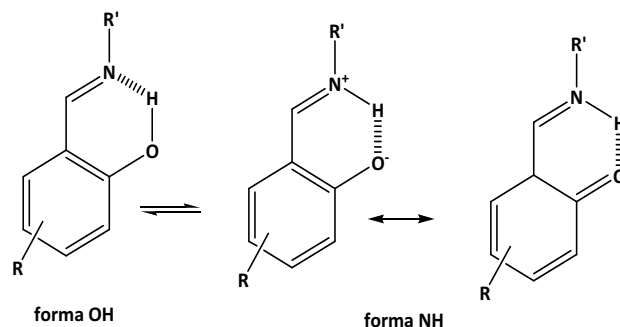
Badane zasady Schiffa zostały otrzymane zgodnie z informacjami dostępnymi w literaturze [8]. Kompleksy zasad Schiffa z palladem (rys. 1) zostały otrzymane metodą „one-pot” w reakcji z octanem palladu(II). Nowo otrzymane związki zostały w pełni scharakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C i <sup>15</sup>N NMR, FT-IR oraz UV-VIS. Dla wybranych zasad Schiffa i ich kompleksów porównano wyniki badań NMR w roztworze i w ciele stałym (CP MAS NMR). Badania aktywności biologicznej imin i ich kompleksów prowadzono metodą dyfuzyjno-krażkową wobec szczepów bakterii *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461) i *Escherichia coli* K12 (ATCC 25922) oraz grzybów *Candida albicans* (kolekcja ITChNilŚ) oraz *Penicillium chrysogenum* (kolekcja ITChNilŚ) z wykorzystaniem roztworów DMSO o stężeniu 10 mg/ml. O właściwościach przeciwdrobnoustrojowych badanych zasad Schiffa decydowała wielkość strefy zahamowania wzrostu wokół krążków. Otrzymane wyniki porównano z aktywnością biologiczną ligandów i wyjściowych aldehydów.



- |                          |              |
|--------------------------|--------------|
| (1) R=H                  | (5) R= 4-OMe |
| (2) R=5-Br               | (6) R= 3-OMe |
| (3) R=3,5-diCl           | (7) R= 3-OH  |
| (4) R= 5-NO <sub>2</sub> | (8) R= Naft. |

Rys. 1. Badane kompleksy palladu (II) zasad Schiffa, pochodne 1-amino-1-deoksy-D-sorbitolu

Większość interesujących właściwości zasad Schiffa i ich zdolności kompleksujących wynika z obecności wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i procesów przenoszenia protonu (rys. 2). Porównanie wybranych przesunięć chemicznych <sup>15</sup>N NMR w roztworze i w ciele stałym wyraźnie wskazuje na duże różnice w położeniu równowagi badanych imin. Największe różnice przesunięć chemicznych  $\Delta^{15}\text{N}$  równe  $\sim 100$  ppm zaobserwowano dla pochodnej (4), co wskazuje że ułamek molowy formy z przeniesionym protonem (NH) w roztworze wynosi około 0,4 natomiast w ciele stałym prawie 0,8. Podobnie duże różnice przesunięć chemicznych obserwowano dla pochodnej 3,5-diCl (3), natomiast zdecydowanie mniejsze dla pochodnej aldehydu salicylowego (1) i 2-hydroksynaftoesowego (8). Zbliżone wartości przesunięć chemicznych sugerują, że zarówno w roztworze jak i w ciele stałym ułamki form molowych formy NH są do siebie zbliżone.

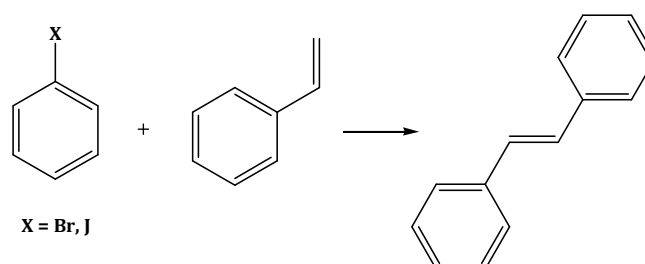


Rys. 2. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe oraz proces przenoszenia protonu w zasadach Schiffa

Kompleksy palladu(II) otrzymano metodą „one-pot” jako najbardziej efektywną i zgodną z zasadami „zielonej chemii” i dla porównania metodą II-etapową, typową w syntezie kompleksów. Stechiometrię otrzymywanych kompleksów potwierdzono z wykorzystaniem analizy elementarnej oraz analizy TG/DTA. Aktywność katalityczną otrzymanych kompleksów była



badana w reakcji Hecka (rys. 3) pomiędzy bromo- i jodobenzenem a styrenem zakresie temperatur 80–130°C w wybranych rozpuszczalnikach (etanol i DMF).



Rys. 3. Badanie aktywności katalitycznej w reakcji Hecka

Otrzymane kompleksy palladowe wykazywały bardzo umiarkowaną aktywność biologiczną, która w większości badanych związków była mniejsza niż aktywność biologiczna wyjściowych ligandów i aldehydów [13]. Największą aktywność biologiczną zaobserwowano dla pochodnej aldehydu 4-hydroksyalicylowego, co potwierdza doniesienia literaturowe, że podstawniki pozycji 4 w pierścieniu aromatycznym mają istotny wpływ na aktywność biologiczną imin [16].

## LITERATURA

- [1] Hajipour A.R., Sadeghi A.R., Khorsandi Z. Pd nanoparticles immobilized on magnetic chitosan as a novel reusable catalyst for green Heck and Suzuki cross-coupling reaction: in water at room temperature. *Appl. Ogranometal. Chem.* 32 (2018), 4112–4123.
- [2] Faghieh Z., Neshat A., Wojtczak A., Faghieh Z., Mohammadi Z., Varestan S. Palladium (II) complexes based on Schiff base ligands derived from ortho-vanillin; synthesis, characterization and cytotoxic studies, *Inorganica Chimica Acta* 471 (2018):404–412.
- [3] Sedighipoor M., Kianfar A.H., Mohammadnezhad G., Görls H., Plass W. Unsymmetrical palladium(II) N,N,O,O-Schiff base complexes: Efficient catalysts for Suzuki coupling reactions, *Inorganica Chimica Acta* 476 (2018):20–26.
- [4] Şahina Ö., Özdemira Ü.Ö., Seferoğlu N., Genc Z.K., Kayad K., Aydınera B., Tekine S., Seferoğlu Z., New platinum (II) and palladium (II) complexes of coumarin-thiazole Schiff base with a fluorescent chemosensor properties: Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure determination, in vitro anticancer activity on various human carcinoma cell lines and computational studies, *J. Photochem. & Photobiology, B: Biology* 178 (2018): 428–439.
- [5] Metzler D.E. *In Biochemistry. The Chemical Reactions of Living Cells*, Vol. 1, Academic Press, New York, 2001 737–751.
- [6] Barbosa H.F.G., Attijoui M., Ferreira A.P.G., Dockal E.R., El Gueddari N.E., Moerschbacher B.M., Cavalheiro É.T.G. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes, *Molecules* 22 (2017): 1987–2006.
- [7] da Silva C.M, da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B, de Resende M.A., Martins C.V.B., de Fátima A., Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities, *Journal of Advanced Research* 2 (2011): 1–8.
- [8] Ávalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J. L., Light M. E., Palacios J. C., Pérez E. M. S., Chiral N-Acyloxazolidines: Synthesis, Structure, and Mechanistic Insights, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 661–672.
- [9] Ávalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J.L., Light M.E., Palacios J.C., Pérez E.M.S. Schiff bases from D-glucosamine and aliphatic ketones, *Carbohydrate Research* 345 (2010) 23–32
- [10] Szady-Chelmieniecka A., Ossowicz P., Schilf W., Rozwadowski Z., Spectral assignment and proton transfer studies of N-(R-salicylidene)-1-amino-1-deoxy-D-sorbitols, *Magn. Reson. Chem.* 53 (2015) 849–852.
- [11] Costamagna J., Lillo L.E., Matsuhira B., Nosedo M.D., Villagrán M. Ni(II) complexes with Schiff bases derived from amino sugars. *Carbohydr. Res.* 2003, 338, 1535–1542.

- [12] Kołodziej B., Grech E., Schilf W., Kamieński B., Makowski M., Dziembowska T., Rozwadowski Z.. Anomeric and tautomeric equilibria in D-2-glucosamine Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 844–845 (2007) 32–37.
- [13] Pelttaria E., Karhumäki E., Langshaw J., Peräkylä H., Elo H. Antimicrobial Properties of Substituted Salicylaldehydes and Related Compounds. *Z. Naturforsch.* 62c (2007) 487–497.
- [14] Harohally N.V., Cherita Ch., Bhatt P., Appaiah K.A.A. Antiaflatoxigenic and Antimicrobial Activities of Schiff Bases of 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde, Cinnamaldehyde and Similar Aldehydes, *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017) 8773–8778.
- [15] Tarantino G., Curcio M., Pica A., Carpentieri A., Cucciolito M.E., Ruffo F., Vitagliano A., Lega M. Hydrophilic Pd(0) Complexes Based on Sugars for Efficient Suzuki–Miyaura Coupling in Aqueous Systems, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014):4199–4208.
- [16] Murtaza S., Abbas A., Iftikhar K., Shamim S., Akhtar M. S., Razzaq Z., Naseem K., Elgorban Ab. M. Synthesis, biological activities and docking studies of novel 2,4-dihydroxybenzaldehyde based Schiff base, *Med. Chem. Res.* 25 (2016) 2860–2871.

Bartłomiej SAWICZ, Artur FRĄCKOWIAK, Piotr TABERO<sup>1</sup>

## REAKTYWNOŚĆ FAZ W UKŁADZIE $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

### WSTĘP

Z przeglądu literatury wynika, że zarówno tlenki tworzące układ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , jak i tworzące się w nim fazy, wykazują interesujące właściwości umożliwiające wykorzystanie ich do produkcji akumulatorów litowych, węglanowych ogniw paliwowych, trytu na potrzeby fuzji jądrowej, dozymetrów promieniowania wysokoenergetycznego oraz katalizatorów. W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabiera problem odzyskiwania litu ze zużytych akumulatorów litowych [1–5]. Pomimo licznych prac na temat układu  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  nadal istnieją różnice zdań badaczy dotyczące liczby tworzących się w nim faz, ich składu, warunków otrzymywania i właściwości. Dotychczas w literaturze opisano pięć związków chemicznych o następujących wzorach sumarycznych:  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiAlO}_2$  oraz  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . Ponadto związki  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  i  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  występują w postaci odmian niskotemperaturowych i wysokotemperaturowych, których zakresy termodynamicznej trwałości nie zostały jednoznacznie zdefiniowane [1–5].

Celem przedstawionej pracy była weryfikacja danych literaturowych na temat układu  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  i wykorzystanie różnych prekursorów tlenku glinu do otrzymywania faz. W świetle dostępnej literatury badania zmierzające do opracowania optymalnych metod syntezy faz i modyfikacji ich właściwości wydają się bardzo uzasadnione.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań porównawczych reaktywności faz w układzie  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  wytypowano dwa prekursor tlenku glinu:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czysty prażony i  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wyboru  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czystego prażonego dokonano z uwagi na fakt, że taki preparat nie był dotychczas wykorzystywany w charakterze prekursora tlenku glinu, gdy odmiana alfa tlenku glinu była wcześniej często używana przez różnych badaczy. Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa wykazała, że używany w ramach tej pracy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czysty prażony jest preparatem złożonym i zawiera mieszaninę odmian  $\gamma$ -,  $\delta$ - i  $\kappa-\text{Al}_2\text{O}_3$ . We wszystkich przypadkach prekursorem tlenku litu był węglan litu,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Jako modelowe wytypowano reakcje syntezy faz  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiAlO}_2$  oraz  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Do badania postępu reakcji i identyfikacji faz tworzących się w mieszaninach reakcyjnych

---

<sup>1</sup> Adres do korespondencji: Piotr Tabero, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Piotr.Tabero@zut.edu.pl

wykorzystano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na materiałach polikrystalicznych XRD (dyfraktometr Empyrean II, PANanalytical, Holandia, promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , monochromator grafitowy, detektor paskowy PIXcel<sup>3D</sup>). Odważone w odpowiednich proporcjach reagenty były ucierane w moździerzu agatowym i poddawane prażeniu w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 450–1000°C. Po każdym etapie kalcynacji przy pomocy metody XRD określano skład fazowy próbek, a następnie ogrzewano je w temperaturze o 50°C wyższej niż w poprzednim etapie. Jednofazowe próbki otrzymane w ramach przedstawionej pracy były dodatkowo poddawane badaniu metodą spektroskopii IR (spektrometr IR Specord M80, pastylki w KBr w stosunku 1 : 300).

## WYNIKI I DYSKUSJA

Badania przeprowadzone w ramach tej pracy wykazały, że synteza faz w układzie  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  w przypadku użycia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czystego prażonego jako prekursora tlenku glinu rozpoczyna się w temperaturze 450°C, natomiast podczas użycia  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  w temperaturze 550°C. W tych temperaturach postęp reakcji był jednak niewielki. Przeprowadzone badania wykazały, że jednofazowe próbki fazy  $\alpha-\text{LiAlO}_2$  można otrzymać tylko przy użyciu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  czystego prażonego. Faza ta jest trwała do temperatury 850°C, po wyżej której rozpoczyna się wolno biegnąca przemiana fazowa prowadząca do wysokotemperaturowej odmiany  $\gamma-\text{LiAlO}_2$ . Czystą fazę  $\gamma-\text{LiAlO}_2$  można otrzymać niezależnie od rodzaju użytego prekursora tlenku glinu. Z kolei jednofazową próbkę zawierającą niskotemperaturową odmianę związku  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  otrzymano tylko przy użyciu  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  jako prekursora. Niezależnie od rodzaju użytego prekursora tlenku glinu nie udało się otrzymać fazy o sumarycznym wzorze  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , a ponadto nie identyfikowano jej w mieszaninach reakcyjnych po żadnym etapie syntezy. Badania przeprowadzone metodą spektrofotometrii w poczerwieni wykazały, iż widma IR faz  $\alpha-\text{LiAlO}_2$ ,  $\gamma-\text{LiAlO}_2$  oraz  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  różnią się znacznie pod względem liczby pasm absorpcji i ich położenia, co pozwala na jednoznaczny identyfikację tych faz.

## LITERATURA

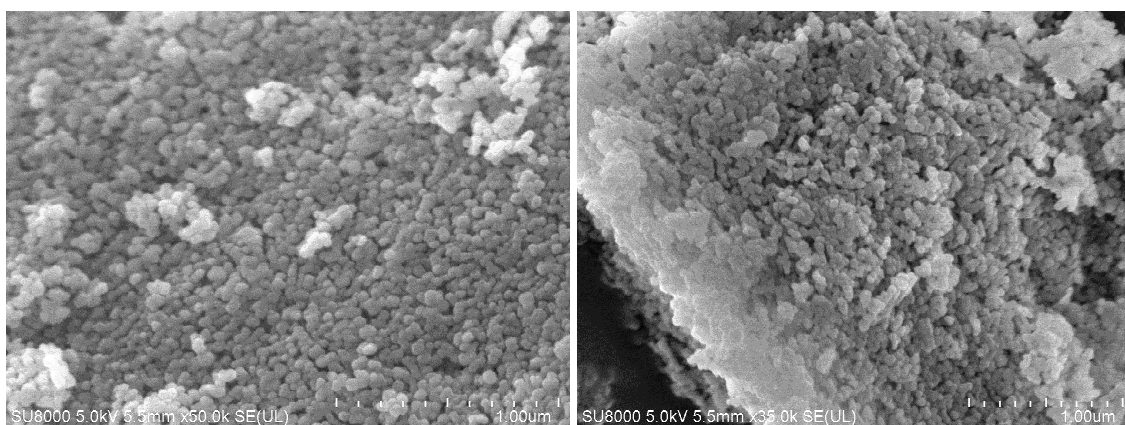
- [1] Fouad O.A., Farghaly F.I., Bahgat M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline  $\gamma-\text{LiAlO}_2$  from spent lithium-ion batteries. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 65–69.
- [2] Gao J., Xiao S., Shi R., Li H. Synthesis and ionic transport mechanisms of  $\alpha-\text{LiAlO}_2$ . *Solid State Ionics* 286 (2016) 122–134.
- [3] Özkan G., Incirkuş Ergençoglu V., Özkan G. Synthesis and characterization of solid electrolyte structure material ( $\text{LiAlO}_2$ ) using different kinds of lithium and aluminum compounds for molten carbonate fuel cells. *Indian J. Chem. Techn.* 23 (2016) 227–231.
- [4] Dhabekar B., Raja E.A., Gundu Rao T.K., Kher R.K., Bhatt B.C. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and ESR studies on  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ :Tb. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 47 (2009) 426–428.
- [5] Byker H.J., Eliezer I., Eliezer N., Howald R.A. Calculation of a Phase Diagram for  $\text{LiO}_{0.5}-\text{AlO}_{1.5}$  System. *J. Phys. Chem.* 83 (18) (1979) 2349–2355.

Paulina SIENKIEWICZ, Dominika DAROWNA, Sylwia MOZIA

## WPLYW ROZPUSZCZALNIKA NA WLAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, TRANSPORTOWE ORAZ SEPARACYJNE MEMBRAN Z POLIETEROSULFONU MODYFIKOWANYCH MgO

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

Jednym z głównych problemów eksploatacyjnych towarzyszących ciśnieniowym procesom membranowym takim jak mikrofiltracja i ultrafiltracja jest zjawisko blokowania membran przez substancje organiczne, nieorganiczne, a także rozwijający się na ich powierzchni biofilm. Przyczynia się to do obniżenia strumienia permeatu, wpływa na właściwości separacyjne membran, a także może prowadzić do ich uszkodzenia. Jednym z kierunków ograniczania tego niekorzystnego zjawiska jest modyfikacja membran. W ostatnich latach szczególna uwaga badaczy skierowana jest na zastosowanie w tym celu nanocząstek. W przedstawionej pracy zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika polimeru na właściwości fizykochemiczne, transportowe oraz separacyjne membran wytworzonych z polieterosulfonu (PES) z dodatkiem nanocząstek tlenku magnezu (MgONPs). Nanocząstki MgO otrzymano metodą zol-żel wykorzystując jako prekursor  $MgCl_2 \times 6H_2O$ . Nanomateriał poddano następnie kalcynacji w temperaturze  $450^\circ C$  przez 2 h. Analiza zdjęć (rys. 1) wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazała, iż otrzymano nanomateriał o owalnym kształcie i średnicy cząstek w zakresie  $139 \pm 18$  nm



Rys. 1. Zdjęcia SEM nanocząstek tlenku magnezu (MgONPs)

Nanocząstki dyspergowano w roztworze błonotwórczym z użyciem ultradźwięków. Membrany z polieterosulfonu (15% mas) otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) stosując jako kąpiel żelującą wodę o przewodności  $0,066 \mu S/cm$ . Do modyfikacji membran użyto MgONPs o stężeniu 5% mas w stosunku do masy polimeru. Zastosowano trzy

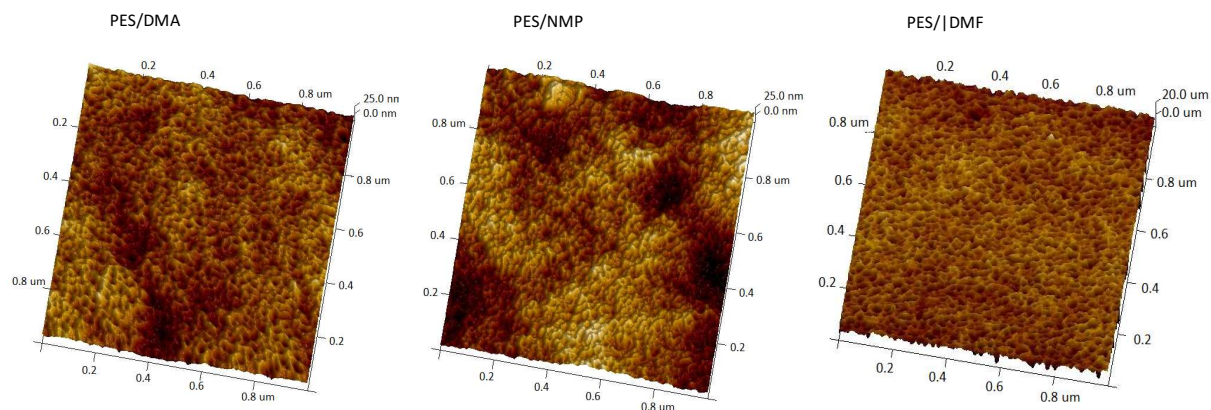
rozpuszczalniki: *N,N*-dimetyloformamid (DMF), *N*-metylo-2-pirolidon (NMP) oraz *N,N*-dimetyloacetamid (DMA).

Przepuszczalność otrzymanych membran określono wyznaczając maksymalny strumień permeatu ( $J_{\max}$ ) przy ciśnieniach transmembranowych ( $\Delta P$ ) 2 oraz 3 bar. Najwyższą przepuszczalność (tab. 1) odnotowano dla membrany PES/DMF ( $202 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ), zbliżoną wartość zaobserwowano również w przypadku PES/NMP ( $193 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ). Najniższą przepuszczalnością charakteryzowała się membrana PES/DMA ( $161 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne membran z polieterosulfonu

	Rodzaj membrany		
	PES/DMF	PES/NMP	PES/DMA
Przepuszczalność [ $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ]	202	193	161
Porowatość [%]	69,9	77,5	76,6
Chropowatość	2,6	3,1	2,9
Stopień retencji [%]	56	94	94

Na podstawie wyników analizy porowatości oznaczonej metodą grawimetryczną stwierdzono, że najbardziej porowate były membrany PES/NMP (77,5%), następnie PES/DMA (76,6%) oraz PES/DMF (69,9%). Zaobserwowano, że wzrostowi porowatości towarzyszył wzrost chropowatości powierzchni membran, wyznaczonej na podstawie zdjęć (rys. 2) uzyskanych z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych (AFM). Membrany o najlepiej rozwiniętej strukturze porowatej (PES/NMP) charakteryzowały się najwyższą chropowatością powierzchni (3,1).



Rys. 2. Zdjęcia AFM powierzchni membran

Właściwości separacyjne membran określono na podstawie retencji poli(glikolu etylenowego) (PEG) o masie cząsteczkowej 8 kDa. Separację prowadzono przy ciśnieniu transmembranowym 1 bar. Stwierdzono, że membrany PES/NMP oraz PES/DMA charakteryzują się stopniem retencji PEG wynoszącym 96%, natomiast stopień retencji w przypadku membrany otrzymanej z polieterosulfonu oraz *N,N*-dimetyloformamidu był znacznie mniejszy w stosunku do pozostałych i wynosił 56%.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki stwierdzono, że rodzaj rozpuszczalnika wpływał na właściwości transportowe i separacyjne membran z PES modyfikowanych MgO. Najwyższą przepuszczalnością wody charakteryzowała się membrana PES/DMF, natomiast membrany PES/NMP oraz PES/DMA, pomimo niższej przepuszczalności względem membrany PES/DMF, wykazywały znacznie lepsze właściwości separacyjne.

Piotr STACIWA<sup>1</sup>, Daniel SIBERA, Urszula NARKIEWICZ

## WPLYW STĘŻENIA AKTYWATORA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE SFER WĘGLOWYCH

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

Mikroporowate, sferyczne struktury węglowe są doskonałym materiałem do adsorpcji zanieczyszczeń zarówno z fazy gazowej (np. dwutlenek węgla), jak i ciekłej (np. adsorpcja barwników). Celem pracy było zbadanie wpływu zastosowanego stężenia aktywatora na właściwości fizyczne otrzymanego materiału.

### WPROWADZENIE

Coroczny wzrost światowej emisji dwutlenku węgla stanowi znaczne zagrożenie dla klimatu i egzystencji organizmów żywych. Wśród potencjalnych materiałów do adsorpcji dwutlenku węgla coraz większe znaczenie mają porowate sfery węglowe odznaczające się rozwiniętą powierzchnią właściwą, bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi, odpornością termiczną i znaczną przewodnością elektryczną. Aplikacja sfer węglowych jako adsorbentów dwutlenku węgla pozwoli na ograniczenie postępującego efektu cieplarnianego [1].

Istnieje wiele metod pozwalających na otrzymanie sferycznych materiałów węglowych. Do najważniejszych można zaliczyć:

- chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (osadzanie się materiału węglowego z gazowego prekursora),
- wyładowanie łukowe (w wyniku wysokiej temperatury między elektrodami następuje sublimacja materiału węglowego zawartego w anodzie, który po ochłodzeniu osadza się na katodzie bądź na ścianach reaktora),
- ablacja laserowa (odparowanie prekursora węglowego za pomocą plazmy gorącej, a następnie kondensacja produktu na powierzchni reaktora),
- metoda hydrotermalna (niskotemperaturowa obróbka prekursora przeprowadzana w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia) [2].

Znacznym ułatwieniem i unowocześnieniem procedury jest zastosowanie reaktora solwotermalnego zamiast standardowego autoklawu, co pozwala na zmniejszenie czasu reakcji z kilku godzin do około 15 minut.

---

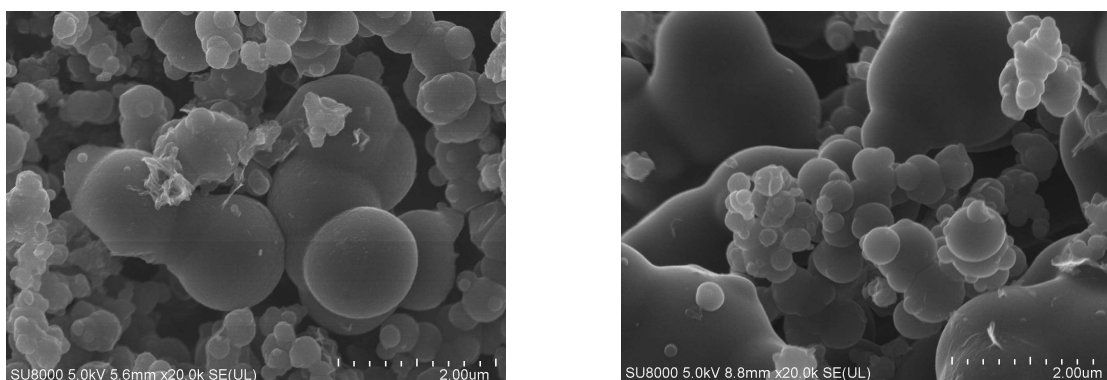
<sup>1</sup>Adres do korespondencji: Piotr Staciwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: piotr.staciwa@zut.edu.pl



W celu zwiększenia powierzchni właściwej sfer węglowych stosuje się dwa rodzaje aktywacji: chemiczną [3], która polega na dodaniu do mieszaniny w trakcie tworzenia sfer lub już po ich utworzeniu (impregnacja) silnych zasad (np. KOH, NaOH,  $K_2C_2O_4$ ) w postaci ciekłej lub stałej oraz fizyczną [4] umożliwiającą zwiększenie porowatości dzięki pirolizie próbki w wysokiej temperaturze w atmosferze odpowiedniego gazu. Sfery węglowe poddane aktywacji odznaczają się znaczną powierzchnią właściwą. Ludwinowicz i Jaroniec [5] dowiedli, że zwiększenie stosunku wagowego potasu do węgla w próbce z 3 : 1 do 5 : 1 i 7 : 1 powoduje znaczny wzrost powierzchni właściwej sfer węglowych. Nie stwierdzono jednak, jaka jest graniczna wartość aktywatora, którą można zastosować bez efektów ubocznych.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Jako źródło atomów węgla zastosowano zmodyfikowaną metodę Stobera według przepisu Liu i współpracowników [6]. Prekursorem była żywica rezorcynowo-formaldehdowa, natomiast aktywacja została przeprowadzona szczawianem potasu poprzez wprowadzenie go do mieszaniny reakcyjnej podczas formowania sfer. Otrzymano materiały o stosunku atomów potasu do węgla równym 7 : 1 i 9 : 1. Pirolizę przeprowadzono w temperaturze 600°C w atmosferze argonu. Na podstawie zdjęć SEM (Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope Hitachi SU8020) potwierdzono sferyczny kształt otrzymanych materiałów. Dla materiału widocznego na rysunku 1, w którym stosunek atomów potasu do atomów węgla wynosi 9 : 1 (szczawian potasu – rezorcyna) zaobserwowano znaczne różnice w średnicy otrzymanych sfer. Dla próbki RF 7/1 600 (rys. 1) sferyczny kształt jest widoczny, jednak przy zastosowaniu większej ilości aktywatora powstają struktury odbiegające kształtem od sferycznego kształtu. W tabeli 1 zamieszczono podstawowe właściwości fizyczne badanych materiałów.



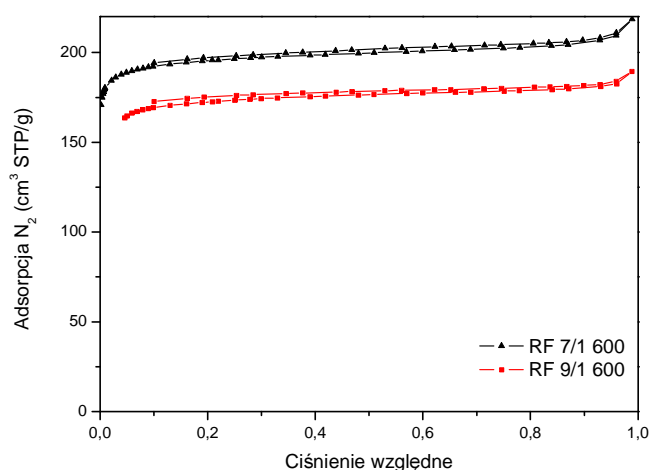
Rys. 1. Zdjęcia SEM przedstawiające próbki RF 7/1 600 (po lewej) i RF 9/1 600 (po prawej)

Podczas badań stwierdzono, iż zastosowanie większej ilości aktywatora nie wpływa na rozwinięcie powierzchni właściwej, która dla próbki RF 9/1 600 ( $530 \text{ m}^2/\text{g}$ ) była niższa od powierzchni właściwej próbki RF 7/1 600 ( $599 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Porównanie wartości całkowitej objętości porów dało podobny wynik.

Tabela 2. Podstawowe właściwości fizyczne badanych materiałów

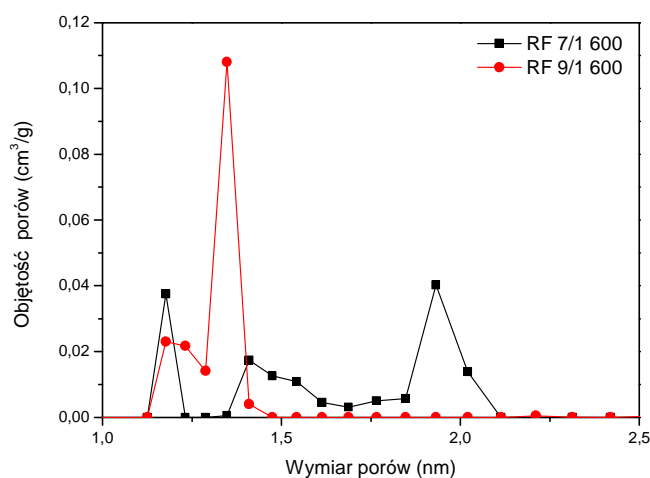
Próbka	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Całkowita objętość porów [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
RF 7/1 600	599	0,34
RF 9/1 600	530	0,29

W celu scharakteryzowania struktury porowatej badanych materiałów wyznaczono izotermy adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$  (rys. 2). Obie izotermy adsorpcji mają kształt klasycznej izotermy I typu, krzywe adsorpcji i desorpcji niemal się pokrywają, zauważalna jest minimalna pętla histerezy. Próbka o mniejszym udziale masowym aktywatora wykazywała się większymi zdolnościami adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$ .



Rys. 2. Izotermy adsorpcji – desorpcji próbek RF 7/1 600 i RF 9/1 600

Rysunek 3 prezentuje funkcje rozkładu objętości porów badanych materiałów. W obu otrzymanych materiałach można zauważyć, że głównie składają się z mikroporów. Zawartość mikroporów o średnicy  $< 1,5$  nm w próbce RF 9/1 600 jest większa niż w próbce RF 7/1 600 (pik przy około 1,35 nm).



Rys. 3. Rozkład objętości porów dla próbek RF 7/1 600 i RF 9/1 600

## WNIOSKI

Otrzymano i wstępnie scharakteryzowano porowate sfery węglowe aktywowane przy pomocy dwuwodnego szczawianu potasu. Zbadano wpływ stężenia użytego aktywatora na właściwości fizyczne materiału. Wzrost stężenia aktywatora powoduje pojawienie się dodatkowo innych (oprócz sferycznych) form węglowych. Zwiększenie stosunku wagowego atomów potasu do atomów węgla z wartości 7 : 1 do 9 : 1 nie powoduje zwiększenia wartości powierzchni właściwej materiału ani całkowitej objętości porów, ale powoduje wzrost zdolności adsorpcyjnych oraz zwiększenie zawartości mikroporów.

## LITERATURA

- [1] Xiaoping Z., Baran S., Cel W., Cao. Y. Sustainable approach to mitigation of CO<sub>2</sub> emission. *Ecol. Chem. Eng. S* 21 (2015) 617–622.
- [2] Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J. Carbon spheres. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 70 (2010) 1–28.
- [3] 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.
- [4] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1849–1855.
- [5] Ludwinowicz J., Jaroniec M. Potassium salt – Assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption. *Carbon N. Y.* 82 (2015) 297–303.
- [6] 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.

*Alicja SZYMAŃSKA*

## **ZWIĘKSZANIE MIKROPOROWATOŚCI MIRONEKUTONU DO PROCESU ADSORPCJI CO<sub>2</sub>**

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

### **ABSTRAKT**

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<sub>2</sub>. Zarówno czysty minerał, jak i otrzymany adsorbent scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> oraz adsorpcji CO<sub>2</sub>.

### **WPROWADZENIE**

Intensywny rozwój wielu gałęzi przemysłu w znacznym stopniu przyczynia się do zwiększenia emisji gazów cieplarnianych, które powodują zmiany klimatyczne. 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 [1]. Jednym z procesów wykorzystywanych w realizacji tego celu jest adsorpcja CO<sub>2</sub>, 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 [2]. W literaturze znaleźć można szereg opracowań, w których autorzy przedstawiają wyniki badań nad wykorzystaniem różnych minerałów do procesu adsorpcji CO<sub>2</sub> [3–6].

Celem pracy było zwiększenie mikroporowatości Mironekutonu jako minerału o potencjalnym zastosowaniu w procesie adsorpcji CO<sub>2</sub>.

### **CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI**

Mironekuton (Newstone International Corporation) utarto w moździerzu, a następnie dodano do niego wodorotlenek potasu (KOH) w stosunku masowym 1 : 1 oraz 3 cm<sup>3</sup> wody

---

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

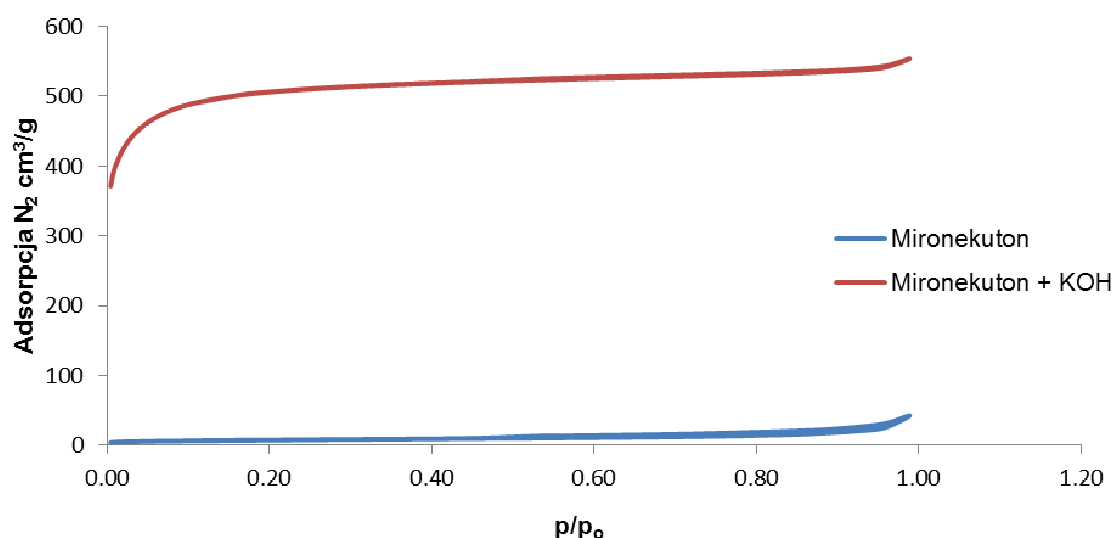
dejonizowanej w celu homogenizacji substratów. Tak przygotowaną mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie suszono w 200°C przez 19 godzin. Po tym czasie otrzymany materiał ponownie utarto w moździerzu, umieszczono w łódce kwarcowej i poddano pirolizie w temperaturze 800°C w atmosferze azotu (przepływ wynosił 18 dm<sup>3</sup>/min). Po procesie pirolizy 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<sup>3</sup>) przez 19 godzin, a po upływie tego czasu ponownie przemywano wodą dejonizowaną aż do uzyskania stałego pH wynoszącego 6,5.

W celu pełnej charakterystyki powierzchni otrzymanego materiału oraz czystego minerału wyznaczono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C przy użyciu analizatora Autosorb firmy Quantachrome Instruments (USA). Powierzchnia właściwa ( $S_{\text{BET}}$ ) została wyznaczona przy użyciu równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) wyznaczono za pomocą modelu DFT, a całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanej pod ciśnieniem  $p/p_0 \approx 1$ . Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 1, a izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na rysunku 1.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów

Próbka	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	MPV [cm <sup>3</sup> /g]	TPV [cm <sup>3</sup> /g]
Mironekutton	26	0,002	0,066
Mironekutton + KOH	1954	0,657	0,859

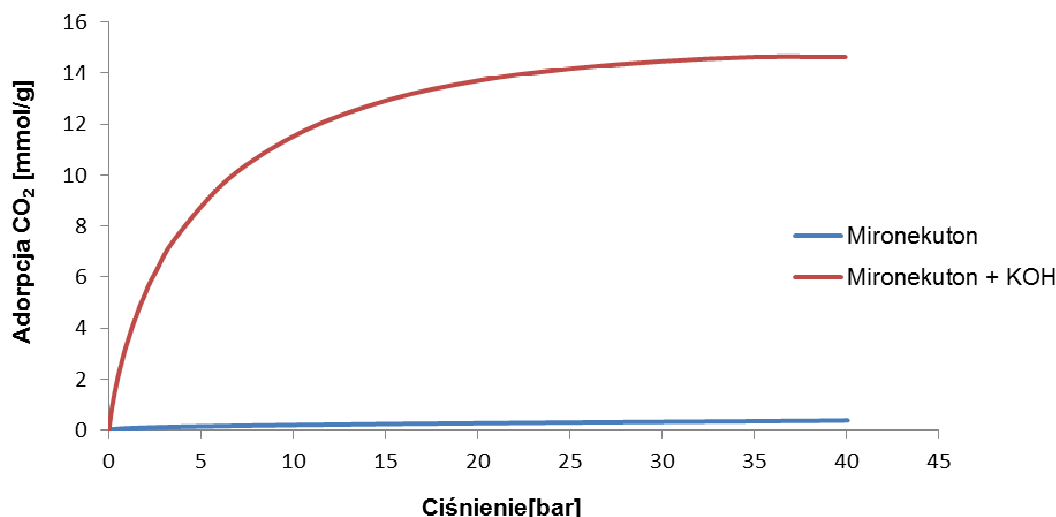
Wszystkie badane właściwości Mironekuttonu z dodatkiem wodorotlenku potasu uległy znacznemu podwyższeniu w porównaniu do czystego minerału. Powierzchnia właściwa minerału po zastosowaniu KOH zwiększyła się ponad 75 razy względem powierzchni czystego Mironekuttonu.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub>

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.

Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> badanych materiałów zostały pokazane na rysunku 2.



Rys. 2. Izoterma adsorpcji CO<sub>2</sub>

Adsorpcję CO<sub>2</sub> Mironekuton i oraz minerału z dodatkiem z KOH prowadzono w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 40 bar. W przypadku czystego minerału adsorpcja wyniosła 0,38 mmol/g, natomiast adsorpcja otrzymanego materiału wyniosła 14,63 mmol/g.

## WNIOSKI

Zwiększenie mikroporowatości Mironekuton w wyniku traktowania go wodorotlenkiem potasu prowadzi do otrzymania dobrego adsorbentu CO<sub>2</sub>.

## LITERATURA

- [1] European Council 24 October 2014, Conclusions (EUCO 169/14).
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Lutyński M., Waszczuk P., Słomski P., Szczepański J. CO<sub>2</sub> sorption of Pomeranian gas Bering shales – the effect of Clay minerals. *Energy Procedia* 125 (2017) 457–466.
- [5] Lutyński M., Sakiewicz P., Gonzalez M.A.G. Halloysite as Mineral Adsorbent of CO<sub>2</sub> – Kinetics and adsorption capacity, *Inżynieria Mineralna* 33 (1) (2014) 111–117.
- [6] Quiroz-Estrada K., Hernández-Espinosa M.A., Rojas F., Portillo R., Rubio E., López L. N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption by soils with high kaolinite content from San Juan Amecac, Puebla, México. *Minerals* 6 73 (2016) 1–12.

## BIODOSTĘPNOŚĆ LEKÓW

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

Biodostępność, tzw. dostępność biologiczna jest wskaźnikiem opisującym zjawisko wchłaniania substancji czynnej z określonego miejsca podania do krążenia ogólnego. Substancja lecznicza może zostać wprowadzona do organizmu drogami enteralnymi (doustnie, doodbytniczo, podjęzykowo) lub drogami parenteralnymi (iniekcje podskórne, iniekcje dożylnie, iniekcje domięśniowe, drogi oddechowe, peletki). Szybkość wchłaniania leku zależy od jego parametrów fizykochemicznych, formy leku i sposobu jego dostarczenia do organizmu. Dostępność biologiczna leków określa ilość dawki, która dostaje się do układu krążenia, a także szybkość z jaką się ten lek wchłania. Ten parametr pozwala podzielić leki na trzy grupy: dobrze i słabo wchłaniające leki oraz takie, które w ogóle się nie wchłaniają z danego miejsca podania [1]. Dostępność biologiczną określa się zwykle na podstawie zawartości (stężenia) leku we krwi lub ilości substancji aktywnej znajdującej się w moczu, która nie uległa procesom biochemicznym. Można ją również wyznaczyć na podstawie spadku ciśnienia krwi, poziomu cukru oraz krzepliwości krwi [2].

Biodostępność opisują trzy charakterystyczne czynniki: całkowita ilość preparatu farmaceutycznego wchłonięta do organizmu (AUC – *Area Under the Curve*), maksymalna zawartość (stężenie) leku we krwi po podaniu ( $C_{max}$ ) oraz czas mierzony od podania preparatu, w czasie którego stężenie leku we krwi osiągnęło maksymalną wartość [3].

Na podstawie AUC można obliczyć bezwzględną i względną dostępność biologiczną leku [2]. Bezwzględna dostępność biologiczna określa udział substancji aktywnej, która po podaniu pozanaczyniowym została wchłonięta do organizmu. Następnie odnosi się tą wartość względem identycznej dawki leku podanej dożylnie. Względna dostępność biologiczna jest miarą ilości substancji czynnej, jaka dotarła do miejsca docelowego po pozanaczyniowym podaniu leku i jej przyrównanie do leku mającego najlepsze parametry dostępności biologicznej z zachowaniem tego samego sposobu podania preparatu farmaceutycznego [4].

Badania biodostępności leku są niezmiernie ważnym elementem badań, niezbędnym do dopuszczenia produktu leczniczego do obrotu. Badania tego typu są obligatoryjne nie tylko dla produktów leczniczych po raz pierwszy wprowadzanych do lecznictwa (oryginalnych), ale także odpowiedników leków oryginalnych (leków generycznych) [4].

Na biodostępność leku duży wpływ ma dostępność farmaceutyczna leku. Określa ona ilość substancji leczniczej, która dociera z produktu farmaceutycznego do płynu ustrojowego i rozpuszcza się w nim oraz szybkość z jaką zachodzi ten proces. Jest to niezbędny wskaź-

nik do sporządzenia danej postaci leku. Zbadanie dostępności farmaceutycznej jest obowiązkowe w przypadku wytwarzania leku w postaci kapsułek lub tabletek jak również transdermalnych systemów terapeutycznych [5].

W celu zbadania szybkości uwalniania, lek w postaci tabletki wkłada się do odpowiedniego płynu ustrojowego i mierzy szybkość pojawienia substancji aktywnej w danym płynie. Określa się ją za pomocą pomiaru zawartości substancji leczniczej w określonej próbce płynu i ustalonym przedziale czasowym. Występuje kilka sposobów uwalniania leku z tabletek. Ze względu na rodzaj tabletki wyróżnia się następujące mechanizmy uwalniania [5]:

- 1) uwalnianie z postaci szybko uwalniającej (dotyczy tabletek konwencjonalnych):
  - a. rozpuszczanie substancji leczniczej następujące po rozpadzie tabletki,
- 2) uwalnianie z tabletek o modyfikowanym uwalnianiu:
  - a. dyfuzja w matrycy nierozpuszczalnej,
  - b. dyfuzja w hydrożelu,
  - c. dyfuzja z jednoczesną erozją matrycy,
  - d. dyfuzja przez błonę mikroporową,
  - e. uwalnianie w wyniku różnicy ciśnienia osmotycznego,
  - f. uwalnianie na drodze wymiany jonowej,
  - g. uwalnianie przez otwór dozujący [5].

Badanie uwalniania przeprowadza się w aparatach o zbliżonych warunkach do tych, które panują w przewodzie pokarmowym, z tą różnicą, że wykonuje się je poza organizmem. Warunki prowadzenia analiz, tj. temperatura, rodzaj i pojemność płynu ustrojowego, szybkość przepływu czy prędkość mieszania są bardzo istotne i należy je ściśle kontrolować. Proces uwalniania substancji z danej postaci leku zależy przede wszystkim od rozpuszczalności substancji aktywnej, powierzchni kontaktu tej substancji z płynem ustrojowym, poziomu roztarcia preparatu, szybkości rozpadu danej postaci leku oraz obecności substancji pomocniczych [3].

Badanie dostępności farmaceutycznej wykonuje się przy pomocy czterech aparatów – koszyczkowego, łopatkowego, przepływowego lub aparatu z ruchomym cylindrem [3]. Rodzaj aparatu dobrany jest w zależności od badanej postaci leku. W zależności od badanej postaci leku dobierane są również warunki prowadzenia badania, tj.: rodzaj i objętość płynu ustrojowego użytego do uwalniania, szybkość obrotów elementów aparatu (koszyczka lub mieszadła) lub szybkość przepływu (w metodzie przepływowej), czas prowadzenia badania i pobierania próbek do analizy oraz ilość tabletek wykorzystanych do badania. We wszystkich przypadkach pomiary prowadzi się w zakresie temperatur 36,5–37,5°C [5].

Do badań uwalniania stosowane są płyny takie jak woda, 0,1 mol/l kwas solny (pH = 1,2), 0,01 mol/l kwas solny, bufor fosforanowy o pH = 6,8 i pH = 7,6, kwas octowy, kwas winowy, płyny zawierające laurylosiarczan(VI) sodu lub enzymy. Stosuje się również płyny, które mają podobny skład do płynów fizjologicznych. Należą do nich: płyn żołądkowy (pH = 1,2), płyn żołądkowy (po posiłku), płyn jelitowy (pH = 7,5), płyn jelitowy (po posiłku) [5].

Badanie uwalniania substancji aktywnej można również wykonać dla systemów transdermalnych. Do badania wykorzystuje się wówczas trzy metody: metoda z użyciem dysku nośnego, metoda z komorą oraz metoda z zastosowaniem wirującego cylindra. We wszyst-



kich metodach do badania stosuje się zestaw łopatkowy, który jest używany przy badaniu uwalniania substancji aktywnej z leków doustnych mających postać stałą [6]. Temperatura płynu stosowanego do uwalniania substancji czynnej z systemów transdermalnych jest znaczącym czynnikiem i powinna mieć wartość  $32 \pm 0,5^\circ\text{C}$  [3].

Według Farmakopei Polskiej X do uzasadnienia wyników badania uwalniania substancji czynnej z określonej postaci leku należy obliczyć jaka jest wartość Q, która określa udział procentowy ilości uwolnionej substancji leczniczej w porównaniu do ilości deklarowanej (np. przez producenta) [3].

Opisane metody badania dostępności leku z danej formułacji są niezmiernie ważne w ocenie skuteczności klinicznej preparatu.

## LITERATURA

- [1] Hermann T. *Chemia fizyczna*. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Wydanie I (2007) 586.
- [2] Hermann T. *Farmakokinetyka. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Wydanie I (2002) 92–109.
- [3] Kasperek R. Dostępność farmaceutyczna jako kryterium oceny jakości postaci leku i równoważności preparatów. *Aptekarz Polski* (2016).
- [4] Bauer K.H., Frömring K.H., Führer C. Technologia postaci leku z elementami biofarmacji. *MedPharm Polska* (2012) 216–233.
- [5] Janicki S., Sznitowska M., Zieliński W. Dostępność farmaceutyczna i dostępność biologiczna. *Ośrodek Informacji Naukowej „Polfa”* (2001) 43–60.
- [6] Farmakopea Polska VII. Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych. (2007) 346–348.

Patrycja WESOŁOWSKA

## **MOŻLIWOŚCI APLIKACYJNE PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ – ODSALANIE WODY**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Współczesne systemy oczyszczania i uzdatniania wody muszą sprostać coraz wyższym wymaganiom ekologicznym oraz technologicznym. Podejmowane są wielorakie próby redukcji zużycia naturalnych surowców i odzysku, a także ponownego wykorzystania wartościowych składników. Wymaga to zastosowania różnego typu procesów rozdziału. Tematyka streszczenia obejmuje wprowadzenie do świata technologii procesów membranowych, związanych z nim problemów oraz praktycznych przykładów zastosowań.

Według Światowej Organizacji Zdrowia około 4,4 miliarda ludzi nie ma dostępu do podstawowych urządzeń sanitarnych. Natomiast ponad dwa miliardy ludzi nie ma dostępu do bezpiecznej wody pitnej [1]. Jednak dalsze zanieczyszczenie wody i rosnące gospodarki zmuszają firmy do rozważenia odsalania jako rozwiązanie problemów z zaopatrzeniem w wodę. Badania nad wykorzystaniem membran w procesie uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków są prowadzone już od wielu lat. Dążą w kierunku budowy zawansowanych układów technologicznych z maksymalnym uproszczeniem ich eksploatacji oraz konieczności budowy dodatkowych pomieszczeń i zbiorników, włączając je wprost w sprawnie działające instalacje. W wielu stacjach uzdatniania wody w krajach ubogich w słodką wodę coraz częściej w procesie odsalania wykorzystuje się techniki membranowe z zastosowaniem przede wszystkim odwróconej osmozy, elektrolizy oraz destylacji membranowej stanowiących alternatywę dla procesu chlorowania. Procesy membranowe klasyfikuje się umownie według wielu kryteriów, takich jak: wielkości rozdzielanych cząsteczek, stosowanej siły napędowej procesu, rodzaju i struktur membran.

Jednym z kilku znanych procesów rozdziału jest destylacja membranowa (MD). MD jest to proces odparowania składników roztworu zasilającego przez wypełnione fazą gazową pory membrany, za którą ma miejsce kondensacja wydzielonych składników. Proces ten przebiega z przemianą fazową, transportem masy oraz ciepła. MD jest procesem o znacznie mniejszych wymaganiach dotyczących wstępnej obróbki wody zasilającej. W tym procesie woda solankowa jest podgrzewana w celu zwiększenia jej ciśnienia pary, co powoduje różnicę ciśnienia cząstkowego po obu stronach membrany [2]. W praktyce proces MD prowadzi się najczęściej w wodnych roztworach, z zastosowaniem membran hydrofobowych. Hydrofobowość membran uniemożliwia penetrację nadawy w ich pory, dzięki czemu przez membranę dyfunduje jedynie para wodna, a po drugiej stronie następują praktycznie 100% odzysk niepożądanych bądź cennych składników (w zależności od składu roztworu zasilającego instalację). Destylacja może być wykorzystana do oczyszczania ścieków, zatężania roztworów, zdemineralizowania wody, a także otrzymywania wody zdatnej do picia oraz odsalania.

W związku z narastającym problem z zapotrzebowaniem na wodę zdatną do picia, przeprowadzono szereg badań odsalania wody z wykorzystaniem procesu destylacji membranowej.

W niniejszej pracy zbadano wpływ parametrów procesu MD (temperaturę oraz stężenie roztworu zasilającego) na przebieg odsalania wody. W badaniach zastosowano wariant bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej, realizowany za pomocą modułów kapilarnych. Do przeprowadzania testów wykorzystano polipropylenowe membrany kapilarne Accurel PP S6/2 i Accurel PP V8/2 HF niemieckiej firmy Membrana GmbH. Wielkość porów w obu przypadkach jest podobna – około  $0,2 \mu\text{m}$  i porowatość 73% (dane producenta). Membrany zostały zainstalowane w modułach zanurzeniowych (bez obudowy zewnętrznej), które zostały zamontowane wewnątrz szklanego reaktora ( $4 \text{ dm}^3$ ) i umieszczone na mieszadzie magnetycznym. Destylat tłoczono pompą perystaltyczną wewnątrz membran kapilarnych, a następnie zwracano do zbiornika wody destylowanej, który był chłodzony wodą wodociągową. Na początku serii pomiarowej zbiornik nadawy napełniono wodą destylowaną ( $4 \text{ dm}^3$ ) w celu sprawdzenia szczelności i wydajności membran. Następnie wprowadzono roztwory o różnym stężeniu soli ( $x \text{ g NaCl/L}$ ;  $x = 1 \text{ g}, 100 \text{ g}, 300 \text{ g}$ ).



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

W badaniach potwierdzono przydatność membran Accurel PP stosowanych do odsalania wody metodą MD. Niezależnie od przypadku, dla każdego rodzaju badanych membran uzyskano stopień retencji soli zbliżony do 100%. Dodatkowo zastosowane membrany polipropylenowe wykazały dobrą odporność na zwilżanie, lepszą w przypadku grubszych membran. Zwiększenie stężenia soli w nadawie zmniejsza uzyskiwany strumień permeatu, co wynika z obniżenia prężności pary nad roztworem.

## LITERATURA

- [1] Report, 2017, "Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and Sustainable Development Goal Baselines".
- [2] El-Bourawi, Ding Z., Khayet M., 2006, A framework for better understanding membrane separation process, *Journal Membrane Science* Vol. 285, No. (1–2).

Agnieszka WOJCIECHOWSKA<sup>1</sup>

## **SYNTEZA NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH METODĄ SOLWOTERMALNĄ WSPOMAGANĄ MIKROFALAMI**

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).

### **WPROWADZENIE**

Na przestrzeni ostatnich lat wzrosło zainteresowanie dotyczące fotokatalizatorów o strukturze core-shell, gdzie jako rdzeń stosuje się nanocząstki o właściwościach magnetycznych. Najczęściej do tego celu stosuje się tlenek żelaza(II, III) – magnetyt, który charakteryzuje się wysoką stabilnością chemiczną, niską toksycznością, wąskim pasmem wzbronionym, dużą możliwością modyfikacji powierzchni oraz właściwościami magnetycznymi. Powyższe właściwości umożliwiają w prosty sposób odzyskanie fotokatalizatora po procesie oczyszczania ścieków ze środowiska wodnego za pomocą magnesu. Pominięcie kosztownych etapów takich jak wirowanie i filtracja powoduje, że zastosowanie cząstek magnetycznych staje się bardziej ekonomiczne niż klasyczne metody oczyszczania ścieków [1].

Aby cząstki magnetyczne spełniały swoją rolę istotne jest kontrolowanie wielkości, stabilności oraz kształtu otrzymanych nanocząstek. Uzyskuje się to poprzez dobranie odpowiedniej metody i parametrów prowadzenia syntez. Do najskuteczniejszych metod należą m.in. metoda solwotermalna i hydrotermalna, metoda współstrąceniowa, sonochemiczna oraz zol-żel [2].

Metoda solwotermalna polega na prowadzeniu procesu w podwyższonej temperaturze, często również w podwyższonym ciśnieniu przy zastosowaniu rozpuszczalników np. wody, alkoholi polihydroksylowych [3]. Połączenie metody solwotermalnej z działaniem mikrofal pozwala na znaczne skrócenie czasu syntezy, obniżenie kosztów oraz uzyskanie czystszych substratów w porównaniu z klasycznymi metodami [4].

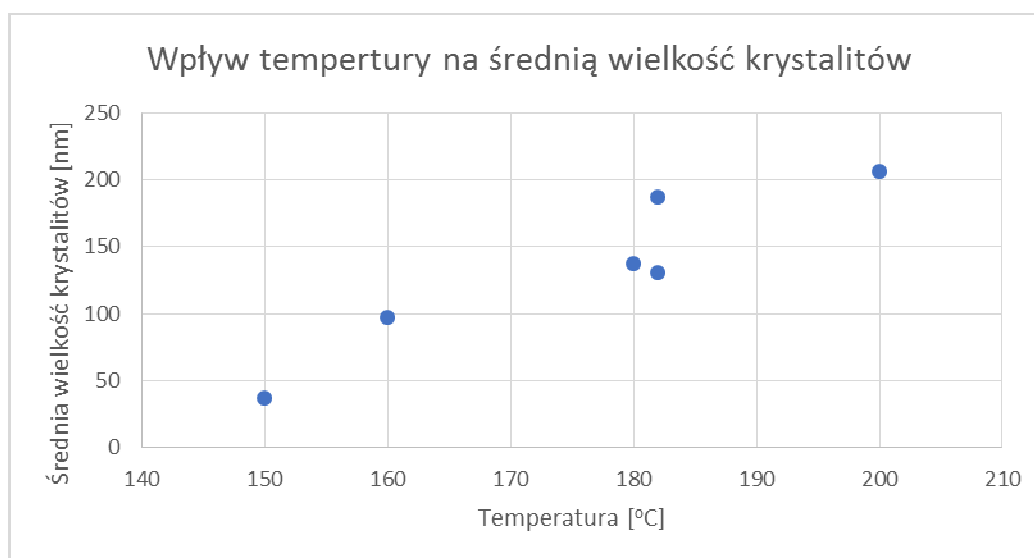
---

<sup>1</sup>Adres do korespondencji: Agnieszka Wojciechowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: awojciechowska152@wp.pl.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Z przygotowanego wodnego roztworu chlorku żelaza(III) o stężeniu 47% pobrano 1,8 ml roztworu. Następnie dodano 40 ml glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 400. Kolejno do mieszaniny dodano 3,6 g octanu sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w atmosferze azotu, aż do całkowitego rozpuszczenia wszystkich reagentów. Klaryfikowany roztwór przeniesiono do teflonowego pojemnika, który został umieszczony w reaktorze mikrofalowym. Ustawiono parametry reaktora: moc mikrofal 100%, temperatura maksymalna 200°C, czas 30 min. Po zakończeniu syntezy cząstki zostały oddzielone od roztworu za pomocą magnesu stałego, na drodze dekantacji. Cząstki przemyto wodą oraz etanolem i przesączono. Ostatnim etapem było suszenie otrzymanych nanocząstek w temperaturze 60°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 (20 min).

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej na aparacie X'Pert Pro firmy Philips, w którym źródłem promieniowania była lampa miedziowa wykonano analizę jakościową otrzymanych materiałów. Średni rozmiar krystalitów nanocząstek magnetycznych określono metodą Scherrera. Na rys. 1. przedstawiono wpływ temperatury na średnią wielkość krystalitów. Zauważono, że ze zwiększeniem temperatury średnia wielkość krystalitów rośnie.



Rys. 1. Wpływ temperatury na średnią wielkość krystalitów magnetytu

W tabeli 1 przedstawiono wpływ ilości sześciowodnego chlorku żelaza(III) na średni rozmiar krystalitów otrzymanych nanocząstek magnetycznych. Zaobserwowano, że zmniejszenie stosunku chlorku żelaza(III) do octanu sodu spowodowało zmniejszenie średniej wielkości cząstek.

Tabela 1. Wpływ stosunku masowego chlorku żelaza(III) do octanu sodu na średnią wielkość krystalitów cząstek magnetycznych

Nazwa próbki	Stosunek masowy chlorku żelaza(III) do octanu sodu	Średnia wielkość krystalitów [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°C. Istotnym parametrem wpływającym na rozmiary powstających nanocząstek jest stężenie roztworu soli żelaza.

## LITERATURA

- [1] 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.
- [2] Shamaila S., Bano T., Sajjad A.K. Efficient visible light magnetic modified iron oxide photocatalysts. *Ceramics International* 43 (2017) 14672–14677.
- [3] Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P., Timco G.A. A direct synthesis of water soluble monodisperse cobalt and manganese ferrite nanoparticles from iron based pivalate clusters by the hot injection thermolysis method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 303–308.
- [4] Zawadzki M. *Nanomateriały*. Wrocław, Polskie Towarzystwo Chemiczne, 2004.

## **KINETYKA ADSORPCJI W UKŁADZIE ZEOLIT 13X – DITLENEK WĘGLA**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Efekt cieplarniany to zjawisko ocieplania się klimatu w wyniku emitowania do atmosfery ditlenku węgla i innych gazów szklarniowych, takich jak: para wodna, metan, ozon, freony. Przez intensywną działalność człowieka dochodzi do wzrostu efektu cieplarnianego, który prowadzi do niebezpiecznych zaburzeń bilansu energetycznego. Ditlenek węgla to gaz cieplarniany, emitowany do atmosfery głównie poprzez procesy produkcji energii elektrycznej oraz ciepła [1, 2]. Aby zapobiec temu zjawisku należy podejmować szereg działań ograniczających jego emisję i mających charakter globalny.

Protokół z Kioto to międzynarodowe porozumienie mające na celu przeciwdziałanie globalnemu ociepleniu, które zostało zawarte w 1997 roku. Główny postulat traktatu dotyczy redukcji emisji gazów cieplarnianych w latach 2008–2012 o 5% w stosunku do 1990 roku. Protokół zobowiązuje kraje członkowskie do monitorowania skali emisji gazów cieplarnianych i sporządzania rocznych raportów [3, 4]. Pakiet energetyczno-klimatyczny to zbiór ustaw określonych przez przedstawicieli krajów Unii Europejskiej. Pakiet ten opiera się na formule "3x20". Celem Unii Europejskiej jest zmniejszenie o 20% emisji ditlenku węgla, zmniejszenie energochłonności o 20% i zwiększenie wytwarzania energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych. Założenia te mają być spełnione do 2020 roku. Cel ten może zostać osiągnięty, jeśli źródła energii wykorzystujące paliwa kopalne zastąpi się odnawialnymi źródłami energii (OZE). Zmniejszenie emisji ditlenku węgla jest obecnie możliwe poprzez jego wychwytywanie i składowanie w strukturach skalnych. Jednakże nadal prowadzone są badania nad sekwestracją CO<sub>2</sub> (CCS) polegającą na jego oddzieleniu i wychwyceniu przed emisją do atmosfery [5, 6, 7].

Wyróżnia się trzy technologie wychwytywania ditlenku węgla: wychwytywanie przed spalaniem (pre-combustion), wychwytywanie po spalaniu (post-combustion) oraz spalanie tlenowe węgla (oxy-combustion). Ditlenek węgla przed wprowadzeniem pod ziemię należy odzielić od innych gazów spalinowych i przemysłowych. Do separacji CO<sub>2</sub> można zastosować następujące procesy: absorpcję, adsorpcję, separację membranową i frakcjonowanie kriogeniczne [6, 8, 9]. W pracy skoncentrowano się na procesie adsorpcji, który jest stosowany do oczyszczania i rozdzielania strumieni gazowych w przemyśle.

Adsorpcja to proces polegający na zatrzymywaniu cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych, powodując lokalne zmiany stężenia dzięki działaniu sił

powierzchniowych. W przypadku adsorpcji CO<sub>2</sub> mamy do czynienia z układem gaz–ciało stałe zwane adsorbentem. Użyty adsorbent powinien posiadać dużą powierzchnię właściwą oraz wysoką zdolność adsorpcji ditlenku węgla. Druga ważna cecha dla układu adsorbent–substancja adsorbowana, to szybkość osiągnięcia stanu równowagi, której badaniem zajmuje się kinetyka adsorpcji [10, 11].

Szybkość procesu adsorpcji określa się jako przyrost ilości substancji zaadsorbowanej w czasie  $q_t = f(t)$ . Parametry kinetyczne opisujące szybkość adsorpcji dostarczają informacji o mechanizmach procesu w danym układzie oraz są zależne od: stężenia CO<sub>2</sub> w strumieniu gazu, wielkości przepływu strumienia gazu oraz masy adsorbentu [10]. Pomocne w identyfikacji mechanizmów są modele kinetyczne. Do analizy kinetyki adsorpcji wybrano modele reakcyjne odniesione do stężenia adsorbentu w fazie stałej. W celu dopasowania modeli z danymi eksperymentalnymi, zastosowano równania pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu [12]. W tabeli 1 przedstawiono równania użytych modeli kinetycznych.

Tabela 1. Zestawienie wybranych modeli kinetyki adsorpcji z fazy gazowej [12]

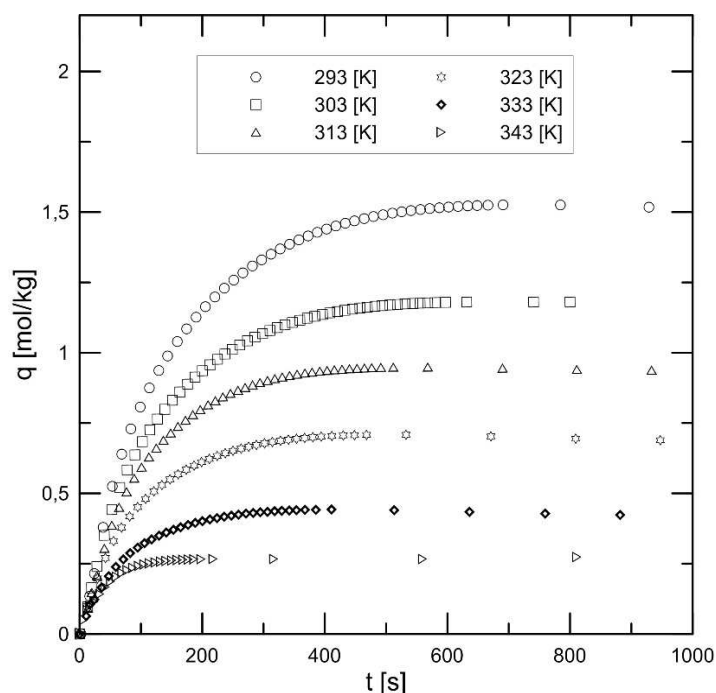
Model kinetyczny	Równanie matematyczne	Postać liniowa
Równanie pseudo-pierwszego rzędu	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t$
Równanie pseudo-drugiego rzędu	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$

W badaniach zastosowano zeolit 13X (Polskie Odczynniki Chemiczne S.A. Gliwice, Polska) ze względu na strukturę, odporność na wysokie temperatury i łatwą regenerację. Zeolit 13X charakteryzuje się wysoką zdolnością adsorpcji i może być stosowany w procesie usuwania ditlenku węgla. Pomiary doświadczalne równowagi i kinetyki adsorpcji ditlenku węgla zostały wykonane za pomocą urządzenia IGA-002 (Hiden Isochema, Wielka Brytania). W urządzeniu tym stosowana jest metoda statyczna grawimetryczna do analizy procesu adsorpcji gazu lub pary na ciele stałym. W wyniku zrealizowanych badań otrzymano krzywe kinetyczne adsorpcji dla układu ditlenek węgla–zeolit 13X. Krzywe kinetyczne wyznaczono dla temperatur 293, 303, 313, 323, 333, 348 K i w przedziale czasu do 1000 s. Na rysunku 1 zaprezentowano krzywe kinetyczne adsorpcji dla układu ditlenek węgla–zeolit 13X.

Wartości parametrów modeli kinetyki adsorpcji pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu zostały obliczone za pomocą regresji nieliniowej przy użyciu Statistica 13.1 (Statsoft) poprzez dopasowanie ich do danych eksperymentalnych. Obliczono średnie błędy względne  $\delta$  i współczynniki determinacji  $R^2$  dla wybranych modeli teoretycznych.

Przy 293 K i 1,3 kPa uzyskano najwyższą zdolność adsorpcji 1,53 mol/kg. Z wybranych modeli lepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych wykazał model pseudo-pierwszego rzędu z względnym średnim błędem 2,82% i współczynnikiem determinacji 0,9961. Wyniki eksperymentalne i matematyczne można wykorzystać do modelowania cyklicznych procesów adsorpcji.





Rys. 1. Eksperymentalna krzywa kinetyczna ditlenku węgla na zeolicie 13X

## LITERATURA

- [1] Kotowicz J., Janusz K. Manners of the reduction of the emission CO<sub>2</sub> from energetic processes. *Rynek Energii* 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-Kuceba I., Wawrzyńczak D., Bieniek J., Srokosz K., Błęszyński L., Zajączkowska J. Adsorpcyjne usuwanie CO<sub>2</sub> ze spalin kotłowych. *Energetyka* 1 (2014) 15–19.
- [7] Szczygieł L. Uwięzić dwutlenek węgla. *Energetyka Ciepła i Zawodowa* 2 (2009).
- [8] Kidnay A.J., Parrish W.R. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Press. (2006).
- [9] Tarkowski R. *Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>*. Studia, Rozprawy, Monografie. IGSMiE PAN. (2005).
- [10] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, (1999).
- [11] Sarbak Z. *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, (2000).
- [12] Petrus R., Warchoł J., Chutkowski M. Kinetyka sorpcji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego na sorbentach naturalnych. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN* 7 (2006) 33–52.

