

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

Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2020

KOMITET NAUKOWY:

PRZEWODNICZĄCA:

prof. dr hab. inż. URSZULA NARKIEWICZ

CZŁONKOWIE:

prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

prof. dr hab. inż. Waldemar Morawski

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmił

prof. dr hab. inż. Elżbieta Filipek

prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

dr hab. inż. Jacek Soroka prof. ZUT

dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń, prof. ZUT

dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT

dr hab. Jacek Sośnicki, prof. ZUT

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT

dr hab. inż. Piotr Tabela, prof. ZUT

dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

dr hab. inż. Elżbieta Gabruś, prof. ZUT

dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT

dr hab. inż. Iwona Pelech, prof. ZUT

KOMITET ORGANIZACYJNY

PRZEWODNICZĄCA:

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

CZŁONKOWIE:

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT

dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT

dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT

dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT

dr hab. inż. Iwona Pelech, prof. ZUT

mgr inż. Karolina Mozelewska

WYDANO ZA ZGODĄ REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU
TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-303-9

Opublikowano oryginalne prace naukowo-badawcze niepublikowane wcześniej w innych czasopismach, materiałach konferencyjnych, kongresowych, sympozjalnych ani nieprzekazane do publikacji. Nadesłanie pracy do Wydawcy uważa się za jednoznaczne z oświadczeniem Autora, że warunek został spełniony.

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

SPIS TREŚCI

Aleksander Albrecht, Paweł Adamski

Badanie spiekania podczas procesu azotowania molibdenianu kobaltu w obecności promotorów, z wykorzystaniem metody XRPD in situ 7

Martyna Borysiak, Elżbieta Gabruś

Efekty energetyczne adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych 9

Adam Burkiewicz, Barbara Grzmil, Agata Tarnowska

Badania procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od sposobu rozkładu surowców fosforowych 12

Kamila Chochołowicz, Angelika Manaj, Anna Nowak, Łukasz Kucharski, Adam Klimowicz

Właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z liści maliny w zależności od sposobu izolacji 14

Daria Czuryżkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak

Czwartorzędowe sole amoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym o aktywności powierzchniowej 16

Katarzyna Ćmielewska, Barbara Grzmil

Otrzymywanie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu(IV) 18

Jakub Dworzyński, Marta Karolewicz, Elżbieta Tomaszewicz

Synteza i charakterystyka nowych materiałów luminoforowych zawierających jony Er^{3+} oraz Mn^{2+} 20

Amanda Grylewicz, Marek Gryta

Badanie odporności membran polipropylenowych na zwilżanie przez emulsje olejowe 22

Amanda Grylewicz, Sylwia Mozia

Membrany ultrafiltracyjne z polieterosulfonu modyfikowane nanocząstkami 24

Agata Iksal, Monika Bosacka

Badania wstępne układu $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 26

Karolina Jamróz, Monika Bosacka

Synteza wanadanów(V) manganu(II) zmodyfikowaną metodą Pechiniego 28

Artur Jurkowski, Zofia Lendzion-Bieluń

Wpływ tlenku magnezu i kobaltu(II) na aktywność katalizatora żelazowego o strukturze wustytu ... 30

Damian K. Kaczmarek

Dobór parametrów otrzymywania czwartorzędowych soli bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych 32

Daria Kądziołka, Joanna Grzechulska-Damszel

Degradacja fenolu i redukcja jonów Cr(VI) przy udziale fotokatalizatora TiO_2 modyfikowanego nanokrzemionką 34

Karolina Kiełbasa, Nikola Maciejewska, Adrianna Kamińska, Joanna Sreńscek-Nazzal

Porowate materiały węglowe z biomasy 36

Klaudia Kołosowska, Magdalena Urbala

Nowe układy katalityczne reakcji izomeryzacji alliloksyalkoholi typu $[\text{Ru}]$ / zasada 38

Krzysztof Kowalski, Elżbieta Gabruś	
Metody regeneracji adsorbentów po adsorpcji par związków organicznych	40
Aleksandra Kraśkiewicz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Daria Czuryškiewicz, Tomasz Rzemieniecki	
Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym	42
Kamil Kwiatkowski, Mateusz Piz, Elżbieta Filipek	
Synteza, właściwości i zastosowanie wanadanów(V) samaru(III)	44
Joanna Laskowska, Małgorzata Dziecioł	
Olejki eteryczne jako potencjalne źródło substancji o właściwościach przeciwnowotworowych ...	46
Karolina Mozelewska	
Wpływ wybranych czynników na tack taśm samoprzylepnych	48
Zofia M. Myk, Jacek G. Sońnicki	
Synteza nowych pochodnych 7,8-benzomorfanu	50
Oliwier Niedoba	
Węgle aktywne z melasy jako potencjalne sorbenty CO ₂	52
Michał Niemczak	
Ciecze jonowe z kationem benzetonowym – synteza, właściwości fizykochemiczne oraz potencjał aplikacyjny	54
Piotr Niezgoda	
Badania możliwości wykorzystania arbuskularnych grzybów mikoryzowych w ochronie ekosystemów wydmych	56
Angelika Panicz, Marta Karolewicz, Elżbieta Tomaszewicz	
Synteza i charakterystyka nowych luminoforów opartych na CaMoO ₄ domieszkowanym jonami Yb ³⁺ oraz współdomieszkowanym jonami Mn ²⁺	58
Patrycja Parnicka, Adriana Zaleska-Medynska	
Synteza i charakterystyka kompozytu AgInS ₂ QDs/ Bi ₂ WO ₆ do fotokatalicznego generowania wodoru	60
Aleksandra Piątkowska, Sylwia Mozia	
Zastosowanie biuretu do modyfikacji TiO ₂ w celu zwiększenia absorpcji promieniowania wi- dzialnego	62
Anna Pietrzyk, Sylwia Płokita, Sylwia Gajewska, Joanna Siemak, Łukasz Kucharski, Adam Klimowicz	
Wpływ warunków ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną alkoholowych wyciągów z liści czereśni zebranych po zakończeniu okresu wegetacji	64
Zuzanna Piotrowicz	
Właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z pospolitych roślin stosowanych w ziołolecznictwie ...	66
Małgorzata Ryba, Hanna Kierzkowska-Pawlak, Jacek Tyczkowski	
Nowe plazmowe nanokatalizatory kobaltowe do metanizacji CO ₂	68
Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak, Daria Czuryškiewicz	
Wpływ długości podstawnika alkilowego w anionach cieczy jonowych na właściwości fizyko- chemiczne	70

Piotr Staciwa	
Wpływ dodatku cukrów na właściwości materiałów węglowych do adsorpcji CO ₂	72
Dominika Szotta, Elwira K. Wróblewska	
Badanie procesu sorpcji w polimerach biodegradowalnych	74
Alicja Szymańska	
Otrzymywanie węgla aktywnych z liści jemioli pospolitej	77
Łukasz Tabisz	
Wyznaczanie przybliżonej średnicy nanocząstek na przykładzie krzemionki Stöbera, z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS	79
Paulina Waszczuk, Edyta Makuch	
Lipofilowość eugenolu i dichlorooctanu eugenolu	81
Mateusz Weisbrodt, Agnieszka Kowalczyk	
Wpływ wybranych telogenów na właściwości kotelomerów epoksyakrylanowych oraz otrzymanych z nich strukturalnych filmów adhezyjnych	83
Agnieszka Wojciechowska, Zofia Lendzion-Bieluń	
Adsorpcja arsenu na sorbentach o właściwościach magnetycznych	85
Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Katarzyna Materna	
Analiza właściwości powierzchniowych herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym	87
Piotr Woźniak	
Napięcie powierzchniowe roztworów SDS, NaCl i emulsji	89
Kamila Zabielska, Tomasz Aleksandrak, Elżbieta Gabruś	
Modelowanie matematyczne adsorpcyjnego wychwytywania dwutlenku węgla z mieszaniny gazowej	91
Edyta Zielińska, Paweł Regulski, Barbara Grzmil, Monika Zienkiewicz	
Badania związane z otrzymywaniem polifosforanów(V) amonu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego	93
Agata Zubkiewicz, Anna Szymczyk, Sandra Paszkiewicz	
Synteza i właściwości biopoliestrów opartych na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym	95
Ewelina Żmuda, Zbigniew Rozwadowski	
Synteza soli tetrametyloamoniowych aminokwasowych zasad Schiffa oraz próby kompleksowania jonów wybranych metali d-elektronowych	97

Aleksander ALBRECHT, Paweł ADAMSKI

BADANIE SPIEKANIA PODCZAS PROCESU AZOTOWANIA MOLIBDENIANU KOBALTU W OBECNOŚCI PROMOTORÓW, Z WYKORZYSTANIEM METODY XRPD IN SITU

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

Azotki metali przejściowych to grupa materiałów wykazująca jednocześnie cechy metali i ceramiki. Są one powszechnie wykorzystywane w związku z ich twardością i wytrzymałością mechaniczną. Wykazują wysoką aktywność katalityczną w wielu reakcjach chemicznych [1].

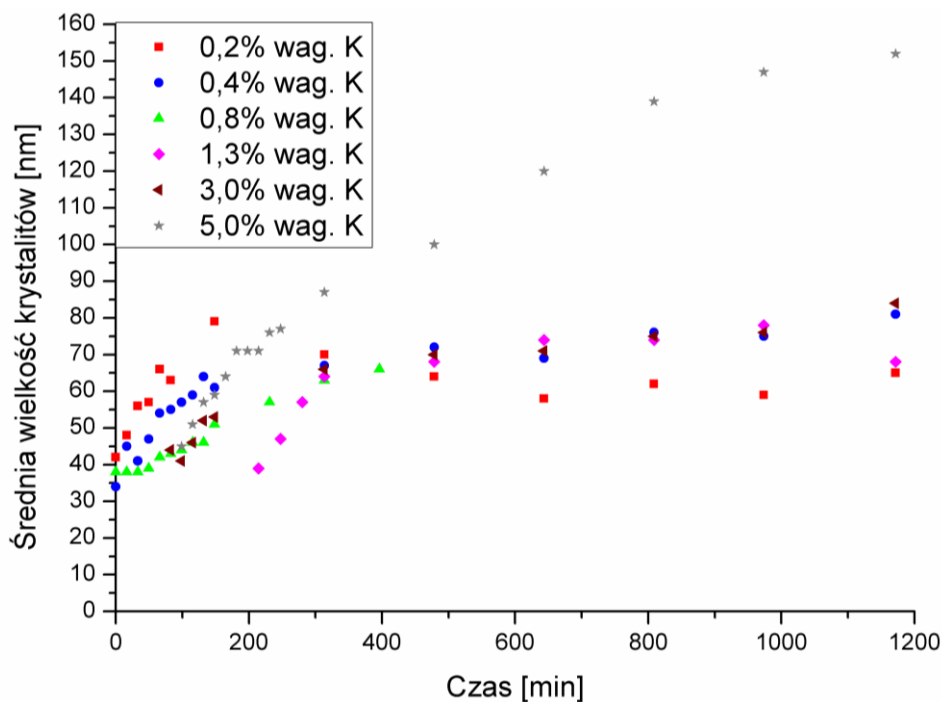
Jednym ze sposobów ich otrzymywania jest proces amonolizy prekursorów tlenkowych. Polega on na poddaniu prekursora działaniu amoniaku w podwyższonej temperaturze. Wcześniejsze badania wskazały na występowanie wielu faz krystalicznych podczas zachodzenia tego procesu, takich jak: $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoMoO_4 , Co , Mo_2N , $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ i $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$. W zastosowaniach katalitycznych najkorzystniejsze jest otrzymanie czystej fazy $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$, która wykazuje najwyższą aktywność [2]. Z tego powodu prowadzone są badania zmierzające do opracowania preparatyki maksymalizującej stężenie $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ w produktach amonolizy.

Przykładem sposobu prowadzącego w wybranym kierunku jest dodatek promotorów alkalicznych. Stosuje się takie związki, jak azotan potasu. Efektem dodania promotora jest zmiana składu fazowego materiału po reakcji amonolizy [3].

Proszkowa dyfraktometria rentgenowska (X-ray powder diffraction – XRPD) połączona z metodą udokładniania struktury krystalicznej opracowaną przez zespół Hugo Rietvelde pozwala na określenie rodzaju faz krystalicznych w próbce, określenie składu fazowego, określenie naprężeń sieciowych oraz wyznaczenie średniej wielkości krystalitów każdej fazy [4]. Szczególnie ostatnia z tych możliwości istotna jest ze względu na zachodzenie zjawiska niepożądanego przy tworzeniu materiałów katalitycznych – spiekania krystalitów.

Prekursor przygotowano przez strącanie z gorących roztworów $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Osad oddzielano, przemywano wodą destylowaną i etanolem, a następnie suszono w 150°C . Prekursor poddano impregnacji azotanem potasu do otrzymania układów o zawartości od 0,2% wag. do 5,0% wag. potasu. Reakcję amonolizy (700°C , N_2 , NH_3) i jednocześnie badanie struktury krystalicznej prowadzono w komorze reakcyjnej Anton Paar XRK 900 stanowiącej część dyfraktometru proszkowego Philips X'pert Pro wyposażonego w źródło promieniowania $\text{Cu K}\alpha$. W opracowaniu danych wykorzystywano oprogramowanie HighScore Plus oraz bazę PDF-4+ 2018.

Zaobserwowano, że w wybranych próbkach wielkość krystalitów fazy $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ rośnie wraz z czasem trwania procesu amonolizy (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana wielkości krystalitów fazy $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ w czasie trwania procesu amonolizy

Otrzymane wyniki wskazują, że materiały o wysokim stężeniu potasu mają niższą trwałość struktury nanokrystalicznej podczas badań trwających około 20 godzin. Przemysłowe procesy katalityczne prowadzone są na jednym złożu katalizatora przez wiele lat. Niezbędna jest zatem optymalizacja składu katalizatora w taki sposób, aby otrzymać maksymalne stężenie bardziej aktywnej fazy $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$, jednocześnie unikając efektu nadmiernego spiekania.

LITERATURA

- [1] Oyama S.T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996.
- [2] Adamski P., Moszynski D., Komorowska A., Nadziejko M., Samecki A., Albrecht A. Ammonolysis of Cobalt Molybdenum Oxides - In Situ XRD Study, *Inorganic Chemistry* 57 (2018) 9844–9850.
- [3] Moszyński D., Jędrzejewski R., Ziebro J., Arabczyk W. Surface and catalytic properties of potassium-modified cobalt molybdenum catalysts for ammonia synthesis, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5581–5584.
- [4] Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65–71.

EFEKTY ENERGETYCZNE ADSORPCJI ZANIECZYSZCZEŃ Z ROZTWORÓW WODNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Zanieczyszczenia znajdujące się w ściekach pochodzących z procesów przemysłowych mogą mieć niekorzystny wpływ na organizmy wodne oraz przynosić negatywne efekty zdrowotne dla ludzkości, dlatego ważne jest odpowiednie oczyszczanie wody. Do usuwania zanieczyszczeń z wód przemysłowych stosuje się m.in. koagulację, separację membranową (od mikrofiltracji po odwróconą osmozę), procesy biologiczne, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz adsorpcję [1]. Wybór procesu zależy od różnic fizycznych, chemicznych oraz biologicznych między zanieczyszczeniem a wodą [2]. W przypadku zanieczyszczeń barwnych warto zwrócić uwagę na procesy adsorpcyjne [3, 4].

Adsorpcja jest procesem stosowanym do usuwania substancji znajdujących się w płynach za pomocą ciała stałego (adsorbent) na powierzchni, którego znajdują się miejsca aktywne. Najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny z dużą powierzchnią właściwą i wysoką pojemnością adsorpcyjną [5], ale o wysokim koszcie produkcji [3]. Dlatego poszukuje się innych, niekomercyjnych substancji, które są zdolne do adsorpcji zanieczyszczeń z wody [6–8]. Jedną z takich substancji mogą być drożdże [8]. Do oceny ich przydatności dla danego układu adsorpcyjnego, należy wyznaczyć izotermę adsorpcji, kinetykę adsorpcji, ale również wartości zmian funkcji termodynamicznych swobodnej energii Gibbsa ΔG entalpii ΔH i entropii ΔS , które są niezbędne do określenia natury procesu adsorpcji [9]. Metoda izosteryczna polega na wykonaniu izoterm adsorpcji dla badanego układu zanieczyszczenie–adsorbent dla kilku wartości temperatury [10]. Wartości parametrów termodynamicznych mogą zostać wyznaczone za pomocą równania van't Hoffa [9, 11]:

$$\frac{d(\ln K_e)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

gdzie T jest temperaturą prowadzenia procesu wyrażoną w K, ΔH oznacza zmianę entalpii wyrażoną w kJ/mol, R jest uniwersalną stałą gazową w J/(mol·K), a $K_e = q_e/C_e$ to stała równowagi, gdzie q_e to adsorpcja równowagowa wyrażona w mol/g, a C_e to stężenie równowagowe wyrażone w mol/L. Energia swobodna Gibbsa ΔG powiązana jest ze stałą równowagi następującym równaniem:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (2)$$

Natomiast ze zmianą entalpii ΔH oraz zmianą entropii ΔS w procesie izotermiczno-izochorycznym swobodna energia Gibbsa jest powiązana zależnością:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Stąd otrzymuje się:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{Rt} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

Wartości zmiany entalpii ΔH oraz zmiany entropii ΔS można wyznaczyć za pomocą nachylenia oraz punktu przecięcia z liniowej zależności $\ln K_e$ od $1/T$ [9].

Badania równowagi procesu adsorpcji barwnika (fiolet kryształowy) z roztworu wodnego z zastosowaniem sproszkowanego drożdży jako adsorbentu przeprowadzono w temperaturach 21°C, 31°C oraz 40°C. Wartości funkcji termodynamicznych otrzymane dla badanego układu barwnik (fiolet kryształowy) są następujące: $\Delta G_{294K} = -18,06$ kJ/mol, $\Delta G_{304K} = -18,64$ kJ/mol, $\Delta G_{313K} = -18,90$ kJ/mol, $\Delta H = -4,98$ kJ/mol, $\Delta S = 44,60$ J/(mol·K).

Ujemna wartość zmiany entalpii ΔH wskazuje na egzotermiczną naturę procesu adsorpcji zastosowanego barwnika na drożdżach. Można stwierdzić także, że proces ten ma charakter fizyczny – wartość zmiany entalpii ΔH jest niewielka (poniżej 20 kJ/mol) [9]. Zmiana energii swobodnej Gibbsa ΔG o wartości ujemnej wskazuje na samorzutny przebieg procesu adsorpcji barwnika z roztworu wodnego na drożdżach.

LITERATURA

- [1] Basile A., Cassano A., Rastogi N.K. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment – Materials, Processes and Applications*, Elsevier, 2015.
- [2] Howe K.J., Hand D.W., Crittenden J.C., Trussell R.R., Tchobanoglous G. *Principles of Water Treatment*, John Wiley & Sons, 2012.
- [3] Singh A., Manju, Rani S., Bishnoi N.R. Malachite green dye decolorization on immobilized dead yeast cells employing sequential design of experiments, *Ecological Engineering* 47 (2012) 291–296.
- [4] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials* 177(1) (2010) 70–80.
- [5] Worch E.A. *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*, De Gruyter, 2012.
- [6] Ma X., Liu X., Anderson D.P., Chang P.R. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Food Chemistry* 181 (2015) 133–139.
- [7] Rida K., Bouraoui S., Hadnine S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, *Applied Clay Science* 83-84 (2013) 99–105.
- [8] Gupta V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review, *Journal of Environmental Management* 90(8) (2009) 2313–2342.
- [9] Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Ávila H.E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, 2017.

- [10] Rouquerol J., Rouquerol F. 4-adsorption at the liquid-solid interface. Thermodynamics and methodology, in: Adsorption by powders and porous solids, eds. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, 2nd edition, Academic Press, Oxford, 2014, 105–158.
- [11] Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna, Water purification by using adsorbents: A review, *Environmental Technology & Innovation* 11 (2018) 187–240.

Adam BURKIEWICZ,¹ Barbara GRZMIL¹, Agata TARNOWSKA²

BADANIA PROCESU OTRZYMYWANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO W ZALEŻNOŚCI OD SPOSOBU ROZKŁADU SUROWCÓW FOSFOROWYCH

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

²Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Źródłem fosforu w procesach otrzymywania związków fosforu są minerały o strukturze apatytowej. Należą do nich apatyty i fosforyty. Fosforyty oprócz Ca i P zawierają: fluor, krzemionkę, węglany, związki bitumiczne i humusowe, związki organiczne z operacji wzbogacania – flotacji, inne zanieczyszczenia jak związki Fe, Al, Mg, K, Na, Cl, S, uran, kadm, Ti, Sr, Pb, As, Ba, Zn, Cu, Mn, Co oraz 10–15 innych pierwiastków – głównie metale ciężkie (1–5 ppm) [1, 2]. Apatyty różnią się od fosforytów zarówno zawartością składników głównych (P₂O₅, Ca i F), jak i innych stanowiących grupę zanieczyszczeń. Apatyty zawierają więcej fosforu, pierwiastków ziem rzadkich, Ti i Sr, mniej natomiast chlorków, siarczanów, a także kadmu i uranu. Apatyty nie zawierają węglanów i związków organicznych [3].

Czystość ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, zależy od gatunku roztwarzanej rudy fosforanowej, kwasu siarkowego(VI) do jej rozkładu oraz technologii produkcji. Z kwasem siarkowym(VI) może być wprowadzony arsen, a także inne zanieczyszczenia, takie jak jony żelaza i magnezu oraz związki tytanu i wanadu [3, 4, 5].

W procesie wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, metale ciężkie przemieszczają się z surowca do ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, a w efekcie do fosforanów(V) amonu, np.: arsen, rtęć, ołów, miedź, cynk, kadm oraz uran. Metale ziem rzadkich oraz tytan i stront wędrują głównie do fosfogipsu [5, 8]. Zanieczyszczenia obecne w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym mają istotny wpływ na produkt końcowy, czyli nawozy [5].

Do wykonywania bieżących oraz zbiorczych analiz laboratoryjnych wykorzystywane jest laboratorium Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Badania procesu otrzymywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od sposobu rozkładu surowców fosforowych prowadzone są na wytypowanych instalacjach produkcyjnych GA ZCH „Police” S.A., tzn. z wykorzystaniem:

- ciągu D o średniej dobowej wydajności 450 Mg 100% H₃PO₄, w układzie wieloreaktorowym;
- ciągu E o średniej dobowej wydajności 550 Mg 100% H₃PO₄, w układzie jedno-reaktorowym.

Mnogość parametrów fizykochemicznych związanych z przebiegiem przemian zachodzących w reaktorach oraz złożoność czynników technologicznych ma bezpośredni wpływ na sprawność procesu produkcji H₃PO₄ zarówno przy metodzie jednoreaktorowej, jak

i w układzie wieloreaktorowym [6, 7]. Priorytetem jest określenie stopnia rozkładu surowca fosforowego, strat P_2O_5 oraz właściwości ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w zależności od gatunku fosforytu i sposobu jego rozkładu.

Na podstawie kilkunastomiesięcznej obserwacji procesu prowadzonego na wytypowanych układach technologicznych w GA ZCH „Police” S.A. można rekomendować zastosowanie odpowiednich surowców fosforonośnych (lub ich mieszaniny) w odniesieniu do danego ciągu technologicznego.

Określenie stopnia rozkładu surowca, strat procesowych oraz właściwości fizykochemicznych produkowanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego pozwoli na oszacowanie wymiernych efektów ekonomicznych, które zawarte będą we wnioskach w końcowej fazie badań. Określenie zakresu parametrów procesu w zależności od wybranego układu technologicznego oraz wytypowanie surowców fosforonośnych dla danej instalacji produkcyjnej H_3PO_4 , pozwoli precyzyjniej zaplanować firmowy budżet oraz dokładnie dopasować plan finansowy uwzględniający m.in. koszty ponoszone na opłaty związane z korzystaniem ze środowiska.

LITERATURA

- [1] Głabisz U., Gabryel H. Wpływ związków glinu i fluoru na krystalizację gipsu w dwuwodnianym procesie wytwarzania kwasu fosforowego, *Przem. Chem.* 52 (1973) 293.
- [2] Gabryel H., Głabisz U. Wpływ kompleksów fluorkowych na krystalizację fosfogipsu, *Przem. Chem.*, 55 (1976) 148.
- [3] Becker P. *Phosphates and phosphoric acid*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1989).
- [4] Peng Y., Samrane K., Zhu Z., Braatz R. Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate during Phosphoric Acid Production in the Presence of Magnesium Ions, *AIChE Annual Meeting*, San Francisco, 656 (2016) 722–724.
- [5] Theys T. Influence of the Rock Impurities on the Phosphoric Acid Process, Products and Some Downstream Uses, *IFA Meeting of the Technical Committee*, Abu Dhabi, (2003).
- [6] Theys T., Fati D., Schrevels O., Tarnowska A., Zienkiewicz M., From lab to plant: first industrial experience of the new high efficiency dihydrate hemihydrate process (DA-HF) process, *Procedia Engineering*, 83 (2014) 181–187.
- [7] Łuczowska D., Kuźdżał E., Cichy B. Badania reaktywności fosforytów, *Przem. Chem.*, 95/8 (2016) 1538–1541.
- [8] Górecki H. Metale ciężkie w nawozach fosforowych i wieloskładnikowych, *Przem. Chem.*, 1 (1990) 5.

Kamila CHOCHOŁOWICZ², Angelika MANAJ², Anna Nowak²,
Łukasz KUCHARSKI¹, Adam KLIMOWICZ¹

WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE EKSTRAKTÓW Z LIŚCI MALINY W ZALEŻNOŚCI OD SPOSOBU IZOLACJI

¹Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

²Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

Wolne rodniki to atomy bądź cząsteczki o jednym niesparowanym elektronie na połowie walencyjnej. Fizjologicznie powstają w wyniku wielu procesów metabolicznych, takich jak oddychanie tlenowe. Niektóre czynniki mogą przyczynić się do zachwiania naturalnie występującej równowagi między tworzeniem wolnych rodników a ich destrukcją. W wyniku tego powstaje stres oksydacyjny, mogący przyczynić się do wielu chorób. Jednym ze sposobów przywrócenia równowagi prooksydacyjno-antyoksydacyjnej, jest dostarczenie egzogennych przeciwutleniaczy, mających zdolność regulacji nadmiernej ilości wolnych rodników [1, 2]. Rośliną o obiecujących właściwościach antyoksydacyjnych jest malina właściwa (*Rubus idaeus L.*). Zawiera ona związki z grupy garbników, flawonoidów, kwasów organicznych czy witamin, posiadające zdolności neutralizacji wolnych rodników.

Do badań wykorzystano liście maliny zbierane w miejscowości Siecino leżącej w Drawskim Parku Krajobrazowym objętym również obszarem Natura 2000. Zebrany materiał roślinny został poddany suszeniu w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Po wysuszeniu liście zostały zmielone w młynku laboratoryjnym i były przechowywane w suchym miejscu w temperaturze pokojowej.

Ekstrakty sporządzono przy użyciu czterech różnych rozpuszczalników (metanol, etanol, aceton i glikol etylenowy), przy wykorzystaniu 4 technik izolacji składników czynnych. Składniki aktywne izolowano za pomocą aparatu Soxhleta, maceracji, ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami oraz ekstrakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Otrzymane ekstrakty, po oddzieleniu resztek materiału roślinnego metodą filtracji przez sączi z bibuły filtracyjnej, do momentu pomiaru przechowywano w butelkach szklanych ze szkła oranżowego. Zbadano aktywność antyoksydacyjną wszystkich ekstraktów metodą DPPH i FRAP, natomiast całkowitą zawartość polifenoli metodą Folna-Ciocalteu (F-C).

Każda z metod izolacji niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika pozwoliła na wyekstrahowanie substancji o potencjale antyoksydacyjnym. W metodzie FRAP najlepsze wyniki uzyskały ekstrakty na bazie glikolu etylenowego w aparacie Soxhleta. Średnia wartość równoważnika Fe²⁺ osiągnęła 61,20 ± 5,21 mg/g surowca. Aktywność antyoksydacyjna większości ekstraktów oznaczana metodą DPPH przekraczała 73% zmiatania rodnika (%RSA).

Łukasz Kucharski, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej, ul. Powstańców Wielkopolskich 72, 70-111 Szczecin, Polska, e-mail: lukasz.kucharski@pum.edu.pl

Najlepsze wyniki uzyskano dla ekstraktów w acetonie – 90,7% zmiatania wolnego rodnika, oraz w etanolu – 91,6% zmiatania wolnego rodnika. Z kolei pomiary metodą F-C całkowitej zawartości polifenoli nie potwierdziły najlepszej skuteczności acetonu i etanolu jako rozpuszczalnika. Stwierdzono natomiast, że najskuteczniejszym rozwiązaniem dla tej metody jest ekstrakcja metanolem w aparacie Soxhleta, średnia zawartość polifenoli wyrażona jako równoważnik troloksu wynosiła $13,78 \pm 0,49$ mg/g surowca.

Każda z metod izolacji okazała się skuteczną techniką pozyskiwania składników czynnych. Najbardziej efektywnym sposobem izolacji dla oznaczeń metodą FRAP okazał się aparat Soxhleta, a najlepszym rozpuszczalnikiem był glikol etylenowy. Etanol i aceton okazały się najlepszymi rozpuszczalnikami w metodzie maceracji w przypadku oceny aktywności antyoksydacyjnej metodą DPPH. Podsumowując, ekstrakty z liści maliny mogą okazać się cennym surowcem, możliwym do zastosowania między innymi w przemyśle kosmetycznym.

LITERATURA

- [1] Zielonka-Brzezicka J., Nowak A., Zielińska M., Klimowicz A. Porównanie właściwości przeciwutleniających części maliny właściwej (*Rubus idaeus*) i jeżyny europejskiej (*Rubus fruticosus*). *Pomeranian J. Life Sci.* 62(4) (2016) 52–59.
- [2] Mikołajczyk-Koss I., Baranowska M., Namieśnik J., Bartoszek. Metody oznaczenia właściwości przeciwutleniających fitozwiązków w systemach komórkowych z wykorzystaniem zjawiska fluorescencji/ luminescencji. *Post. Hig. Med. Dośw.*, 71 (2017) 602–617.
- [3] Nowak A., Klimowicz A., Duchnik W., Kucharski Ł., Florkowska K., Muzykiewicz A., Wira D., Zielonka-Brzezicka J., Siedłowska A., Nadarzewska K. Application of green-extraction technique to evaluate of antioxidative capacity of wild population of fireweed (*Epilobium angustifolium*). *Herba Pol.* 65(4) (2019) 18–30.

Daria CZURYSZKIEWICZ, Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK

CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE Z ANIONEM TRISULFONOGLICEROLOWYM O AKTYWNOŚCI POWIERZCHNIOWEJ

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

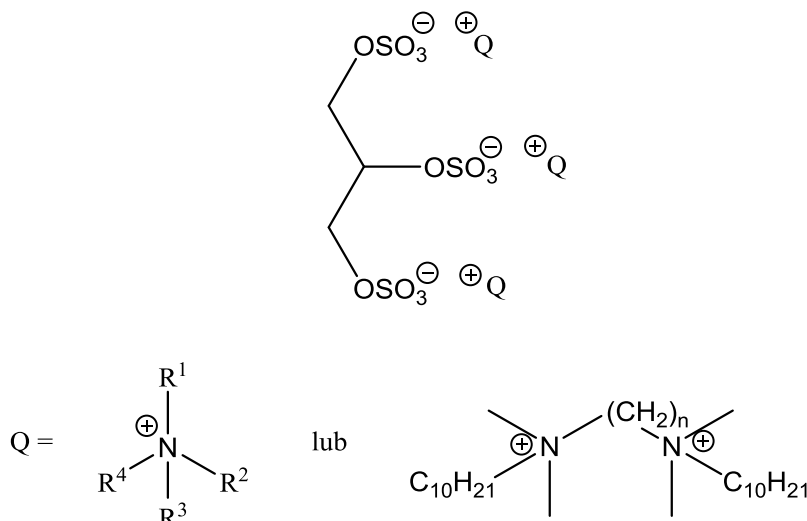
Związki powierzchniowo czynne charakteryzują się zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego, adsorpcji na granicy faz oraz uleganiu micelizacji w rozpuszczalnikach polarnych i apolarnych. Środki wykazujące aktywność powierzchniową są powszechnie stosowane zarówno w przemyśle jak i w życiu codziennym. Globalna produkcja szacowana jest na ponad 12 milionów ton rocznie, przy 3–4% rocznym wzroście [1]. Ze względu na ochronę środowiska naturalnego trwają poszukiwania tanich w produkcji i trwałych środków o aktywności powierzchniowej [2]. Alternatywnym rozwiązaniem mogą być czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS).

QAS po raz pierwszy otrzymano w 1890 roku przez Nikolai Menshutkina. Sole te zbudowane są z czterech grup organicznych połączonych wiązaniami kowalencyjnymi z centralnym atomem azotu. Ogólny wzór sumaryczny czwartorzędowych soli amoniowych można zapisać jako $R_4N^+X^-$ [3, 4]. Czwartorzędowe sole amoniowe posiadają szereg różnorodnych właściwości i dzięki temu są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Pomimo swojej ponad stuletniej historii nadal są w centrum zainteresowań wielu chemików i zespołów badawczych, które nieustannie syntezują związki nieopisane dotąd w literaturze.

QAS charakteryzują się budową amfifilową, która odpowiada za wysoką aktywność powierzchniową. W wodnych roztworach QAS ulegają dysocjacji, powstające kationy adsorbują się na granicy faz, przez co obniżają napięcie powierzchniowe. Ze względu na te właściwości używane są do produkcji środków piorących, mydłałczy zmiękczaczy tkanin. Tkaninom nadają nie tylko miękkość, ale także działają antyelektrostatycznie i ułatwiają prasowanie. Najefektywniejsze detergenty zawierają w swojej strukturze długie łańcuchy alkilowe [4, 5].

Celem prac było opracowanie metody syntezy czwartorzędowych soli amoniowych składających się z anionu trisulfonoglicerolowego oraz kationu tetraalkiloamoniowego lub alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowego, potwierdzenie ich struktur za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (1H i ^{13}C NMR) oraz wyznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych. Dla otrzymanych związków zbadano aktywność powierzchniową oraz określono potencjalne właściwości aplikacyjne.

Synteza QAS polegała na reakcji wymiany jonowej pomiędzy triwodorosiarczanem(VI) glicerolu oraz odpowiednim czwartorzędowym wodorotlenkiem amoniowym. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano 8 czwartorzędowych soli amoniowych oraz 3 sole bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym z wydajnościami mieszczącymi się w zakresie od 95 do 98%.



Rys. 1. Wzór ogólny syntezowanych soli z anionem trisulfonoglicerolowym

Dla syntezowanych soli wykonano test rozpuszczalności w temperaturze 25°C, zgodnie z metodyką opisaną przez Vogela. Do badań wytypowano dziesięć najpopularniejszych rozpuszczalników protonowych i aprotonowych o zróżnicowanej polarności. Wszystkie otrzymane sole wykazywały powinowactwo do wody. Rozpuszczalność w pozostałych testowanych rozpuszczalnikach była uzależniona od budowy chemicznej kationu. Syntezowane sole charakteryzowały się niską wartością krytycznego stężenia micelizacji, które mieściło się w zakresie 0,018–0,921 mmol·L⁻¹ dla soli amoniowych oraz 3,118–3,631 mmol·L⁻¹ dla soli bisamoniowych. Kąty zwilżenia otrzymanych soli mieściły się w przedziale 57–80°.

LITERATURA

- [1] Zoller U., Sosis P. [ed.] *Handbook of detergents part F: production*. 142 (2009).
- [2] Fan Z., Zhao Y., Preda F., Clacens J.-M., Shi H., Wang L., Feng X., De Campo F. Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification. *Green Chem.* 17 (2015) 882–892.
- [3] Wasserscheid P., Welton T. [ed.] *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH (2008).
- [4] Hough W.L., Smiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H. Jr., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 31 (2007) 1429–1436.
- [5] Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Lewicka L., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Kita K., Fojutowski A., Nawrot J., Materna K., Pernak J. Long-alkyl-chain quaternary ammonium lactate based ionic liquids. *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 9305–9311.

Katarzyna ĆMIELEWSKA, Barbara GRZMIL

OTRZYMYWANIE KRYSTALICZNEGO WODOROORTOFOSFORANU(V) CYRKONU(IV)

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

Krystaliczny wodorootofosforan(V) cyrkonu(IV) (α -ZrP) znajduje zastosowanie w wymianie jonowej, w oczyszczaniu ścieków z metali ciężkich, w procesach katalitycznych, a także jako czynnik ograniczający palność tworzyw sztucznych czy inhibitor korozji w powłokach epoksydowych [1, 2]. Pierwsze doniesienia na temat skutecznej syntezy α -Zr(HPO₄)₂·H₂O pojawiły się w 1964 r. w publikacji Clearfielda i Stynesa [3]. Autorzy opisali metodę otrzymywania tego związku poprzez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną amorficznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu(IV) z nadmiarem stężonego kwasu fosforowego(V) (ang. *refluxing method*). Wadą tego sposobu jest długi czas syntezy (24 godziny lub dłużej). Inną popularną metodą jest reakcja z użyciem środka kompleksującego: kwasu fluorowodorowego lub kwasu szczawowego [4–6]. Powstający kompleks zapobiega utworzeniu się amorficznego związku. Inną popularną metodą otrzymywania krystalicznego α -ZrP jest metoda hydrotermalna [4, 7]. Reakcja przebiega w środowisku wodnym, w zamkniętym naczyniu, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Optymalna temperatura dla tej reakcji to 200°C. Zmiana źródła cyrkonu z uwodnionego chlorku cyrkonu(IV) (ZrOCl₂·8H₂O) na n-propanolan cyrkonu pozwala na przeprowadzenie syntezy w krótszym czasie, przy łagodniejszych warunkach i bez konieczności stosowania wyżej wspomnianych środków kompleksujących [8]. Yu Cheng i inni w swojej publikacji [9] zaproponowali szczególnie interesującą metodę syntezy krystalicznego α -ZrP. Obecna w układzie reakcyjnym woda pochodzi jedynie od reagentów, jest to więc układ stężony (ang. *minimalistic liquid route*). Stosunek molowy H₃PO₄/Zr wynosi 3. Synteza prowadzona jest w zamkniętym naczyniu w 100°C przez 24 godziny, a otrzymany osad należy przemyć wodą dejonizowaną. Całkowicie odmienną metodę zaprezentowano w publikacji Camino Trobajo i innych [10]. Zakłada ona syntezę wodorootofosforanu(V) cyrkonu(IV) w układzie rozcieńczonym poprzez bezpośrednie strącanie, gdzie w reakcji bierze udział 1,25 M H₃PO₄ oraz chlorek cyrkonu(IV) w postaci roztworu w 2 M HCl. Stosunek molowy P/Zr wynosi 3,6, a otrzymany osad przemywany jest 0,3 M H₃PO₄.

Na podstawie artykułów [9, 10] autorzy wykonali syntezy krystalicznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu(IV) w układzie stężonym i rozcieńczonym. W doświadczeniach wykorzystano substancje o czystości odczynnikowej: bezwodny chlorek cyrkonu(IV) (Merck Group, Niemcy) oraz kwas ortofosforowy(V) (POCh S.A., Gliwice). Syntezy prowadzono w reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. W układzie stężonym stosunek molowy P/Zr

w substratach wynosił 3, a stężenie reagentów w układzie było równe 55% mas. $ZrCl_4$ rozpuszczano w niewielkiej ilości wody, a następnie dozowano do niego stężony kwas ortofosforowy(V). Reakcję prowadzono przez 4 h, 2 h oraz 1 h. W przypadku syntezy w układzie rozcieńczonym, stosunek molowy P/Zr w substratach wynosił 3,6, a stężenie reagentów 10% mas. W tym przypadku do 1,25 M kwasu ortofosforowego(V) dozowano roztwór chlorku cyrkonu(IV) w 2 M HCl. Czas reakcji wynosił 2 h oraz 1 h. W obu rozwiązaniach po reakcji oddzielano fazę stałą od ciekłej na filtrze próżniowym, przemywano 0,3 M H_3PO_4 i/lub wodą destylowaną oraz suszono. Skład fazowy otrzymanych materiałów analizowano za pomocą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (Empyrean PANalytical z lampą z anodą miedzianą Cu-K α , Niderlandy). Identyfikację faz krystalicznych wykonano w oparciu o program HighScore+ i bazę danych ICDD PDF-4+ 2018.

Badania wykazały, iż obie metody prowadzą do otrzymania krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu(IV). Synteza w układzie stężonym pozwala na uzyskanie produktu o wysokim stopniu krystaliczności w czasie 1 h, w przypadku układu rozcieńczonego są to 2 h. Zasadne jest przemywanie produktu 0,3 M H_3PO_4 . Pozwala to na otrzymanie bardziej krystalicznego materiału, niż w przypadku przemywania wodą destylowaną.

LITERATURA

- [1] Cheng Y., Chuah G.K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chinese Chemical Letters*. 31(2) (2020) 307–310.
- [2] Huang H., Li M., Tian Y., Xie Y., Sheng X., Jiang X. Exfoliation and functionalization of α -zirconium phosphate in one pot for waterborne epoxy coatings with enhanced anticorrosion performance. *Progress in Organic Coatings* [online]. 138 (2020).
- [3] Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 26(1) (1964) 117–129.
- [4] Sun L., Boo W.J., Sue H.J., Clearfield A. Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios. *New Journal Chemistry*. 31(1) (2007) 39–43.
- [5] Horsley S.E., Nowell D.V. The preparation and characterisation of crystalline α -zirconium phosphate. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 23(3) (1973) 215–224.
- [6] Capitani D., Casciola M., Donnadio A., Viviani R. High Yield Precipitation of Crystalline α -Zirconium Phosphate from Oxalic Acid Solutions. *Inorganic Chemistry*. 49(20) (2010) 9409–9415.
- [7] Ra H.N., Kim H.G., Kim H., Peak S.H., Kim Y.C., Kim S.S. Effects of size and aspect ratio of zirconium phosphate (ZrP) on barrier properties of epoxy-ZrP nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*. 133 (2019) 1–7.
- [8] Benhamaza H., Barboux P., Boyhaouss A., Josien F.A., Livage J.J. Sol-gel synthesis of $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. *Journal of Materials Chemistry*. 1(4) (1991) 681–684.
- [9] Cheng Y., Wang X.T., Jaenicke S., Chuah G.K. Minimalistic Liquid-Assisted Route to Highly Crystalline α -Zirconium Phosphate. *ChemSusChem*. 10(16) (2017) 3235–3242.
- [10] Trobajo C., Khainakov S.A., Espina A., García J.R. On the Synthesis of α -Zirconium Phosphate. *Chemistry of Materials*. 12(6) (2000) 1787–1790.

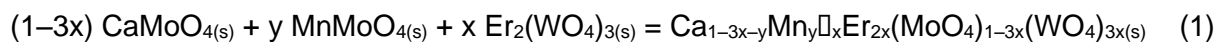
Jakub DWORZYŃSKI, Marta KAROLEWICZ, Elżbieta TOMASZEWICZ

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH MATERIAŁÓW LUMINOFOROWYCH ZAWIERAJĄCYCH JONY Er^{3+} ORAZ Mn^{2+}

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

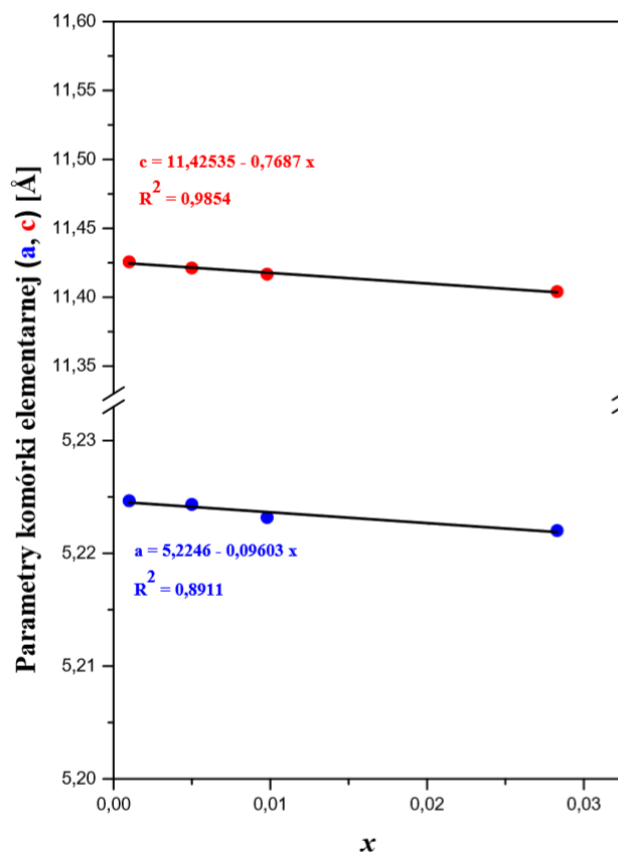
Molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) metali są związkami, które odgrywają istotne znaczenie w technologii materiałów dla optoelektroniki. Charakteryzuje je wysoka trwałość termiczna i odporność chemiczna. Te właściwości sprawiły, że stanowią one doskonałe matryce dla jonów pierwiastków ziem rzadkich (RE^{3+}). Domieszkowanie tych faz m.in. takimi jonami jak Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} czy Yb^{3+} prowadzi do otrzymania wydajnych laserów krystalicznych oraz luminoforów stosowanych w diodach LED i WLED [1–3]. Materiały domieszkowane jonami metali ziem rzadkich oraz współdomieszkowane jonami Mn^{2+} wykazują intensywniejszą emisję światła w porównaniu do materiałów domieszkowanych wyłącznie jonami pierwiastków ziem rzadkich. Takie materiały mogą być z powodzeniem stosowane jako optyczne wzmacniacze w zakresie podczerwieni [4].

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano nieznaną dotąd w literaturze, pustowęzłowy i substytucyjny roztwór stały, którego matrycą jest molibdenian(VI) wapnia. Syntezę roztworu przedstawia poniższe równanie reakcji:



Mikrokrystaliczne materiały domieszkowane jonami Er^{3+} oraz współdomieszkowane jonami Mn^{2+} otrzymano metodą reakcji w fazie stałej. W tym celu przygotowano szereg trójskładnikowych mieszanin $\text{CaMoO}_4/\text{MnMoO}_4/\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$, które ogrzewano w atmosferze powietrza, w wybranych temperaturach z zakresu 850–1290°C. Po każdym 12-godzinnym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia, ważono i ujednorodniano poprzez ucieranie w moździerz agatowy. Otrzymane materiały poddawano badaniom metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Ponadto jednofazowe próbki zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz spektroskopii UV-vis. Metodą piknometryczną wyznaczono gęstość otrzymanych materiałów.

Wykazano, że nowy roztwór krystalizuje w układzie tetragonalnym, grupie przestrzennej *I41a* i wykazuje strukturę typu szelitu. Jego zakres homogeniczności przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} ($y = 0,0200$) wynosi $0 < x \leq 0,0327$, natomiast przy stałej zawartości jonów Er^{3+} ($x = 0,0455$) wynosi $0 < y \leq 0,0066$. Parametry komórki elementarnej *a* i *c* próbek roztworu maleją liniowo wraz ze wzrostem zawartości jonów Er^{3+} i Mn^{2+} w sieci krystalicznej czystej matrycy. Natomiast gęstość badanych próbek wzrasta liniowo wraz ze wzrostem domieszki.



Rys. 1. Zależność stałych sieciowych a i c w funkcji stężenia jonów Er^{3+} przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} $y = 0,0200$

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono obecność tetraedrów MoO_4 i WO_4 w strukturze analizowanych próbek roztworu. Nowe materiały wykazują silną absorpcję światła w zakresie ultrafioletu. Wykazano, że są one izolatorami o prostej przerwie energetycznej wynoszącej od 3,78–3,94 eV. Otrzymane materiały mogą znaleźć zastosowanie w diodach LED jako potencjalne fosfory światła z zakresu barwy czerwonej.

LITERATURA

- [1] Xue J., Song M., Noh M., Park S.H., Lee B.R., Kim J.H., Jeong J.H., Near-ultraviolet light induced red emission in Sm^{3+} -activated $NaSrLa(MoO_4)O_3$ phosphors for solid-state illumination. *J. Alloy Compds.* 817 (2020) 152705.
- [2] Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G., Eu^{3+} luminescence from different sites in scheelite-type cadmium molybdate red phosphor with vacancies. *J. Mat. Chem. C* 3 (2015) 8582–8594.
- [3] Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G., Structural and spectroscopic characterizations of new vacancied $Cd_{1-3x}Nd_{2x}MoO_4$ scheelite-type molybdates as potential optical materials. *J. Mat. Chem. C* 3 (2015) 4057–4069.
- [4] De Herval L.K.S., Arslanlar Y.T., Ayvacikli M., Iikawa F., Nobrega J.A., Pizani P.S., Gobato Y.G., Can N., Henini M., Godoy M.P.F., Enhancement of the luminescence intensity by co-doping Mn^{2+} into Er^{3+} -doped $SrAl_2O_4$. *J. Lumin.* 163 (2015) 17–20.

Amanda GRYLEWICZ, Marek GRYTA

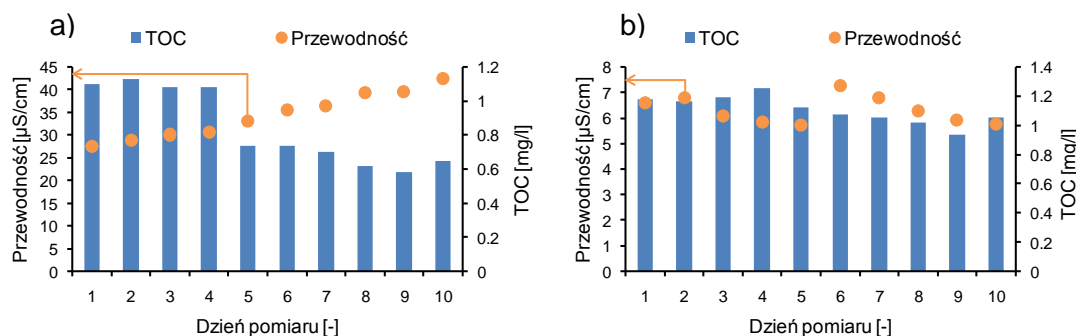
BADANIE ODPORNOŚCI MEMBRAN POLIPROPYLENOWYCH NA ZWILŻANIE PRZEZ EMULSJE OLEJOWE

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

Zaolejone ścieki są nieuniknionym produktem ubocznym w wielu gałęziach przemysłu. W związku z tym możliwość separacji woda–olej spotyka się z szerokim zainteresowaniem. Zaolejoną wodę można rozdzielić poprzez odtłuszczanie, flotację, deemulgację lub koagulację oraz flokulację. W przypadku rozdzielania stabilnych emulsji oleju w wodzie metody oparte na procesach membranowych są bardziej wydajne. Zastosowanie technik membranowych w procesach separacji olej–woda oferuje wiele korzyści, takich jak prostota procesu, wysoka wydajność usuwania oleju, niskie koszty operacyjne oraz stała jakość produktu. Wykorzystanie do tych celów ciśnieniowych procesów membranowych, takich jak mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), wiąże się z osadzaniem na powierzchni membran oraz w ich wnętrzu zanieczyszczeń (fouling). Zjawisko to powoduje zmniejszenie wydajności procesu, a tym samym podwyższa koszty eksploatacyjne. Problem ten można częściowo ograniczyć, stosując do separacji zaolejonych ścieków destylację membranową (MD), w której membrany nie mogą być zwilżane [1].

Destylacja membranowa jest napędzana przez różnicę prężności pary. Proces polega na odparowaniu wody z nadawy przez wypełnione fazą gazową pory hydrofobowej membrany, za którą zachodzi kondensacja destylatu. Strumień zasilający oczyszczanej cieczą bezpośredni kontakt z jedną stroną membrany. Ze względu na zachowanie niezwilżalności ciśnienie tłoczenia cieczy musi być znacznie mniejsze od jego wartości wymuszającej przepływ cieczy przez pory membrany (LEP). Wartość LEP zależy od wielkości porów membrany, jej hydrofobowości oraz stężenia rozpuszczonych organicznych związków zawartych w roztworze zasilającym [2]. Proces destylacji membranowej ze względu na swój mechanizm ma wiele zalet, do których należy możliwość separacji stężonych roztworów soli oraz możliwość wykorzystania niskotemperaturowych źródeł energii, takich jak energia słoneczna i geotermalna, co pozwala zmniejszyć koszty eksploatacji instalacji MD. Membrany stosowane w procesie destylacji membranowej najczęściej są wykonane z silnie hydrofobowych polimerów. Pozwala to zapobiegać wnikaniu rozdzielanych roztworów do porów membrany, a stąd uzyskać wysokie stopnie rozdziału. Komercyjne membrany dedykowane dla procesu destylacji membranowej wykonane są z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), polipropylenu (PP) oraz poli(tetrafluoro etylenu) (PTFE) [3].

Celem pracy było zbadanie odporności na zwilżanie membran polipropylenowych przez emulsje olejowe. Badania przeprowadzono, stosując proces MD w wariacie bezpośredniej kontaktowej MD, realizowany w zanurzeniowych modułach kapilarnych. Do przeprowadzenia badań użyto komercyjne polipropylenowe membrany kapilarne Accurel PP S6/2, o grubości ściany 450 μm , oraz wielkości porów 0,2 μm i Accurel PP V8/2 HF, o grubości ściany 1550 μm , oraz wielkości porów 0,2 μm , firmy Membrana GmbH (Niemcy). Membrany zanurzone były w roztworze nadawy (1g/l NaCl oraz 50 mg/l oleju) bez obudowy zewnętrznej. Nadawa znajdowała się w szklanym reaktorze ($V = 4 \text{ dm}^3$) umieszczonym na ogrzewanym mieszadle magnetycznym. Roztwór nadawy podgrzewany był do temperatury 50°C. W skład instalacji wchodziły również pompy perystaltyczne, które tłoczyły destylat poprzez wnętrza membran kapilarnych do zbiorników destylatu. Zbiorniki z destylatem chłodzono wodą wodociągową. Przeprowadzono pomiary przewodności właściwej destylatu oraz zbadano zawartość węgla organicznego (TOC) (multi N/C 3100, Analytic Jena, Germany). Pomiary efektywności rozdziału wykonano dla ostatnich 10 dni pracy eksploatowanych od kilkunastu tygodni modułów. Zmiany przewodności destylatu oraz TOC przedstawiono na rys. 1a oraz rys. 1b.



Rys. 1. Zmiany TOC oraz przewodności właściwej destylatu membrany S6/2 (a) oraz V8/2 HF (b)

Podczas badań zauważono wzrost przewodności destylatu uzyskiwanego podczas MD z zastosowaniem modułu kapilarnego S6/2, narastanie przewodności świadczy o wzroście zwilżania membrany. W przypadku membrany V8/2 nie zaobserwowano wzrostu przewodności. Zawartość węgla organicznego w przypadku obu membran nie wzrastała, więc krople oleju zawarte w roztworze zasilającym były zatrzymywane przez użyte membrany.

LITERATURA

- [1] Hana L., Tana Y.Z., Netkea T., Faneb A.G., Chew J. Understanding oily wastewater treatment via membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 539 (2017) 284–294.
- [2] Rácz G., Kerker S., Schmitz O., Schnabel B., Kovács Z., Vatai G., Ebrahimi M., Czermak P. Experimental determination of liquid entry pressure (LEP) in vacuum membrane distillation for oily wastewaters. *Membrane and Water Treatment* 3 (2015) 237–249.
- [3] Wanga Z., Lin S. The impact of low-surface-energy functional groups on oil fouling resistance in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 527 (2017) 68–77.

Amanda GRYLEWICZ, Sylwia MOZIA

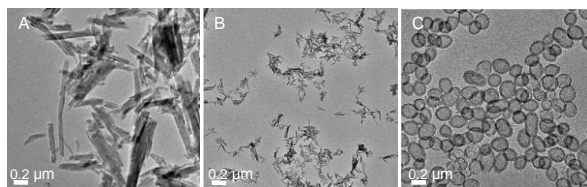
MEMBRANY ULTRAFILTRACYJNE Z POLIETEROSULFONU MODYFIKOWANE NANOCZĄSTKAMI

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

W membranowych procesach oczyszczania wody i ścieków stosowane są często membrany z polieterosulfonu (PES), odznaczające się wysoką stabilnością termiczną oraz odpornością chemiczną. Jednakże niska hydrofilowość tych membran powoduje, że są one bardzo podatne na fouling, polegający na osadzaniu się zanieczyszczeń na powierzchni membrany oraz w jej porach. Zjawisko to prowadzi do obniżenia przepuszczalności membrany, a czasem jej uszkodzenia. Podatność na fouling można zmniejszyć poprzez wprowadzenie do matrycy membrany nanonapełniaczy o właściwościach hydrofilowych [1]. Wymaganiem to spełniają takie nanomateriały jak nanorurki tytanianowe (TNT) oraz nanorurki haloizytu (HNT), charakteryzujące się obecnością grup $-OH$ oraz wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą. Wykazano, że ich wprowadzenie w strukturę membrany powoduje poprawę właściwości hydrofilowych oraz separacyjnych [2, 3]. Doniesienia literaturowe [4] potwierdzają również korzystny wpływ SiO_2 na poprawę hydrofilowości i przepuszczalności membran. W literaturze przedmiotu brak jest jednak prac opisujących porównanie właściwości membran ultrafiltracyjnych z PES modyfikowanych tymi nanomateriałami. Wobec powyższego celem pracy było porównanie wpływu HNT, TNT oraz krzemionki mezoporowatej ($m-SiO_2$) na morfologię oraz właściwości transportowe i odporność na blokowanie membran z polieterosulfonu.

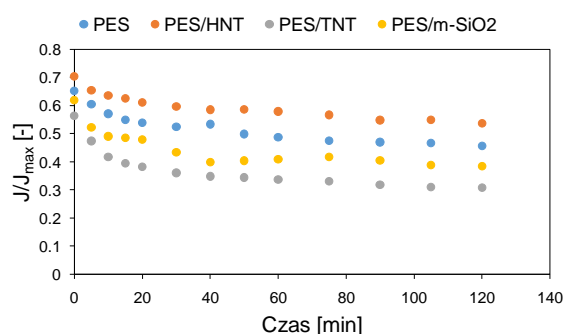
W badaniach zastosowano komercyjne nanorurki haloizytu (SigmaAldrich), nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną oraz mezoporowatą krzemionkę wytworzoną metodą Stöbera i poddaną kalcynacji w $550^\circ C$. Morfologię nanomateriałów określono z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, FEI TecnaIF20). Membrany z PES przygotowano metodą inwersji faz (wariant mokry) z zastosowaniem N,N -dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika oraz wody ultraczystej jako nierozpuszczalnika. Nanonapełniacze dodawane były w ilości 1% wag w stosunku do PES (15% wag). Maksymalny strumień permeatu (J_{max}) oraz strumień permeatu (J) podczas ultrafiltracji surowiczej albuminy wołowej (BSA) określono z zastosowaniem instalacji laboratoryjnej [2].

Na rys. 1 przedstawiono zdjęcia TEM użytych napełniaczy. Materiały HNT oraz TNT mają postać rurek o otwartych końcach. Ich długość i średnica wynoszą odpowiednio 15–1250 nm i 11–28 nm oraz 29–164 nm i 4–8 nm. Nanocząstki $m-SiO_2$ są sferami o średnicy zewnętrznej od 200 do 350 nm i grubości ścianek od 17 do 70 nm.



Rys. 1. Zdjęcia TEM nanomateriałów HNT (A), TNT (B) oraz m-SiO₂ (C)

Zastosowanie HNT, TNT oraz m-SiO₂ pozytywnie wpłynęło na maksymalny strumień permeatu. Największy wzrost w porównaniu z membraną niemodyfikowaną (429 dm³/m²h) zaobserwowano w przypadku membrany zawierającej m-SiO₂, dla której J_{max} przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,3 MPa wynosił 772 dm³/m²h.



Rys. 2. Zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji roztworu BSA (1 g/dm³). Ciśnienie transmembranowe: 0,2 MPa

Poprawę odporności membran na blokowanie (rys. 2) zaobserwowano tylko w przypadku zastosowania HNT jako modyfikatora. Obniżenie odporności na fouling membran PES/TNT oraz PES/m-SiO₂ powiązано ze znacznym wzrostem J_{max}. Wykazano jednak, że strumień J podczas ultrafiltracji BSA przez membranę PES/m-SiO₂ był o 17% wyższy w porównaniu do membrany niezawierającej krzemionki.

LITERATURA

- [1] Boussu K., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes. *Polymer* 47 (2006) 3464–3476.
- [2] Mozia S., Grylewicz A., Zgrzebnicki M., Darowna D., Czyżewski A. Investigations on the properties and performance of mixed-matrix polyethersulfone membranes modified with halloysite nanotubes. *Polymers* 11 (2019) 621.
- [3] Mozia S., Sienkiewicz P., Szymański K., Zgrzebnicki M., Darowna D., Czyżewski A., Morawski A.W. Influence of Ag/titanate nanotubes on physicochemical, antifouling and antimicrobial properties of mixed-matrix polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 94 (2019) 2497–2511.
- [4] Faneer A., Rohani R., Wahab A. Polyethersulfone nanofiltration membrane incorporated with silicon dioxide prepared by phase inversion method for xylitol purification. *Polymers & Polymer Composites* 24(2016) 803–808.

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2016/21/B/ST8/00317 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Agata IKSAL, Monika BOSACKA

BADANIA WSTĘPNE UKŁADU $MgO-Cr_2O_3-P_2O_5$

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

Pigmenty nieorganiczne już od wielu dekad cieszą się dużym zainteresowaniem wśród badaczy, obecnie natomiast uwaga naukowców skupiona jest głównie na pozyskiwaniu nowych pigmentów ceramicznych o niskiej toksyczności, których produkcja nie generuje dużej ilości odpadów. Przegląd literatury wykazał, iż takimi cechami charakteryzują się składniki układu $MgO-Cr_2O_3-P_2O_5$ oraz związki tworzące się w jego układach bocznych [1, 2]. Oznacza to, że trójskładnikowy układ $MgO-Cr_2O_3-P_2O_5$ może stanowić potencjalny obszar poszukiwań związków, które spełniają warunki stawiane pigmentom ekologicznym.

Celem przedstawionej pracy była m.in. weryfikacja dostępnych danych literaturowych, z których wynika, że w układzie $MgO-Cr_2O_3-P_2O_5$ tworzą się dwa związki z zaangażowaniem wszystkich trzech składników układu: $Mg_2Cr(P_2O_7)_2$ i $Mg_3Cr_4(PO_4)_6$ [2]. Znalaziono również diagram fazowy tego układu [3], lecz uwzględniono w nim istnienie tylko jednego związku, tj. $Mg_2Cr(P_2O_7)_2$. W przedstawionej pracy zbadano zatem relacje fazowe w pseudodwuskładnikowym układzie $MgO-CrPO_4$, który stanowi jeden z przekrojów tego potrójnego układu tlenków, a także określono stabilność termiczną wszystkich faz, będących w stanie równowagi.

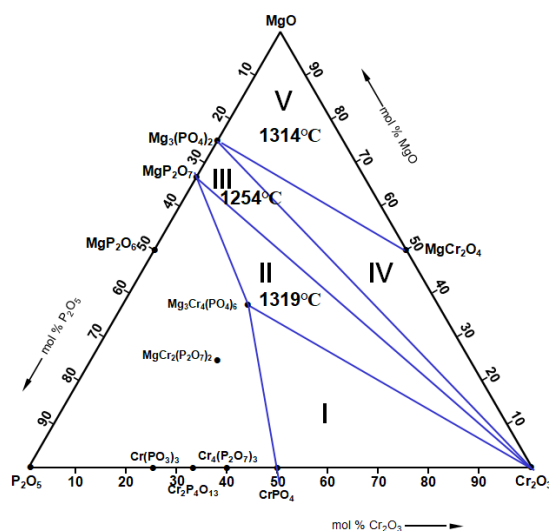
Badania rozpoczęto od przygotowania 10 próbek, używając jako substratów: Cr_2O_3 oraz dwóch prekursorów: $(NH_4)_2HPO_4$ do otrzymania P_2O_5 oraz $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ do otrzymania MgO . Skład próbek (tab. 1) został tak dobrany, aby po przeliczeniu reprezentowały badany układ $MgO-CrPO_4$. Reakcje prowadzone były w ciele stałym. Mieszanki odpowiednio naważonych substratów homogenizowano w mechanicznym młynku agatowym i pastylkowano (z wyjątkiem I etapu ogrzewania, w którym mieszanki pozostały w formie proszku), a następnie ogrzewano w atmosferze powietrza w kilku etapach, w zakresie temperatury od $350^\circ C$ do $1200^\circ C$. Po każdym etapie ogrzewania próbki stopniowo schładzano w piecu do temperatury pokojowej, mielono i badano metodą XRD pod kątem ich składu fazowego. W przypadku, gdy po dwóch kolejnych etapach ogrzewania skład próbki się nie zmienił, uznawano, że próbka osiągnęła stan równowagi. Jeżeli natomiast ulegał zmianie, próbkę tę ogrzewano ponownie w tej samej lub wyższej temperaturze. W tabeli przedstawiono skład fazowy próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania.

Identyfikację faz obecnych w próbkach po każdym etapie ich ogrzewania prowadzono na podstawie porównania otrzymanych dyfraktogramów z odpowiednimi kartami PDF. Otrzymane wyniki badań (tab. 1) pozwoliły na wyodrębnienie pięciu układów cząstkowych oraz na potwierdzenie czterech układów dwuskładnikowych, tak jak to przedstawiono na rys. 1.

Tabela 1. Skład mieszanin początkowych w przeliczeniu na składniki układu oraz fazy wykryte w próbkach w stanie równowagi

Skład próbek [%mol]	1	2	3	4	5
MgO	20,00	33,33	40,00	45,00	50,00
CrPO ₄	80,00	66,67	60,00	55,00	50,00
Wykryte fazy po ostatnim etapie ogrzewania	Cr ₂ O ₃ , α-CrPO ₄ , Mg ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆	Cr ₂ O ₃ , Mg ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆	Cr ₂ O ₃ , α-Mg ₂ P ₂ O ₇ , Mg ₃ Cr ₄ (PO ₄) ₆		Cr ₂ O ₃ , α-Mg ₂ P ₂ O ₇
Skład próbek [%mol]	6	7	8	9	10
MgO	55,00	60,00	65,00	66,67	80,00
CrPO ₄	45,00	40,00	35,00	33,33	20,00
Wykryte fazy po ostatnim etapie ogrzewania	Cr ₂ O ₃ , α-Mg ₂ P ₂ O ₇ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	Cr ₂ O ₃ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	Cr ₂ O ₃ , MgCr ₂ O ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	MgCr ₂ O ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂	MgO, MgCr ₂ O ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂

W ostatnim etapie badań sprawdzono stabilność termiczną wszystkich próbek będących w stanie równowagi za pomocą metody DTA–TG. Badania przeprowadzono do temperatury 1350°C. Podczas analizy tych wyników wykazano, że tylko trzy spośród dziesięciu zbadanych próbek topią się poniżej tej temperatury (na rys. 1 układy cząstkowe oznaczone cyframi II, III oraz V). Ustalono zatem, że pozostałe siedem próbek jest stabilnych termicznie do temperatury co najmniej 1350°C.



Rys 1. Podział układu trójskładnikowego na układy cząstkowe oraz temperatury topnienia trzech układów

Relacje fazowe ustalające się w wieloboku, opisanym związkami: P₂O₅, CrPO₄, Mg₃Cr₄(PO₄)₆, Mg₂P₂O₇, będą przedmiotem osobnych badań.

LITERATURA

- [1] Bosacka M., Jakubus P., Rychłowska-Himmel I. Obtaining of chromium(III) phosphates(V) in the solid-state and their thermal stability. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 133–137.
- [2] Blonska-Tabero A., Bosacka M., Filipek E., Piz M., Kochmanski P. High-temperature synthesis and unknown properties of M₃Cr₄(PO₄)₆, where M = Zn or Mg and a new solid solution Zn_{1.5}Mg_{1.5}Cr₄(PO₄)₆, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2019). doi.org/10.1007/s10973-019-09019-5.
- [3] Ustyantsev V., Tretnikova M, Subsolidus phase diagram of the MgO–Cr₂O₃–P₂O₅ system, *Neorg. Mater.* 10 (1974) 676–678.

Karolina JAMRÓZ, Monika BOSACKA

SYNTEZA WANADANÓW(V) MANGANU(II) ZMODYFIKOWANĄ METODĄ PECHINIEGO

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

W dostępnej literaturze można znaleźć informacje na temat istnienia czterech wanadanów(V) manganu(II): MnV_2O_6 , $Mn_2V_2O_7$, $Mn_3(VO_4)_2$ i $Mn_4V_2O_9$ [1–3]. Z danych literaturowych wynika, że wszystkie znane związki tworzące się w układzie $MnO-V_2O_5$ zostały otrzymane w wyniku reakcji w stanie stałym tlenku manganu(II) z tlenkiem wanadu(V) w atmosferze gazu obojętnego. Wcześniejsze badania prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej ZUT w Szczecinie pozwoliły stwierdzić, że w wyniku reakcji $MnCO_3$ z V_2O_5 , zarówno w środowisku gazu obojętnego, jak i w powietrzu, otrzymano tylko dwa wanadany(V) manganu(II), tj.: MnV_2O_6 i $Mn_2V_2O_7$, nie otrzymano natomiast ortowanadanu(V) manganu(II) i nanookso-diwandanutetramanganu [4–6]. W kolejnym etapie badań podjęto próbę otrzymania powyższych wanadanów manganu zmodyfikowaną metodą Pechiniego.

Metoda syntezy Pechiniego jest odmianą metody sol-gel. Tradycyjna metoda sol-gel, do wprowadzenia odpowiednich jonów metali, wymaga zastosowania prekursorów, zazwyczaj alkoholów. W zmodyfikowanej metodzie Pechiniego głównymi substratami są nieorganiczne sole rozpuszczone w wodzie. Dodatek mieszaniny kwasu cytrynowego i alkoholu wielowodorotlenowego, która w temperaturze ok. $100^\circ C$ ulega poliestryfikacji, tworząc sieć polimerową zawierającą homogenicznie rozproszony stechiometryczne ilości odpowiednich jonów, powoduje, że ta metoda syntezy jest dużo szybsza niż tradycyjna metoda sol-gel. Oszczędność czasu wynika m.in. z faktu, że w zmodyfikowanej metodzie Pechiniego wyeliminowano etap starzenia żelu, który jest niezbędny przy użyciu alkoholów.

Do syntezy wanadanów(V) manganu(II) zmodyfikowaną metodą Pechiniego użyto roztworu $Mn(CH_3COO)_2$ i NH_4VO_3 o składach molowych przedstawionych w tabeli. Jako czynnik chelatujący zastosowano kwas cytrynowy. W reakcji poliestryfikacji użyto glikol polietylenowy. Ilość moli kwasu i glikolu odpowiadała 50% nadmiarowi w stosunku do całkowitej ilości kationów. Mieszaninę wszystkich reagentów mieszano i ogrzewano do momentu otrzymania gęstej nieprzezroczystej cieczy, którą po umieszczeniu w tyglach suszono w temperaturze $130^\circ C$, przez 20 godzin. Po tym etapie otrzymano lepłą, czarną ciecz. Następnie tygle wraz z zawartością ogrzewano w piecach komorowych w temperaturze $300^\circ C$ przez 12 godzin. Na tym etapie syntezy otrzymano czarne kruche ciało stałe. O wyborze temperatury, w jakiej ogrzewano próbki w kolejnych etapach, decydowały badania DTA–TG. Otrzymany prekursor ogrzewano w etapach 10-godzinnych, w temperaturach zaprezentowanych w tabeli, w której przedstawiono również skład próbek po kolejnych etapach ogrzewania.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano tylko dwa wanadany(V) manganu(II), tj. MnV_2O_6 i $Mn_2V_2O_7$. Metawanadan(V) manganu(II) oraz diwanadan(V) manganu(II) otrzymano czyste po ogrzaniu prekursora już w drugim etapie ogrzewania, tj. w $725^\circ C$. W stosunku do syntezy w stanie stałym $Mn_2V_2O_7$ otrzymano w temperaturze o $200^\circ C$ niższej. Na dyfraktogramach próbek, których skład odpowiadał wanadanom: $Mn_3(VO_4)_2$ i $Mn_4V_2O_9$ (zob. tab.1, próbki nr 3 i nr 4), po ostatnim etapie ogrzewania identyfikowano jedynie β - $Mn_2V_2O_7$, MnV_2O_6 i Mn_2O_3 . Dalsze ogrzewanie tych mieszanin w wyższych temperaturach nie wpłynęło na zmianę ilości i intensywności linii dyfrakcyjnych faz identyfikowanych na dyfraktogramach.

Tabela 1. Związki identyfikowane po poszczególnych etapach ogrzewania próbek otrzymywanych metodą Pechiniego

Lp.	Skład mieszanin wyjściowych [%mol]		Wyniki analizy XRD		
	$Mn(CH_3COO)_2$	NH_4VO_3	I etap $300^\circ C + 700^\circ C$	II etap $725^\circ C \times 2$	II etap $750^\circ C$
1	33,33	66,67	MnV_2O_6 (bm), β - $Mn_2V_2O_7$	MnV_2O_6	–
2	50,00	50,00	β - $Mn_2V_2O_7$, MnV_2O_6 (bm), Mn_2O_3 (bm)	β - $Mn_2V_2O_7$	–
3	60,00	40,00	β - $Mn_2V_2O_6$, MnV_2O_6 , Mn_2O_3	–	β - $Mn_2V_2O_7$, MnV_2O_6 , Mn_2O_3
4	66,67	33,33	β - $Mn_2V_2O_6$, MnV_2O_6 , Mn_2O_3	–	β - $Mn_2V_2O_7$, MnV_2O_6 , Mn_2O_3

bm – bardzo mało.

Wnioski:

1. Synteza wanadanów(V) manganu(II) zmodyfikowaną metodą Pechiniego pozwala otrzymać czyste MnV_2O_6 i $Mn_2V_2O_7$. Związki te otrzymano już po dwóch etapach ogrzewania prekursora.
2. Diwanadan(V) manganu(II) otrzymano zmodyfikowaną metodą Pechiniego w temperaturze o $200^\circ C$ niższej niż w przypadku konwencjonalnego prażenia w stanie stałym.
3. $Mn_3(VO_4)_2$ oraz $Mn_4V_2O_9$ nie udało się otrzymać w wyniku syntezy zmodyfikowaną metodą Pechiniego.

LITERATURA

- [1] Fiotiev A., Slobodin B., Khodos M., Vanadaty, sostav, sintez, struktura, svoistva. Izd. Nauka, Moskwa (1988).
- [2] Cirilli V., Burdese A., Brysi C., La corrosione di leghe refrattarie da parte di ceneri petrolio contenenti vanadio, Atti Acad. Sci. Torino 95,1 (1960/1961).
- [3] Clark G., Morley R., Pick A., Manganese orthovanadate $Mn_3(VO_4)_2$. J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1841–1843.
- [4] Kim S., Ikuta H., Wakitara M. Synthesis and characterization of MnV_2O_6 as a capacity anode material for a lithium secondary battery Solid State Ionics 139 (2001) 57–65.
- [5] Liao J., Leroux F., Payen C., Guyomard D., Piffard Y. Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese(II) Divanadate: $Mn_2V_2O_7$. J. Solid Chem. 121 (1996) 214–224.
- [6] Wang X., Liu Z., Ambrosini A. Crystal growth, structure, and properties of manganese orthovanadate $Mn_3(VO_4)_2$. Solid State Sci. 2 (2000) 99–107.

Artur JURKOWSKI, Zofia LENDZION-BIELUŃ

WPŁYW TLENKU MAGNEZU I KOBALTU(II) NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORA ŻELAZOWEGO O STRUKTURZE WUSTYTU

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

Wzrost zapotrzebowania na amoniak jest związany z jego głównym zastosowaniem, jakim jest produkcja nawozów sztucznych, która na świecie systematycznie wzrasta. Przemysłowa synteza amoniaku jest procesem katalitycznym opierającym się na katalizatorze, którego fazą aktywną jest nanokrystaliczne żelazo otrzymywane na drodze redukcji tlenków żelaza. Wysoka energochłonność procesu wpływa, iż nadal prowadzone są badania nad nowymi układami katalitycznymi. Z dotychczasowych badań [1] wiadomo, iż aktywność katalizatora jest zależna od rodzaju prekursora tlenkowego, z którego otrzymuje się fazę aktywną, oraz od rodzaju i ilości pierwiastków, które pełnią funkcję promotorów. Stosowany magnetyt, jako prekursor żelaza obecnie jest zastępowany niestechiometrycznym tlenek żelaza(II) (Fe_{1-x}O), nazywanym wustytem. Tlenek glinu pełniący w prekursorze magnetytowym funkcję promotora strukturalnego odpowiadającego za termostabilność katalizatora, ze względu na swoją walencyjność, trudniej wbudowuje się w strukturę wustytu. Chcąc zachować wysoką odporność termiczną katalizatora, zachowując przy tym również wysoką aktywność, do struktury wustytu wprowadza się np. tlenek magnezu lub kobaltu(II).

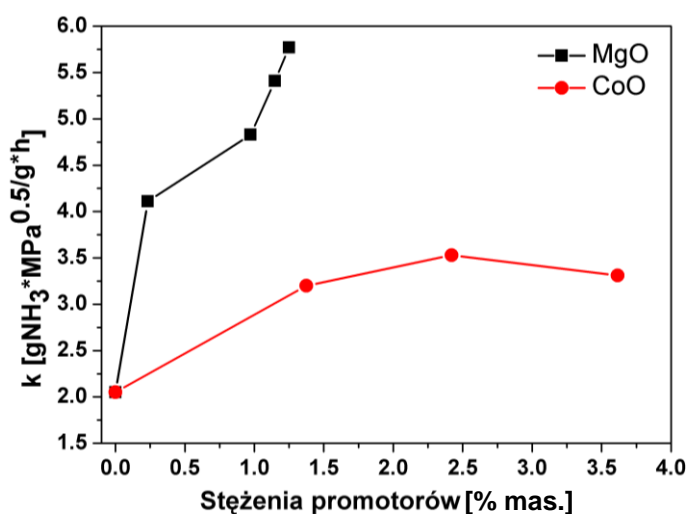
W pracy porównano wpływ dodatku tlenku kobaltu(II) i tlenku magnezu do struktury Fe_{1-x}O na aktywność katalizatora w reakcji syntezy amoniaku.

Tlenkowe formy katalizatorów otrzymano poprzez stopienie magnetytu z tlenkami glinu, wapnia, magnezu lub kobaltu(II) oraz azotanem(V) potasu w odpowiednich proporcjach wagowych. Odpowiedni stosunek molowy jonów $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ otrzymano, dodając metaliczne żelazo. Skład chemiczny prekursorów oznaczono metodą ICP-OES, stosunek jonów $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = R$ oznaczono metodą miareczkowania manganometrycznego. Technika temperaturowo programowanej redukcji wyznaczono temperaturę w której szybkość redukcji była największa. Powierzchnię właściwą katalizatorów, otrzymanych po redukcji prekursorów w temperaturze 500°C , wyznaczono techniką jednopunktowej adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu. Aktywność katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku testowano pod ciśnieniem 10 MPa, w zakresie temperatury od 350°C do 500°C .

Powierzchnia właściwa katalizatorów dotowanych tlenkiem kobaltu(II) maleje wraz ze zwiększeniem zawartości kobaltu w katalizatorze (tab. 1).

Tabela 1. Skład chemiczny R prekursorów katalizatorów oraz powierzchnia aktywna katalizatorów redukowanych w temperaturze 500°C

Próbka	R = Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Stężenie [% mas.]					Powierzchnia właściwa [m ² /g]
		Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	CoO	
W-8	6,38	1,81	1,63	0,39	0	0	7,66
W-20	8,80	2,01	2,02	0,45	0,23	0	7,55
W-22	9,46	1,80	1,75	0,37	1,14	0	7,95
W-23	8,99	2,45	2,19	0,44	1,25	0	8,59
IND	5,43	2,25	2,04	0,49	0,97	0	7,18
W-11	4,89	3,36	2,09	0,67	0	3,62	7,83
W-14	6,82	2,10	1,84	0,38	0	1,38	8,46
W-15	6,16	2,12	2,09	0,44	0	2,42	8,25



Rys. 1. Zależność aktywności, wyrażona stałą szybkości reakcji, katalizatorów w temperaturze 450°C, redukowanych w temperaturze 500°C, od ilości promotorów

Odmianą zależność można zauważyć dla katalizatorów promowanych tlenkiem magnezu. Większa zawartość magnezu powoduje rozwinięcie powierzchni właściwej katalizatora. Aktywność katalizatorów dotowanych tlenkiem magnezu i kobaltu(II) znacząco wzrosła w porównaniu do katalizatora odniesienia (IND). Promotorem, który w większym stopniu zwiększył aktywność katalizatorów, był magnez. W oparciu o uzyskane wyniki można zauważyć, że dodatek tlenku magnezu w ilości 1,25% mas. zwiększył aktywność katalizatora o 130%. Natomiast optymalna ilość tlenku kobaltu wynosi ok. 2,5% masowych dla tej wartości aktywność katalizatora zwiększyła się o 70%. Dalsze zwiększanie zawartości promotora powoduje spadek aktywności otrzymanego katalizatora.

LITERATURA

- [1] Liu H. Z., Li X.N., Hu Z.N., Development of novel low temperature and low pressure ammonia synthesis catalyst Appl. Catal. A Gen. 142 (1996) 209–222.

Damian K. KACZMAREK

DOBÓR PARAMETRÓW OTRZYMYWANIA CZWARTORZĘDOWYCH SOLI BIS-AMONIOWYCH ORAZ BIS-FOSFONIOWYCH

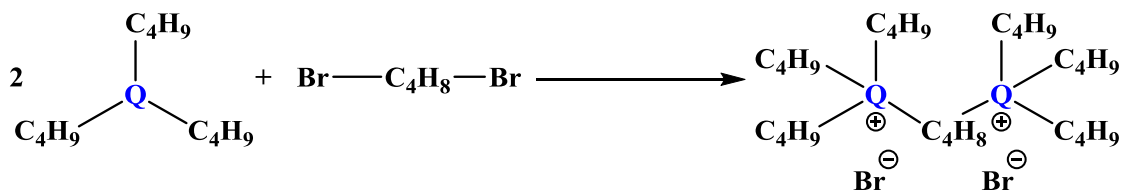
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS) oraz fosfoniowe (ang. *quaternary phosphonium salts*, QPS) to wszechstronna klasa związków azoto- lub fosforoorganicznych, mających potencjał aplikacyjny w wielu dziedzinach chemii oraz przemyśle. QAS oraz QPS są stosowane głównie jako katalizatory w reakcjach chemicznych, nośniki substancji aktywnych leków, środki zmiękczające tkaniny, składniki detergentów i nawozów sztucznych, dodatki do asfaltu, składniki środków ochrony drewna, czy też specjalne substancje wykorzystywane do dezynfekcji. Tak szerokie spektrum zastosowania tych związków jest związane z możliwością projektowania struktury kationu organicznego zawierającego czwartorzędowy atom azotu lub fosforu [1, 2].

Szczególną grupę czwartorzędowych soli amoniowych lub fosfoniowych stanowią związki zwane bis-amoniowymi lub bis-fosfoniowymi solami czwartorzędowymi, należącymi do grupy związków gemini. Składają się one z dwóch czwartorzędowych atomów azotu lub fosforu, które połączone są łącznikiem zwanym mostkiem łączącym (ang. *spacer*). W strukturze soli bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych można wyróżnić dwa rodzaje łączników: łączniki sztywne (uniemożliwiające zmianę wzajemnego położenia czwartorzędowych atomów) oraz mostki elastyczne (umożliwiające ruch cząsteczki, podatność na odkształcenia i skręcalność). Najczęściej stosowanymi łącznikami są mostki disiarczkowe, amidowe lub długie łańcuchy alkilowe. W przypadku łańcuchów alkilowych długość mostka łączącego wpływa między innymi na właściwości powierzchniowe oraz biologiczne całej cząsteczki. Mostki posiadające od 12 do 14 atomów węgla są łącznikami zapewniającymi najsilniejsze właściwości powierzchniowo czynne. Znaczący wpływ w solach bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych mają również pozostałe podstawniki alkilowe, które w podobnym stopniu wpływają na właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne, podobnie jak mostki łączące. Uzyskując budowę hydrofilowo-lipofilową, poprzez odpowiedni dobór podstawników oraz mostka, można ponadto wpływać nie tylko na aktywność powierzchniową związku, ale również na aktywność biologiczną [3–6].

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych określony został wpływ parametrów, takich jak: czas, temperatura, wpływ powietrza oraz rozpuszczalnika, na przebieg reakcji syntezy dibromków bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych o określonej strukturze chemicznej. Jako parametry kontrolne wytypowano wydajność reakcji. Na rys. 1 przedstawiono schemat reakcji otrzymywania powyższych związków.

Adres do korespondencji: Damian Krystian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-651 Poznań, Polska, e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl



Q = N, P

Rys. 1. Schemat syntezy soli bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych

Efektom przeprowadzonych syntez było opracowanie metody otrzymywania tych związków, w wyniku której uzyskano sole z wydajnością przekraczającą 94%. W celu potwierdzenia struktury wykonano widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. W zależności od zastosowanego czwartorzędowego atomu zaobserwowano przesunięcia chemiczne w łączniku alkilowym przy wartościach około 3 ppm.

Ze względu na wąski zakres temperatur topnienia wszystkich zsyntezowanych związków można wnioskować, że dobór metod otrzymywania oraz oczyszczenia został wytypowany prawidłowo.

LITERATURA

- [1] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy. *Med. Pr.*, 65 (2014) 675–682.
- [2] Grabińska-Sota E. Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, (2004) 11–18.
- [3] Vetter A.C., Nikitin K., Gilheany D.G. Long sought synthesis of quaternary phosphonium salts from phosphine oxides: inverse reactivity approach. *Chem. Commun.*, 54 (2018) 5843–5846.
- [4] Nikitina E.V., Zeldi M.I., Pugachev M.V., Sapozhnikov S.V., Shtyrlin N.V., Kuznetsova S.V., Evtygin V.E., Bogachev M.I., Kayumov A.R., Shtyrlin Y.G. Antibacterial effects of quaternary bis-phosphonium and ammonium salts of pyridoxine on *Staphylococcus aureus* cells: A single base hitting two distinct targets?. *World J Microbiol Biotechnol*, 32 (2016) 1–7.
- [5] Qiuling Z., Zhinong G. Synthesis and surface-active property of bis-quaternary ammonium-sodium sulfate Gemini surfactant. *Front. Chem. China*, 4 (2006) 434–437.
- [6] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Adv.*, 5 (2015) 15487–15493.

Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 2019/33/N/ST4/02292, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Daria KĄDZIOŁKA, Joanna GRZECHULSKA-DAMSZEL

DEGRADACJA FENOLU I REDUKCJA JONÓW Cr(VI) PRZY UDZIALE FOTOKATALIZATORA TiO₂ MODYFIKOWANEGO NANOKRZEMIONKĄ

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

Od momentu opublikowania eksperymentu Fujishima i in. [1] procesy fotokatalityczne znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Wykazano, że fotokataliza heterogeniczna przy użyciu ditlenku tytanu przynosi wymierne korzyści w usuwaniu zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, m.in. ze ścieków przemysłowych. Tym samym może stanowić alternatywę dla stosowanych metod konwencjonalnych [2]. W wielu badaniach proces fotokatalitycznego oczyszczania wody przeprowadzany jest wobec pojedynczych zanieczyszczeń [3–6]. W celu praktycznego zastosowania fotokatalizy heterogenicznej w obecności TiO₂ konieczna jest ocena tego procesu wobec mieszaniny różnych zanieczyszczeń [7, 8].

W niniejszej pracy przeprowadzono badanie jednoczesnej redukcji chromu(VI) oraz utleniania fenolu w obecności ditlenku tytanu (TiO₂) modyfikowanego nanokrzemionką (nano-SiO₂). Źródło jonów Cr⁺⁶ stanowił dichromian(VI) potasu, który podobnie jak fenol, wykazuje działanie rakotwórcze i toksyczne dla ludzi [9, 10]. Materiał wyjściowy dla fotokatalizatorów stanowił ditlenek tytanu będący półproduktem z linii produkcyjnej (przed etapem kalcynacji) z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Nanokrzemionkę (Plasmachem, Niemcy) dodawano w ilości 10% wag. W stosunku do TiO₂. Otrzymane fotokatalizatory kalcynowano przez 8 godzin w temperaturze 300, 400, 550 lub 650°C. Stosując stałe parametry modyfikacji przygotowano materiały odniesienia, bez dodatku krzemionki, które wraz z materiałem wyjściowym bez i po kalcynacji zastosowano w próbach kontrolnych. Roztwór modelowego zanieczyszczenia stanowiła mieszanina roztworu K₂Cr₂O₇ (w stężeniu 10 mg·dm⁻³ i roztworu fenolu (20 mg·dm⁻³) w stosunku 1 : 1. Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów, zbadano przy użyciu światła UV-VIS (6 lamp o mocy 20 W, Philips) oraz VIS (lampa LED Osram Parathom 5W, Niemcy). Kontrolnie przeprowadzono doświadczenia bez dostępu światła, w ciemności. Stężenie modelowych zanieczyszczeń w mieszaninach reakcyjnych określano przy użyciu spektrofotometru V-630 UV-VIS (Jasco, Japonia), rejestrując absorbancję charakterystycznego pików 540 nm i 269 nm, odpowiednio dla Cr(VI) oraz fenolu. Zmiany stężenia chromu w mieszaninach reakcyjnych dodatkowo analizowano metodą ICP-OES. Kinetykę procesów litycznych określono za pomocą kinetyki Langmuira-Hinshelwooda, wyznaczając pseudopochodne pierwszego i drugiego rzędu [11, 12]. Doświadczenia przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

W wyniku modyfikacji materiału wyjściowego nanokrzemionką otrzymano fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym o zwiększonej sedymentacji cząstek. Temperatura kalcynacji

materiałów badawczych istotnie determinowała wrażliwość otrzymanych materiałów na zastosowane źródła światła. Materiał kalcynowany w 300°C charakteryzował się najwyższą skutecznością działania w świetle VIS i UV-VIS. Analiza wyników spektrofotometrycznych oraz ICP-OES wykazała, że otrzymane materiały badawcze wykazują właściwości fotosorpcyjne wobec jonów chromu, natomiast fenol w trakcie tych eksperymentów ulega rozkładowi na drodze utleniania fotokatalitycznego. Współistnienie procesów redukcji i utleniania w mieszaninie reakcyjnej znacznie przyspieszyło proces usuwania Cr(VI) i fenolu. Otrzymane wyniki stanowią asumpt do dalszych badań.

LITERATURA

- [1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [2] Khan W.Z., Najeeb I., Ishtiaque S. Photocatalytic degradation of a real textile wastewater using titanium dioxide, zinc oxide and hydrogen peroxide. *IJES* 5, 7 (2016) 61–70.
- [3] Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination* 261 (2010) 3–18.
- [4] Nickheslat A., Amin M.M., Izanloo H., Fatehizadeh A., Mousavi S.M. Phenol photocatalytic degradation by advanced oxidation process under ultraviolet radiation using titanium dioxide. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. (2013) 1–9.
- [5] The. M.C., Mohamed A.R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. *J. Alloy. Compd.* 509, 5 (2011) 1648–1660.
- [6] Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. *Electrochim Acta* 191 (2016) 1044–1055.
- [7] Hendrix Y., Lazaro A., Yo Q., Brouwers J. Titania-silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods. *WJNSE* 5 (2015) 161–177.
- [8] Vinu R., Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano-TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 913–919.
- [9] Mohamed A., Osman T.A., Toprak M.S., Muhammed M., Yilmaz E., Uheida A. Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) by surface modified CNT/titanium dioxide composites nanofibres. *J. J. Mol. Catal. A Chem* 424 (2016) 45–53.
- [10] Lakshmi M.V.V.V., Sridevi V. A review on biodegradation of phenol from industrial effluents. *J. Ind. Pollut. Control.* 25 (2009) 13–27.
- [11] Jawad A.H., Mubarak N.S.A., Ishak M.A.M., Ismail K., Nawawi W.I. Kinetics of photocatalytic decolorization of cationic dye using porous TiO₂ film. *J. Taibah Univ Sci Title* 10 (2016) 352–362.
- [12] Vinu R., Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano-TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 913–919.

Karolina KIEŁBASA, Nikola MACIEJEWSKA, Adrianna KAMIŃSKA,
Joanna SREŃSCEK-NAZZAL

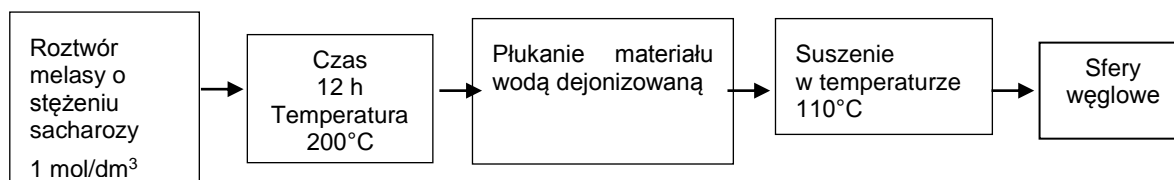
POROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE Z BIOMASY

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Wykorzystanie materiałów węglowych w planowaniu i optymalizacji różnorodnych procesów przemysłowych związane jest z nieustającą koniecznością polepszania ich właściwości. Dzięki silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, rozbudowanemu systemowi porów oraz wyjątkowym właściwościom fizykochemicznym materiały węglowe znajdują szerokie zastosowanie niemal w każdej gałęzi współczesnego przemysłu jako: sorbenty, katalizatory czy elektrody w superkondensatorach. W ostatnich latach zainteresowanie wielu badaczy zwróciło się w kierunku bardzo obiecujących sfer węglowych wykazujących szerokie spektrum zastosowania [1–7]. Sfery węglowe mogą być aktywowane np. KOH, NaOH, ZnCl₂, dzięki czemu mogą być użyte jako sorbenty.

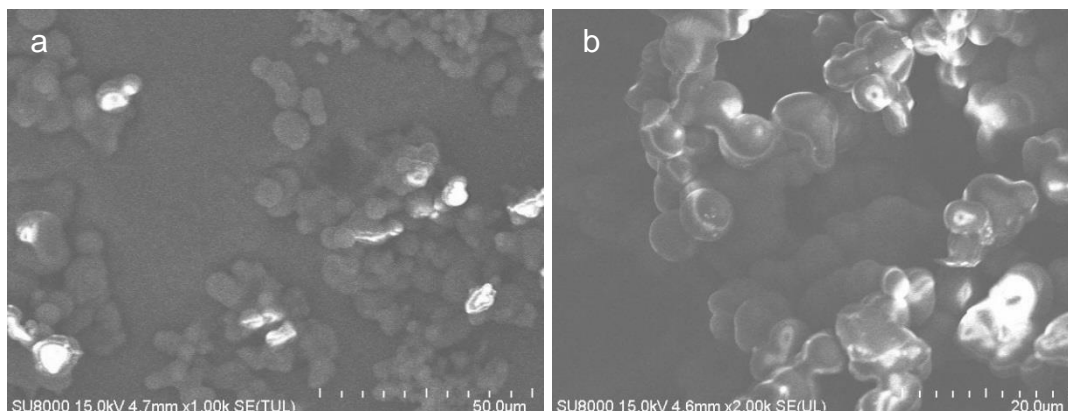
Dotychczas opracowano wiele metod otrzymywania sfer węglowych, do których należą m.in. metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej, ablacja laserowa czy wyładowania łukowe. Procesy te są kosztowne, skomplikowane i wymagają rozbudowanej aparatury [8].

W niniejszej pracy sferyczne materiały węglowe otrzymywano metodą hydrotermalną. Surowcem do ich otrzymywania była melasa – odpad przemysłu cukrowniczego, zawierająca ok. 50% sacharozy. Przygotowano roztwór melasy o stężeniu sacharozy 1 mol/dm³, który umieszczono w autoklawie na 12 godzin w temperaturze 200°C. Po zakończonej syntezie próbkę wyjmowano z autoklawu, płukano wodą dejonizowaną do uzyskania odczynu obojętnego, a następnie suszono w temperaturze 110°C. Po wysuszeniu otrzymano pożądany materiał węglowy. Na rysunku 1 przedstawiono etapy otrzymywania sferycznego materiału węglowego.



Rys. 1. Etapy otrzymywania sfer węglowych

Morfologię otrzymanych sferycznych materiałów węglowych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją pola Hitachi SU 8200. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe obrazy SEM otrzymanych materiałów węglowych wykonane przy różnych powiększeniach.



Rys. 2. Zdjęcia SEM otrzymanego sferycznego materiału węglowego przy powiększeniu: a) $\times 1000$, b) $\times 3000$

Otrzymane materiały posiadają sferyczną strukturę. Ziarna są kuliste, nieco zdeformowane, a ich średnice wahają się w zakresie 6–10 μm .

LITERATURA

- [1] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO_2 adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1849–1855.
- [2] Chang B., Zhang S., Yin H., Yang B. Convenient and large-scale synthesis of nitrogen-rich hierarchical porous carbon spheres for supercapacitors and CO_2 capture. *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 606–615.
- [3] Dassanayake A.C., Jaroniec M. Activated polypyrrole-derived carbon spheres for superior CO_2 uptake at ambient conditions. *Colloid. Surface. A* 549 (2018) 147–154.
- [4] Boyjoo Y., Cheng Y., Zhong H., Tian H., Pan J., Pareek V.K., Jiang S.P., Lamonier J.F., Jaroniec M., Liu J. From waste Coca Cola to activated carbon with impressive capabilities for CO_2 adsorption and supercapacitors. *Carbon* 116 (2017) 490–499.
- [5] Teague C.M., Schott J.A., Stieber C., Mann Z.E., Zhang P., Williamson B.R., Dai S., Mahurin S.M. Microporous and hollow carbon spheres derived from soft drinks: promising CO_2 separation materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2019, 286, 199–206.
- [6] Romero-Anaya A.J., Ouzzine M., Lillo-Rodenas M.A., Linares-Solano A. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation process. *Carbon* 68 (2014) 296–307.
- [7] Hu B., Yu S., Wang K., Liu L., Xu X. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Trans.* 40 (2008) 5414–5423.
- [8] Buczek B., Czepirski L. Węgiel aktywny w układach magazynowania energii. *Przem. Chem.* 79 (2000) 234–236.

Praca powstała w wyniku realizacji działania naukowego nr 2019/03/X/ST5/00780, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

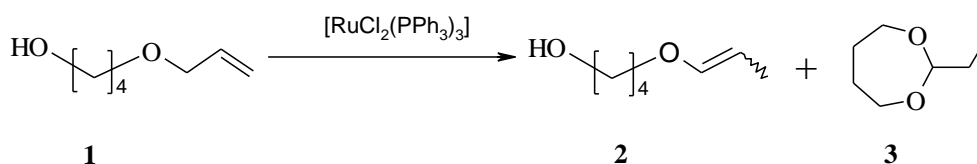
Klaudia KOŁOSOWSKA, Magdalena URBALA

NOWE UKŁADY KATALITYCZNE REAKCJI IZOMERYZACJI ALLILOKSYALKOHOLI TYPU [Ru] / ZASADA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Żywice epoksydowe dzięki swoim unikatowym właściwościom mechanicznym, elektrycznym, chemicznym oraz termicznym są zaliczane do najważniejszych materiałów polimerowych, które znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach, m.in. jako kompozyty, masy formierskie, powłoki ochronne, kleje i lakiery. Szczególnie ważna z punktu widzenia ekologicznego jest ich reaktywność w procesie fotopolimeryzacji kationowej inicjowanej promieniowaniem UV [1]. Jednakże wysoka lepkość żywic epoksydowych ogranicza ich możliwości przetwórcze. Jednym ze sposobów zmniejszenia lepkości żywicy jest wprowadzenie rozcieńczalników aktywnych, które często dodatkowo przyczyniają się do poprawy właściwości użytkowych gotowych produktów polimerowych [1]. Są to związki o niskiej lepkości, posiadają dobrą kompatybilność z żywicą epoksydową oraz są wysokoreaktywne w procesie polimeryzacji. W przypadku fotopolimeryzacji kationowej przykładem takich substancji są wielofunkcyjne etery 1-propenyłowe [2]. Obecnie najefektywniejszym sposobem otrzymywania tych monomerów jest metoda izomeryzacji substratów allilowych z udziałem katalizatorów metaloorganicznych [3,4].

W niniejszej pracy przeprowadzono szereg reakcji izomeryzacji modelowego alliloksyalkoholu, tj. 4-alliloksybutan-1-olu katalizowanych przez $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ w obecności aktywatorów zasadowych. Należy podkreślić, że w zależności od warunków procesowych reakcja 4-alliloksybutan-1-olu z kompleksami rutenu może przebiegać w kierunku produktu izomeryzacji (migracji wiązania podwójnego), tj. eteru 1-propenyłowego (1-propenyloksyalkoholu), powstającego jako mieszanina izomeru *Z* i *E* / lub produktu wewnątrzcząsteczkowej addycji wiązania podwójnego do grupy OH, tj. cyklicznego 2-etyloacetalu [5, 6]:



Warto podkreślić, że izomeryzacja i addycja (cyklizacja) mogą być katalizowane przez inne katalizatory – w reakcji izomeryzacji katalizatorem jest kompleks hydrydowy $[\text{Ru-H}]$, natomiast w reakcji cyklizacji – HCl [6]. Oba rodzaje katalizatorów tworzą się w reakcji $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ i grupy OH substratu allilowego. Z wcześniejszych badań wstępnych prowa-

dzonych w Katedrze wynika, że wprowadzenie zasad do układu reakcyjnego alliloksyalkohol/[RuCl₂(PPh₃)₃] powoduje zasadniczą zmianę chemoselektywności i powstawanie wyłącznie produktu 1-propenylowego [6].

W związku z powyższym w ramach niniejszych prac badawczych wytypowano szereg amin alifatycznych (w tym cyklicznych) i aromatycznych zawierających dodatkowo grupę OH i/ lub H, będących promotorami liganda hydrydowego w celu określenia ich wpływu na selektywność i wydajność izomeryzacji, a także stereoselektywność tworzenia produktu 1-propenylowego. W wyborze amin kierowano się aspektami technologicznymi, a więc zarówno ich dostępnością i ceną, jak i możliwością łatwego oddzielenia produktu 1-propenylowego i amin z mieszaniny poreakcyjnej. Zbadano również wpływ stężenia katalizatora, czas oraz temperaturę prowadzenia reakcji. Zweryfikowano doświadczalnie, że wytypowane aminy nie wykazują właściwości katalitycznych w reakcji izomeryzacji 4-alliloksybutan-1-olu i konieczne jest stosowanie kompleksu [Ru].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że aktywność katalityczna amin zależy od ich struktury, a także od warunków prowadzenia reakcji, głównie temperatury. W ramach prac badawczych odkryto nowe bardzo aktywne i selektywne układy katalityczne typu [RuCl₂(PPh₃)₃]/amina w badanej reakcji izomeryzacji prowadzonej w temperaturze 80°C. Dla przykładu stwierdzono piperazyna i jej 2-hydroksyetylowa pochodna poprawia aktywność katalityczną prekatalizatora rutenowego. Dalsze prace będą ukierunkowane na optymalizację parametrów procesowych izomeryzacji, m.in. stężenia prekatalizatora [Ru], temperatury i czasu reakcji, obecności i stężenia zanieczyszczeń substratu allilowego (głównie wodorodadtlenków allilowych).

LITERATURA

- [1] Penczek P. (2002) *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Warszawa, WNT.
- [2] Mishra M., Yagci Y. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology* (2nd ed.) New York: CRC Press Taylor & Francis Group (2009).
- [3] Behr A., Neubert P. *Applied Homogeneous Catalysis* (1st ed.), Weinheim, Wiley-VCH (2012).
- [4] Krompiec S., Kuźnik N., Urbala M., Rzepa J. Isomerization of Alkyl Allyl and Allyl Silyl ethers catalysed by ruthenium complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 248 (2006) 198–209.
- [5] Urbala M., Kuźnik N., Krompiec S., Rzepa J. Highly Selective Isomerization of Allyloxyalcohols to Cyclic Acetals or 1-Propenyloxyalcohols. *Synlett.* 7 (2004) 1203–1026.
- [6] Urbala M., Krompiec S., Penkala M., Danikiewicz W., Grela M. Solvent-free Ru-catalyzed isomerization of allyloxyalcohols: methods for highly selective synthesis of 1-propenyloxyalcohols. *Appl. Catal. A Gen.* 451 (2013) 101–111.

METODY REGENERACJI ADSORBENTÓW PO ADSORPCJI PAR ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Jedną z metod usuwania par lotnych związków organicznych (LZO) ze strumienia powietrza jest adsorpcja na nieruchomym złożu adsorbentu [1–4]. Adsorbentami o znaczeniu technicznym są porowate ciała stałe o dużej powierzchni właściwej, takie jak: węgiel aktywny, zeolity, silikażele, polimery [4–6]. W trakcie procesu adsorpcji cząsteczki LZO (adsorbat) są zatrzymywane na powierzchni ciała stałego aż do momentu wyczerpania pojemności adsorpcyjnej. W celu przywrócenia pierwotnej zdolności adsorpcyjnej złożo należy poddać regeneracji [5]. Metoda oraz warunki prowadzenia regeneracji powinny zostać dobrane do układu adsorbent–adsorbat tak, aby koszty były możliwie najniższe, struktura porowata adsorbentu pozostała nienaruszona, a odzyskany desorbat (LZO) nadawał się do ponownego użycia [7, 8]. Do adsorpcji LZO najczęściej stosowany jest węgiel aktywny [5, 7]; metody jego regeneracji przedstawiono w tab. 1 [3, 4, 9].

Tabela 1. Klasyfikacja metod regeneracji złoża węglowego

Parametr operacyjny	Metoda desorpcji	Zastosowanie w procesach cyklicznych
Zmiana ciśnienia	desorpcja próżniowa	procesy PSA
		procesy VSA
Zmiana temperatury	ogrzewanie gorącym gazem inertnym	procesy TSA
	ogrzewanie parą wodną	
	ogrzewanie indukcyjne	procesy ETSA
	ogrzewanie rezystancyjne	
	ogrzewanie mikrofalowe	
ogrzewanie radiacyjne		

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów eksperymentalnych procesu regeneracji węgla aktywnego Supersorbon K40 w kolumnie z nieruchomym złożem. Adsorbent nasycony parami propan-2-olu (IPA) regenerowany był metodą ogrzewania rezystancyjnego bezpośredniego, w dwóch seriach badań. W pierwszej serii przez złożo o długości 0,16 m przepływał prąd elektryczny o stałym napięciu 15 V, natomiast w drugiej serii napięcie wynosiło 20 V. Desorbat wmywany był strumieniem azotu o wielkości przepływu $3,3 \cdot 10^{-5}$ m³/s. Skuteczność procesu oceniono za pomocą stopnia desorpcji IPA oraz stopnia regeneracji złoża dla układu IPA – Supersorbon K40. Stopień desorpcji η_{DES} wyrażono jako stosunek masy zde-

sorbowanego IPA m_{DES} [g] do ilości zaadsorbowanej m_{ADS} [g], a stopień regeneracji η_{REG} jako iloraz bieżącej pojemności adsorpcyjnej złoża q_{REG} [kg/kg] do pojemności pierwotnej q_{ORIG} [kg/kg]. Wyniki obliczeń zestawiono w tab. 2 wraz z danymi literaturowymi.

Tabela 2. Wartości stopni desorpcji i regeneracji dla różnych układów adsorbent–adsorbat

Typ adsorbentu	Adsorbat	Nasylenie [g/g]	Napięcie [V]	Natężenie [A]	Moc [W]	Temperatura [°C]	Czas [min]	η_{DES} [%]	η_{REG} [%]
GAC dośw.	propan-2-ol	0,201	15	3,7	53	130	~60	92,1	92,3
GAC dośw.	propan-2-ol	0,277	20	5,0	100	130	~60	95,4	95,5
Monolit [4]	toluen	0,146	–	4,0	49,7	139	80	90	
GAC [10]	bromometan	~0,100	–	6,0	100	150	55	–	89
PGC [6]	benzen	0,096	3	–	18	–	20	–	96

Dla cykli prowadzonych przy napięciu 20 V uzyskano większe wartości współczynnika desorpcji (95,4%) oraz regeneracji (92,3%) niż przy napięciu 15 V (odpowiednio 92,1% i 92,3%).

LITERATURA

- [1] Talmoudi R., Jaoued A.A., Chahbani M.H. Dynamic study of VSA and TSA processes for VOCs removal from air. *Int. J. Chem. Eng.* (2018) 2316827.
- [2] Shiau C.H., Pan K.L., Yu S.J., Yan S.Y., Chang M.B. Desorption of isopropyl alcohol from adsorbent with non-thermal plasma. *Environ. Technol.* 38 (2017) 2314–2323.
- [3] Sona H.K., Sivakumar S., Rood M.J., Kim B.J. Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *J. Hazard. Mater.* 301 (2016) 27–34.
- [4] Yu F.D., Luo L., Grevillot G. Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study. *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 70–81.
- [5] Subrenat A., Baleo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the Joule effect: desorption application. *Carbon* 39 (2001) 707–716.
- [6] Li J., Lu R., Dou B., Ma C., Hu Q., Liang Y., Wu F., Qiao S., Hao Z. Porous graphitized carbon for adsorptive removal of benzene and the electrothermal regeneration. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12648–12654.
- [7] Fayaz M., Shariaty P., Atkinson J.D., Hashisho Z., Phillips J.H., Anderson J.E., Nichols M. Using microwave heating to improve the desorption efficiency of high molecular weight VOC from beaded activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 4536–4542.
- [8] Mallouk K.E., Rood M.J. Performance of an electrothermal swing adsorption system with postdesorption liquefaction for organic gas capture and recovery. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 7373–7379.
- [9] Khan F.I., Ghoshal A.K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prevent. Proc.* 13 (2000) 527–545.
- [10] Snyder J.D., Leesch J.G. Methyl bromide recovery on activated carbon with repeated adsorption and electrothermal regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2925–2933.

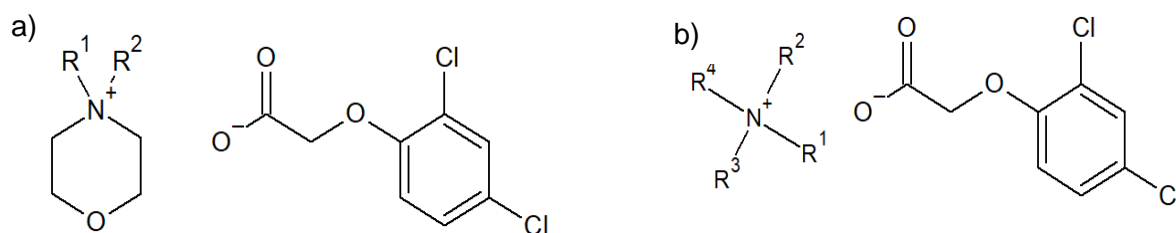
Aleksandra KRAŚKIEWICZ, Marta WOJCIESZAK, Katarzyna MATERNA,
Daria CZURYSZKIEWICZ, Tomasz RZEMIENIECKI

AKTYWNOŚĆ POWIERZCHNIOWA WODNYCH ROZTWORÓW HERBICYDOWYCH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM (2,4-DICHLOROFENOKSY)OCTANOWYM

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

Ciecze jonowe (IL) to grupa związków, która ze względu na swoje rozmaite właściwości zyskała popularność. Od prawie 20 lat rozwijane są nowe metody ich syntezy i możliwości ich zastosowań [1]. Cząsteczki cieczy jonowych charakteryzują się tym, że zbudowane są z anionu i kationu. Cechą, która wyróżnia je na tle innych związków jonowych, jest to, że ich temperatura topnienia jest niższa niż 100°C [2]. IL mają niespotykane dotychczas właściwości, dlatego należą do nowej klasy rozpuszczalników (tzw. *neoteric solvents*). Posiadają małą prężność par i dużą stabilność termiczną. Nie wszystkie związki z tej grupy zostały przebadane, lecz spośród przeanalizowanych dotychczas większość nie jest toksyczna. Ciecze jonowe stanowią dla wielu reakcji chemicznych środowisko procesu, jak i pełnią funkcję katalizatora. IL są dobrym środowiskiem reakcji dla reakcji enzymatycznych, gdyż zwiększają ich wydajność i selektywność [3]. Ciecze jonowe w swojej strukturze posiadają kation, który ma charakter organiczny, oraz anion o charakterze organicznym lub nieorganicznym. Grupą związków, która jest interesującym obiektem badań, są ciecze jonowe wykazujące aktywność powierzchniową (ang. Surface Active Ionic Liquids, SAILs). Jak powszechnie znane związki powierzchniowo czynne posiadają one fragment hydrofobowy (tzw. ogon) oraz hydrofilowy (tzw. główkę). Taka struktura nazywana jest budową amfifilową i sprawia, że w wodzie cząsteczki SAILs organizują się w kuliste struktury nazywane micelami [4, 5].

Celem badań było określenie aktywności powierzchniowej w roztworach wodnych wybranych herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy) octanowym. Wpływ budowy kationu na aktywność powierzchniową roztworu cieczy jonowej określono na podstawie pomiarów kątów zwilżania i napięć powierzchniowych. Do wyznaczenia napięć powierzchniowych herbicydowych cieczy jonowych wykorzystano metodę wiszącej kropli. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono parametry: krytyczne stężenie micelowania (CMC), sprawność (pC_{20}) i efektywność (Γ_{CMC}) obniżania napięcia międzyfazowego. Kąty zwilżania wyznaczono metodą siedzącej kropli i wykonano je na jednej powierzchni (parafina), co pozwoliło ocenić zwilżalność analizowanych herbicydowych cieczy jonowych.



Rys. 1 Wzory ogólne badanych soli z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym: a) kation amoniowy, b) kation morfoliniowy

Wyniki otrzymane podczas obu pomiarów wykazały, że badane związki posiadają dobre właściwości powierzchniowe, porównywalne z powszechnie stosowanymi związkami powierzchniowo czynnymi, a ich roztwory są cieczami częściowo zwilżającymi badaną powierzchnię. Pomiar napięcia powierzchniowego i kątów zwilżania dla związków z kationami morfoliniowymi wykazał, że im dłuższy łańcuch węglowodorowy podstawnika w kationie, tym niższe napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania substancji. W przypadku cieczy z kationami amoniowymi zauważono, że ich budowa wpływa na aktywność powierzchniową cieczy jonowej.

LITERATURA

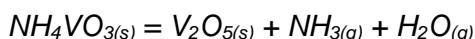
- [1] Turguła A., Stęśik K., Materna K., Klejdysz T., Praczyk T., Pernak J. Third-generation ionic liquids with N-alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane cations and pelargonate anions. *The Royal Society of Chemistry*. 10 (2020) 8653–8663.
- [2] Pernak A.M. Zastosowanie cieczy jonowych w diagnostyce histopatologicznej wybranych nowotworów głowy i szyi. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, 2011.
- [3] Majewska E. Ciecze jonowe w procesach ekstrakcji metali i związków organicznych z produktów spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 1 (2015) 5–15.
- [4] Zieliński R. Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2013.
- [5] 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(32) (2014) 4784–4789.

SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE WANADANÓW(V) SAMARU(III)

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

Na przestrzeni ostatnich kilku dziesięcioleci trwają intensywne poszukiwania innowacyjnych materiałów znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle optycznym, elektronicznym, motoryzacyjnym, czy w medycynie. Składnikami takich materiałów mogą być m.in. tlenki różnych metali oraz fazy tworzące się w dwu- i trójskładnikowych układach tych tlenków. Z przeglądu literatury wynika, że o ile dobrze poznane są właściwości fizykochemiczne i zastosowanie zarówno tlenku wanadu(V), jak i tlenku samaru(III), to niekompletne są informacje dotyczące niektórych związków tworzących się z ich udziałem, np. $\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ [1]. Biorąc pod uwagę ten fakt, nadrzędnym celem badań zaplanowanych w tej pracy było uzupełnienie brakujących danych o wanadanach(V) samaru(III) tworzących się w dwuskładnikowym układzie tlenków $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Sm}_2\text{O}_3$.

Z bardzo licznych danych o tlenku wanadu(V) jest m.in. wiadomo, że jest to ciało stałe o cynobrowej barwie i gęstości $3,38 \text{ g/cm}^3$ [2]. Związek ten występuje w trzech odmianach polimorficznych, z których najstabilniejsza termodynamicznie jest odmiana rombowa, o znanych parametrach sieciowych: $a = 11,512 \text{ \AA}$, $b = 3,564 \text{ \AA}$, $c = 4,368 \text{ \AA}$ i $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [2]. V_2O_5 jest stabilny termicznie do temperatury $\sim 658^\circ\text{C}$, a jedną z najpopularniejszych metod jego otrzymywania w skali laboratoryjnej jest rozkład termiczny metawanadanu(V) amonu, w temperaturze $\sim 500^\circ\text{C}$:



Inne metody, np. metoda mechanochemiczna, pozwalają na otrzymanie nanokrystalicznego V_2O_5 . Tlenek ten z powodzeniem stosowany jest w przemyśle jako katalizator wielu reakcji, np. utleniania SO_2 do SO_3 czy redukcji tlenków azotu. V_2O_5 znajduje także zastosowanie w bateriach alkalicznych.

Drugi tlenek, tj. tlenek samaru(III) jest białym ciałem stałym o gęstości $7,11 \text{ g/cm}^3$ [2]. Związek ten występuje w pięciu odmianach krystalograficznych, z czego najczęściej spotykane są odmiana regularna, stabilna do temperatury $\sim 875^\circ\text{C}$, o parametrach komórki elementarnej: $a = b = c = 10,92 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [2] oraz odmiana jednoskośna, stabilna do temperatury $\sim 1850^\circ\text{C}$ i parametrach komórki elementarnej: $a = 14,169 \text{ \AA}$, $b = 3,6262 \text{ \AA}$, $c = 8,835 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$ [2]. Sm_2O_3 topi się w temperaturze 2335°C . Jako laboratoryjną metodę otrzymywania tlenku samaru(III) stosuje się głównie rozkład jego różnych soli, lub wodorotlenku samaru(III). Dzięki zastosowaniu różnych metod rozkładu związków sama-

ru do Sm_2O_3 możliwe jest otrzymanie tlenku samaru(III) o nanometrycznych rozmiarach w postaci nanorurek. Tlenek samaru(III) znajduje zastosowanie jako luminofor oraz katalizator w reakcjach utleniania związków organicznych np. metanu.

Z przeprowadzonych studiów literaturowych wiadomo, że w układzie $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Sm}_2\text{O}_3$ tworzą się dwa związki: ortowanadan(V) samaru(III) (SmVO_4), oraz dodekatlenek dekasamaru(III) i diwanadu(V) ($\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$) [1].

Pierwszy z nich, SmVO_4 o barwie pomarańczowej i gęstości $5,26 \text{ g/cm}^3$ [2] jest stabilny do temperatury 1440°C [3]. SmVO_4 krystalizuje w układzie tetragonalnym, znane są parametry jego komórki elementarnej, tj.: $a = b = 7,247 \text{ \AA}$, $c = 6,372 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [2].

Dużo prac poświęconych jest syntezie SmVO_4 [4]. Ortowanadan(V) samaru(III) dotychczas znalazł zastosowanie jako fotokatalizator, między innymi w reakcji rozpadu rodaminę B, oranżu metylowego i błękitu metylenowego [4]. Ponadto stosowany jest jako źródło promieniowania laserowego.

Najmniej informacji dotyczy drugiego związku tworzącego się w układzie $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Sm}_2\text{O}_3$, tj. $\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ [1]. Brakuje m.in. informacji na temat jego podstawowych właściwości fizykochemicznych, struktury oraz możliwych zastosowań.

Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy o znanych wanadanach(V) samaru(III), tj. SmVO_4 i $\text{Sm}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ oraz brak jakichkolwiek informacji o istnieniu związku o wzorze $\text{Sm}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ i fazach typu roztworów stałych, w ramach tej pracy postanowiono ostatecznie ustalić jakie fazy tworzą się w tym układzie oraz zweryfikować lub ustalić ich podstawowe właściwości fizykochemiczne. W tym celu do badań przygotowano z tlenku wanadu(V) oraz tlenku samaru(III) sześć próbek zawierających odpowiednio 20,00, 50,00, 70,00, 80,00, 83,33 oraz 90,00% mol Sm_2O_3 . Mieszanki substratów ujednorodniano poprzez ucieranie, pastylkowano, ważono i poddawano etapowemu 12-godzinemu ogrzewaniu w zakresie temperatur $550\text{--}1500^\circ\text{C}$. Po każdym etapie prażenia próbki chłodzono do temperatury otoczenia, kontrolowano zmiany ich masy i barwy, a po zhomogenizowaniu poddawano analizie fazowej metodą XRD. Wybrane z nich badano także metodą DTA-TGA oraz spektroskopii w podczerwieni (IR). Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań potwierdziły, że w układzie tworzy się SmVO_4 . Prace są kontynuowane w celu otrzymania pozostałych związków i ustalenia ich właściwości. W tym zakresie planuje się również podjęcie prób otrzymania wybranych wanadanów(V) samaru(III) metodą mechanochemiczną.

LITERATURA

- [1] Kitayama K., Katsura T. Phase Equilibria in $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ System at 1200°C , Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50(4) (1977) 889–89.
- [2] Joint Committee of Powder Diffraction File: 04-008-7123 – V_2O_5 ; 04-008-7237 – Sm_2O_3 ; 04-004-2795 – Sm_2O_3 ; 04-012-7513 – SmVO_4 .
- [3] Denisova L.T., Kargin Yu F., Chumilina L.G., Denisov V.M., Istomin S.A. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of the SmVO_4 Orthovanadate in the Range 369-1020 K, Inorganic Materials, 51(6) (2015) 613–617.
- [4] Eghbali-Arani M., Sobhani-Nasab A., Rahimi-Nasrabadi M., Pourmasoud S. Green Synthesis and Characterization of SmVO_4 Nanoparticles in the Presence of Carbohydrates As Capping Agents with Investigation of Visible-Light Photocatalytic Properties, J. Electronic Materials, 47(7) (2018) 3757–3769.

Joanna LASKOWSKA, Małgorzata DZIĘCIOŁ

OLEJKI ETERYCZNE JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO SUBSTANCJI O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWNOWOTWOROWYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Choroby nowotworowe stanowią drugą pod względem częstości występowania przyczynę zachorowań i zgonów na świecie, zarówno w krajach uprzemysłowionych, jak i nisko-rozwiniętych. Z danych literaturowych wynika, że w 2000 roku liczba zachorowań na nowotwory wynosiła 10 mln, a prognozowana liczba na rok 2020 prawdopodobnie będzie dwukrotnie wyższa. Pomimo wprowadzenia nowych terapii i rozwoju metod diagnostycznych stale obserwuje się utrzymywanie tendencji wzrostowej zachorowalności na nowotwory, co stanowi nie tylko istotny problem zdrowotny, ale także ekonomiczny i społeczny [1].

Podstawowymi metodami leczenia chorych są chemioterapia oraz radioterapia. Niestety u większości pacjentów standardowe terapie nie przynoszą oczekiwanych rezultatów, a stosowanie syntetycznych farmaceutyków nierzadko prowadzi do występowania powikłań. Charakterystyczną cechą nowotworów, która czyni je niezwykle trudnymi w leczeniu, jest rozwijanie się ich oporności wielolekowej (ang. *multidrug resistance*, MDR), będącej wynikiem kombinacji różnych współdziałających ze sobą mechanizmów. Zjawisko to sprawia, że komórki rakowe są niewrażliwe jednocześnie na kilka różnych grup cytostatyków [2]. W związku z tym wciąż poszukuje się nowych leków o aktywności przeciwnowotworowej.

Najnowsze badania wykazały, że obiecującymi substancjami o potencjale terapeutycznym mogą być roślinne olejki eteryczne (OE). Charakteryzują się one m.in. właściwościami antyoksydacyjnymi, immunomodulacyjnymi i przeciwzapalnymi, dlatego można je stosować zarówno w profilaktyce, jak i w chemioterapii [3, 4]. W przeciwieństwie do cytostatyków, niewątpliwą zaletą olejków eterycznych jest ich niska toksyczność w stosunku do zdrowych komórek i akceptowalne skutki uboczne. Ponadto mogą wykazywać one jednoczesne działanie cytotoksyczne przeciw różnym typom raka. Mogą indukować apoptozę komórek nowotworowych, unieszkodliwiać wolne rodniki oraz neutralizować toksyczne działanie związków mutagennych, zwiększając szansę na skuteczne leczenie, a także działać synergistycznie z konwencjonalną chemo- i radioterapią [4, 5]. Szerokie spektrum działania OE i ich właściwości biologiczne sprawiają, że mogą one stanowić nową grupę substancji terapeutycznych, a obiecujące wyniki badań *in vitro* zachęcają do dalszych badań [6].

Celem pracy było otrzymanie olejków eterycznych z wybranych surowców roślinnych oraz porównanie ich pod kątem potencjalnych właściwości przeciwnowotworowych. Olejki eteryczne otrzymano z 5 surowców roślinnych (rozmaryn lekarski, tymianek pospolity, szalwia lekarska, cząber ogrodowy i cząber górski), stosując metodę hydrodestylacji. Oceny poten-

cyjnych właściwości przeciwnowotworowych dokonano, oznaczając ich aktywność antyoksydacyjną metodą redukcji rodnika DPPH oraz całkowitą zawartość związków fenolowych metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu. Ponadto badania metodą chromatografii gazowej z detektorem mas (GC-MS) umożliwiły określenie składu otrzymanych olejków, a analiza otrzymanych wyników w oparciu o przegląd aktualnej literatury pozwoliła na wytypowanie składników bioaktywnych o największym potencjalnym znaczeniu przeciwnowotworowym.

Dla każdego olejku określono aktywność przeciwutleniającą na podstawie zdolności do redukcji rodnika, wyznaczając parametr IC_{50} określający stężenie olejku eterycznego redukujące 50% wolnych rodników. Najwyższą aktywnością przeciwutleniającą charakteryzowały się olejki otrzymane z cząbrzu górskiego ($IC_{50} = 1,81 \text{ mg/cm}^3$) i cząbrzu ogrodowego ($3,98 \text{ mg/cm}^3$) oraz olejek tymiankowy ($4,21 \text{ mg/cm}^3$). Najniższą aktywność przeciwutleniającą wykazywał olejek szałwiowy ($19,72 \text{ mg/cm}^3$) oraz rozmarynowy ($12,53 \text{ mg/cm}^3$). Najwyższą zawartość związków fenolowych, wyrażoną w równoważnikach kwasu galusowego w przeliczeniu na 1 g olejku, wykazywały olejki z cząbrzu ogrodowego ($239,90 \text{ mg/g}$) i górskiego ($196,06 \text{ mg/g}$), natomiast najniższą cechował się olejek rozmarynowy ($6,20 \text{ mg/g}$).

Głównymi składnikami olejku rozmarynowego były: 1,8-cyneol, α -pinen, kamfora, kamfen i werbenon, a olejku szałwiowego: kamfora, α -tujon, 1,8-cyneol, borneol, wiridiflorol i β -tujon. W olejku tymiankowym największy udział miały: tymol, p -cymen, γ -terpinen i α -terpinen. Skład obu olejków cząbrzowych wykazywał istotne różnice i był bogatszy w przypadku cząbrzu górskiego. W olejku z cząbrzu ogrodowego głównymi składnikami były: karwakrol, γ -terpinen oraz p -cymen, natomiast w olejku z cząbrzu górskiego były to: karwakrol, tymol i p -cymen.

Wśród badanych olejków eterycznych na szczególną uwagę zasługują olejki z cząbrzu górskiego, cząbrzu ogrodowego oraz tymianku pospolitego, charakteryzujące się najwyższą aktywnością antyoksydacyjną. Olejki te zawierają ponadto znaczące ilości karwakrolu oraz tymolu, czyli związków o potwierdzonej aktywności przeciwnowotworowej [4]. Otrzymane wyniki wskazują na potencjalne właściwości przeciwnowotworowe tych olejków.

LITERATURA

- [1] Kozłowska J., Łaczmańska I. Niestabilność genetyczna i jej znaczenie w procesie powstawania nowotworów oraz diagnostyka laboratoryjna. *Nowotwory. Journal of Oncology* 60 (2010) 548–553.
- [2] Badowska-Kozakiewicz A.M. Zjawisko oporności wielolekowej w nowotworach – rola glikoproteiny P. *Życie Weterynaryjne*, 86 (2011) 211–214.
- [3] Kałędkiewicz E., Lange E. Znaczenie wybranych związków pochodzenia roślinnego w diecie zapobiegającej chorobom nowotworowym. *Post. Fitoter.* 1 (2013) 42–47.
- [4] Lesgards J.-F., Baldovini N., Vidal N., Petri S. Anticancer activities of essential oils constituents and synergy with conventional therapies: a review. *Phytother. Res.* 28 (2014) 1423–1580.
- [5] Raut J.S., Karuppayil S.M. A status review on the medicinal properties of essential oils. *Ind. Crop. Prod.* 62 (2014) 250–264.
- [6] Król S.K., Skalicka-Woźniak K., Kandefler-Szerszeń M., Stepulak A. Aktywność biologiczna i farmakologiczna olejków eterycznych w leczeniu i profilaktyce chorób infekcyjnych. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 67 (2013) 1000–1007.

Karolina MOZELEWSKA

WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA TACK TAŚM SAMOPRZYLEPNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Jakość klejów samoprzylepnych jest zapewniana poprzez prawidłowe zbilansowanie trzech podstawowych właściwości użytkowych, tj. adhezji, kohezji i tacku (kleistość). Organizacja ASTM definiuje tack jako siłę potrzebną do oddzielenia kleju od substratu na granicy międzyfazowej, przy użyciu niewielkiego, krótkotrwałego obciążenia. Charakterystyczną cechą definicji tacku jest brak dokładnego określenia siły (nacisku lub ciężaru) i czasu oddziaływania na produkt samoprzylepny w trakcie pomiaru [1]. W przypadku, gdy nie ma ściśle określonej procedury pomiarowej, właściwość ta jest cechą czysto jakościową.

Definicja kleistości jest ściśle związana z metodą pomiaru. Może być określana jako droga przebyta przez kulkę pomiarową po powierzchni, pokrytej klejem samoprzylepnym (*rolling ball test*: PSTC-6), siła niezbędna do oderwania taśmy samoprzylepnej od substratu (*quick stick* i *loop tack*: PSTC 5, FINAT FTM9, AFERA 4015, PSTC 16) czy siła potrzebna do oddzielenia próbника od nośnika pokrytego warstwą kleju samoprzylepnego (*probe tack test*: ASTM D-2975) [2, 3, 4].

Pomiar tacku niezależnie od metody pomiaru można podzielić na dwa etapy:

- a) kontaktu kleju samoprzylepnego z powierzchnią określonego materiału w celu wytworzenia połączenia klejowego,
- b) oddzielania (separacji) warstwy samoprzylepnej od zastosowanej powierzchni (substratu).

W trakcie kontaktu z powierzchnią substratu powstają połączenia adhezyjne, oparte na oddziaływaniach Wan der Waalsa, oddziaływaniach polarnych i dyspersyjnych. Powstanie wiązań adhezyjnych uwarunkowane jest przez odpowiednio bliski kontakt w wymiarze molekularnym między cząsteczkami kleju i substratu [5].

W niniejszej pracy przeanalizowano wpływ wybranych czynników na tack (lepność, kleistość, inicjalna adhezja) taśm samoprzylepnych, wytworzonych z akrylanowych klejów samoprzylepnych. Podczas badań zastosowano najczęściej wykorzystywaną metodę pomiaru: *loop tack test* (norma FINAT FTM9). Przebadano następujące czynniki:

- wpływ rodzaju monomeru oraz jego stężenia,
- stężenie fotoinicjatora (4-akrylooxy benzofenon),
- stężenie związku sieciującego (acetyloacetonianu glinu),
- gramaturę kleju samoprzylepnego,
- dawkę promieniowania UV-C.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono duży wpływ wyjściowej kompozycji klejowej na tack otrzymanej z niej taśmy samoprzylepnej. W zależności od rodzaju użytych monomerów (tzw. miękkich oraz twardych) można modyfikować wartość tacku dla konkretnych zastosowań. W przypadku zwiększenia stężenia fotoinicjatora, dawki promieniowania UV-C oraz stężenia związku sieciującego obserwuje się zmniejszenie wartości tacku. Podobnie jest w przypadku gramatury kleju samoprzylepnego.

Reasumując, poprzez zmianę parametrów wytwarzania taśmy samoprzylepnej można wpływać na właściwości samoprzylepne otrzymanych produktów, w tym również tack, i dopasować jego wartość pod kątem konkretnego zastosowania.

LITERATURA

- [1] Pandey V., Fleury A., Villey R., Creton C., Ciccotti M. Linking peel and tack performances of pressure sensitive adhesives. *Soft Matter*. 16 (2020) 3267–3275.
- [2] Duncan B., Abbot S., Roberts R. Adhesive tack. *Measurement Good Practice Guide 26* (1999).
- [3] Gay C. Stickiness-Some Fundamentals of adhesion. *Integrative and Comparative Biology* 42 (2002) 1123–1126.
- [4] Dahlquist C.A. Creep. W książce: Satas D. (ed.) *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology* (3rd edition). Satas & Associates (1999).
- [5] Creton C. Pressure-sensitive Adhesives: An Introductory Course. *MRS Bulletin*. 28 (2003) 434–439.

SYNTEZA NOWYCH POCHODNYCH 7,8-BENZOMORFANU

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

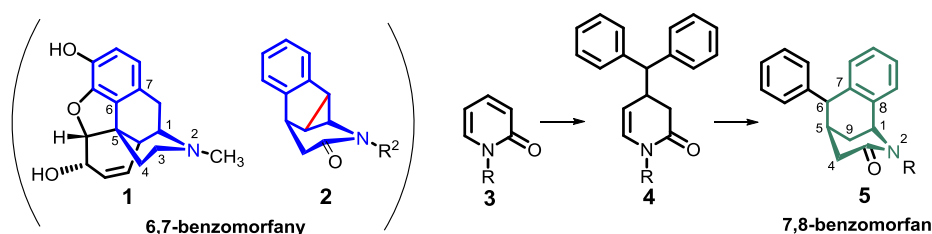
Morfina (**1**) (rys. 1) ze względu na swoje właściwości przeciwbólowe od dziesięcioleci inspirowała badaczy do poszukiwania nowych aktywnych, lecz nieuzależniających pochodnych.

Lata badań nad syntetycznymi modyfikacjami szkieletu morfiny doprowadziły do otrzymania dużej grupy analogów 6,7-benzomorfanu, spośród których wyselekcjonowano pochodne wykazujące od 1000 do nawet 12 000 razy większą aktywność w stosunku do samej morfiny [1, 2]. Otrzymanie tak dużej grupy pochodnych pozwoliło na przeprowadzenie badań nad korelacją pomiędzy strukturą a aktywnością analgetyczną, a ich rezultat przyniósł wiele cennych informacji o farmakodynamice działania tych związków i mechanizmach ich oddziaływania z receptorami opioidowymi [3]. Niestety, pomimo otrzymania opioidów o bardzo dobrej aktywności analgetycznej, wciąż są to substancje o wysokim potencjale uzależniającym, których stosowanie niesie za sobą ryzyko wystąpienia skutków ubocznych, a więc dalsze poszukiwania nowych pochodnych są uzasadnione. W ramach poszukiwań nowych 6,7-benzomorfanów w Zakładzie Chemii Organicznej (ZUT) opracowano drogę syntezy nowej grupy 6,7-benzomorfanów zawierających szkielet azabicyklo[4.1.0]heptanu (**2**) (rys. 1) z pochodnych 6-benzyl-3,6-dihydropirydyn-2-onów [4].

W stosunku do szerokiej gamy funkcjonalizowanych pochodnych 6,7-benzomorfanu, zdecydowanie mniej przebadaną grupą związków (zarówno pod względem syntetycznym jak i wykazywanej aktywności biologicznej) są 7,8-benzomorfan. Pochodne 7,8-benzomorfanu otrzymywano głównie w wyniku kwasowej cyklizacji soli tetrahydropirydyniowych poprzedzonej przegrupowaniem 1,4-Stevensa grupy benzylowej [5], cyklizacji kwasów 2-arylopiperydyno-4-karboksylowych w obecności kwasu polifosforowego [6], cyklizacji 4-dipodstawionych-1,4-dihydropirydyn pod wpływem kwasu solnego [7], cyklizacji pochodnych 4-benzylpiperydiny poprzez utlenianie w obecności octanu rtęci [8] czy cyklizacji funkcjonalizowanych α -tetralonów [9]. Cyklizacja jest też możliwa w obecności SnCl_4 jako kwasu Lewisa [10]. W wyniku anelacji pierścieni otrzymano też 7,8-benzomorfan, w których pierścień arylowy zastąpiony jest pierścieniami indolu. Układy takie wykazują podobieństwo strukturalne do alkaloidów np. echitaminy znanej z aktywności hipotensyjnej [11].

W niniejszym komunikacie przedstawiamy drogę syntezy pochodnych 7,8-benzomorfanu **5** (rys. 1) opartą na prostej wewnątrzcząsteczkowej reakcji substytucji elektrofilowej 4-benzyl-3,4-dihydropirydonów (**4**), zachodzącej w obecności kwasu. W ramach optymalizacji procesu syntezy przebadano efektywność kwasów Brønsteda i kwasów Lewisa. Przeprowadzono optymalizację pod kątem stereoselektywnego przebiegu reakcji, uwzględniając wpływ

temperatury i medium reakcji. Jako rezultat badań otrzymano szereg nowych pochodnych 7,8-benzomorfanu **5**, wzbogaconych o podstawnik fenylowy i dodatkowe centrum stereogeniczne, będące efektem cyklizacji grupy benzhydrylowej. Wyniki badań wskazują, że opracowana droga syntezy stwarza także możliwość otrzymania układów indolowych podobnych do alkaloidów. Szerokie spektrum zastosowanych substratów **4** (nowych 3,4-dihydropiryd-2-onów) otrzymano w wyniku addycji nukleofilowej związków litoorganicznych lub/i magnezianów typu R_3MgLi do 2-pirydonów **3**.



Rys. 1. Synteza 6-fenyl-7,8-benzomorfanów **5**

LITERATURA

- [1] Bentley K.W. and Hardy D.G. Novel Analgesics and Molecular Rearrangements in the Morphine-Thebaine Group. 111. Alcohols of the 6,14-endo-Ethenotetrahydrooripavine Series and Derived Analogs of N- Allylnormorphine and –norcodeine. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3281–3292.
- [2] Ohmori S., Morimoto Y. Dihydroetorphine: A Potent Analgesic: Pharmacology, Toxicology, Pharmacokinetics and Clinical Effects. *CNS Drug Reviews*. 8 (2002) 391–404.
- [3] Turnaturi R., Marrazzo A., Parenti C., Pasquinucci L. Benzomorphan scaffold for opioid analgesics and pharmacological tools development: A comprehensive review. *Eur. J. Med. Chem.* 148 (2018) 410–422.
- [4] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Maciejewska G., Struk Ł. Synthesis of Polycyclic δ -Lactams with Bridged Benzomorphan Skeleton: Selectivity and Diversity Driven by Substituents. *J. Org. Chem.* 83 (2018) 1745–1760.
- [5] Bosh J., Canals J., Giralt E., Granados R. Benzomorphan related comp[ounds]. IV. Steevens rearrangement of a trimethoxybenzyl-1,2,5,6-tetrahydropyridinium salt. *J. Heterocyclic Chem.* 12 (1975) 1117–1123.
- [6] Bosch J. Rubiralta M., Moral M., Arino J. Benzomorphan-related Compounds. 21. Synthesis of 7,8-Benzomorphans via 2-Aryl-4-piperidones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1986) 1553–1559.
- [7] Schmaunz C.E., Pabel J., Wanner K.T. Synthesis of 5-Substituted 7,8-Benzomorphans by Intramolecular Cyclization of N-Protected 4,4-Disubstituted 1,4-Dihydropyridines. *Synthesis* 13 (2010) 2147–2160.
- [8] Bosch J., Bon Joch J., Diez A., Lisares A., Moral M., Rubiralta M. Mercuric acetate cyclization of 4-(aryl)ethylpiperidines: synthesis of indolo(2,3-g)morphans (tetracyclic ring system of Strychnos indole alkaloids) and 7,8-benzomorphans. *Tetrahedron* 49 (1985) 1753-1762.
- [9] Kometani T., Shiotani S. Synthesis and analgetic activity of some benzomorphan analogs., *J. Med. Chem.* 21 (1978) 1105–1110.
- [10] Klegraf E., Knauer S., Kunz H. Stereoselective Synthesis of Benzomorphan Derivatives with Perivaloylated Galactose as the Chiral Auxiliary *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2623 –2626.
- [11] Solans X., Font-Bardia M. Synthetic applications of 2-(1,3-dithian-2-yl)indoles VI. Synthesis of 20-epidasycarpidone. *Tetrahedron* 52 (1996) 3563–3574.

WĘGLE AKTYWNE Z MELASY JAKO POTENCJALNE SORBENTY CO₂

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Dytlenek węgla odgrywa kluczową rolę w zmianach klimatu, przyczyniając się do 60% skutków globalnego ocieplenia. Dlatego obecnie jest bardzo ważne znalezienie technologii wychwytywania, przechowywania i wykorzystywania go w efektywny sposób [1].

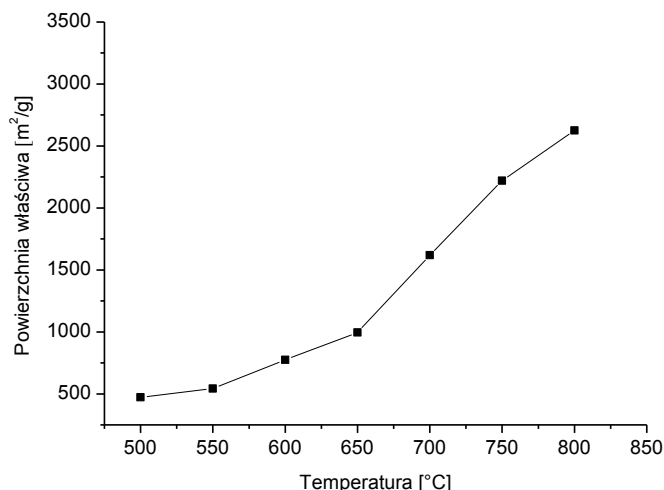
Pierwszy etap – wychwytywanie jest najbardziej kosztowny (70–80% całkowitych kosztów) [2]. Obecnie stosowaną technologią jest absorpcja chemiczna w metyloaminach. Niestety wysokie zużycie energii (szczególnie do regeneracji rozpuszczalników ze względu na silne interakcje chemiczne między CO₂ a rozpuszczalnikiem), korozja aparatury, degradacja, toksyczność i wysokie koszty rozpuszczalnika stanowią problem [3]. W celu przezwyciężenia wyżej wspomnianych ograniczeń techniczno-ekonomicznych rozważa się zastosowanie stałych adsorbentów [4, 5]. Wśród różnych ciał stałych badano takie, jak porowate węgle, zeolity, struktury MOF, polimery, adsorbenty funkcjonalizowane aminami, krzemionki, hydrotalcyty, i tlenki metali. Stwierdzono, że węgle aktywne są najbardziej obiecujące ze względu na wiele zalet, takich jak: wysoka powierzchnia właściwa, duża objętość porów, korzystna chemia powierzchni, wysoka stabilność chemiczna i termiczna, szybka kinetyka adsorpcji, stabilność w obecności pary wodnej, zdolność do recyklingu [6].

Stwierdzono również, że w przypadku węgli aktywnych wysoka adsorpcja CO₂ jest uwarunkowana wysoką powierzchnią właściwą, objętością porów lub mikroporów [6]

W pracy przedstawiono sposób preparatyki węgli aktywnych z melasy oraz wpływ temperatury karbonizacji połączonej z aktywacją chemiczną na właściwości teksturalne (powierzchnię właściwą, całkowitą objętość porów oraz mikroporów).

Aby otrzymać węgle aktywne melasę mieszano z KOH w stosunku masowym 1 : 1 i odstawiano na 3 h w temperaturze pokojowej. Tak zaimpregnowany materiał węglowy umieszczano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 200°C. Po upływie 19 h materiał węglowy ucierano w młynku, a następnie poddawano karbonizacji połączonej z aktywacją chemiczną w zakresie temperatury 500–800°C, przy przepływie N₂ 15,61/h. Tak otrzymany węgiel aktywny płukano wodą do pH filtratu równego 7.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury wartości wszystkich parametrów teksturalnych rosły. Zależność powierzchni właściwej od temperatury karbonizacji przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zależność powierzchni właściwej od temperatury karbonizacji

Największe wartości osiągnięto w temperaturze 800°C: powierzchnia właściwa: 2625 m²/g, całkowita objętość porów: 0,989 cm³/g, objętość mikroporów: 0,664 cm³/g. Takie wartości gwarantują wysoką adsorpcję CO₂.

LITERATURA

- [1] Raganati F., Alfe M., Gargiulo V., Chirone R., Ammendola P. Ammendola, Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chem. Eng. Res. Des.* 134 (2018) 540–552.
- [2] Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renew. Sust. Energy Rev.* 39 (2014) 426–443.
- [3] Sevilla M., Fuertes A.B. CO₂ adsorption by activated templated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 147–154.
- [4] Selen B., Aksoylu A.B. CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 252–253 (2013) 19–28.
- [5] Spigarelli B.P., Kawatra S.K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture, *J. CO₂ Util.* 1 (2013) 69–87.
- [6] Heidari A., Younesi H., Rashidi A., Goreyshi A.A. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 579–588.

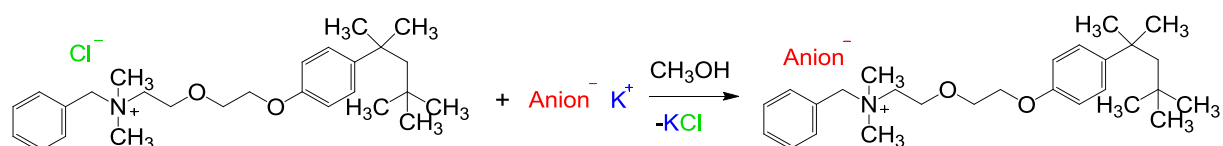
CIECZE JONOWE Z KATIONEM BENZETONIOWYM – SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ORAZ POTENCJAŁ APLIKACYJNY

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Ciecze jonowe to związki charakteryzujące się budową jonową i temperaturą topnienia poniżej 100°C, składające się z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu [1]. W 2007 roku usystematyzowano zgromadzony zasób wiedzy, w wyniku czego ciecze jonowe podzielono na trzy generacje. Pierwsza generacja to związki o możliwych do zaprojektowania unikatowych właściwościach fizycznych, natomiast druga generacja jest efektem połączenia pożądanymi właściwościami fizycznymi z chemicznymi. Najnowsza, trzecia, generacja cieczy jonowych skupia się na związkach, które wykazują aktywność biologiczną i równocześnie posiadają określone właściwości fizyczne i/ lub chemiczne [2].

Chlorek benzetoniowy jest syntetyczną czwartorzędową solą amoniową. W toku badań odkryto, że związek ten ma właściwości powierzchniowo czynne, antyseptyczne, w wyniku czego jest powszechnie stosowany jako miejscowy środek przeciwdrobnoustrojowy w antyseptykach pierwszej pomocy jak i preparatach myjąco-dezynfekujących. Można go również znaleźć w kosmetykach takich, jak mydła, płyny do płukania jamy ustnej czy też ręczniki przeciwbakteryjne [3, 4].

W toku badań zrealizowano koncepcję połączenia kationu benzetoniowego z różnymi anionami wykazującymi aktywność biologiczną. Nowe ciecze jonowe otrzymano w reakcji wymiany anionu pomiędzy chlorkami benzetoniowym oraz solami potasowymi odpowiednich kwasów organicznych oraz nieorganicznych (rys. 1). Reakcje prowadzono w metanolu w temperaturze 35°C przez 24 godziny. Po odparowaniu metanolu produkty dodatkowo oczyszczano poprzez ługowanie w bezwodnym acetonie lub mieszaninie w bezwodnego acetonu i metanolu w stosunku objętościowym 5 : 1.



Rys. 1. Synteza cieczy jonowych z kationem benzetoniowym

Produkty wymiany anionu otrzymano z wysoką wydajnością, która mieściła się w zakresie od 90 do 98%. Wszystkie nowe związki to ciecze w temperaturze pokojowej charakteryzujące się wysoką lepkością lub ciała stałe o ostrej temperaturze topnienia poniżej 100°C, co pozwala je zakwalifikować jako ciecze jonowe.

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono m.in. za pomocą analizy ^1H i ^{13}C NMR. Na widmie protonowym produktów zaobserwowano liczne sygnały pochodzące od kationu, które wystąpiły w zakresie od 7,2 do 7,5 ppm (protony w pierścieniach aromatycznych) przy ok. 3,1, 1,3 oraz 0,7 ppm (protony z grup metylowych), a także przy ok. 4,7, 4,1, 3,9, 3,8, 3,7, i 1,7 ppm (protony z grup metylenowych). Czystość syntezowanych cieczy jonowych zawierających kation benzetonium została dodatkowo określona przy pomocy techniki miareczkowania dwufazowego, a uzyskane wyniki mieściły się w zakresie od 98 do 99%.

Po potwierdzeniu struktur otrzymanych cieczy jonowych wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, takie jak rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach, gęstość oraz współczynnik załamania światła. Stwierdzono, że otrzymane ciecze jonowe są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności takich jak metanol czy DMSO. Dodatkowo poprzez dobór anionu możemy sterować rozpuszczalnością w wodzie, jak i rozpuszczalnikach o średniej polarności, takich jak izopropanol, acetonitryl czy octan etylu. Żaden ze związków nie rozpuścił się w najmniej polarnym rozpuszczalniku – heksanie, natomiast w toluenie i chloroformie większość produktów okazała się dobrze rozpuszczalna.

W temperaturze 20°C gęstość otrzymanych cieczy jonowych była wyższa od wody i mieściła się w przedziale od 1,05 do 1,16 g/cm^3 . Wraz ze wzrostem temperatury parametr ten linowo malał dla wszystkich analizowanych produktów, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Wartości współczynnika refrakcji zsyntezowanych produktów mieściły się w przedziale od 1,498 do 1,556. Struktura anionu miała nie wielki wpływ na tę wielkość fizyczną, dlatego też wyniki dla uzyskanych produktów okazały się zbliżone. Podobnie jak w przypadku gęstości, zaobserwowano tendencję do spadku współczynnika refrakcji wraz ze wzrostem temperatury.

W celu określenia potencjału aplikacyjnego zsyntezowanych cieczy jonowych określono ich aktywność biologiczną. Okazało się, że przebadane związki charakteryzują się wysoką efektywnością przeciwko agrofagom, takim jak chwasty i grzyby. Uzyskane produkty można zaliczyć do cieczy jonowych III generacji.

LITERATURA

- [1] Rogers R.D., Seddon K.R. Ionic liquids – solvents of the future?. *Science* 302 (2003) 792–793.
- [2] Hough W.L., Smiglak M., Rodríguez H., Swatoski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 31 (2007) 1429–1436.
- [3] Bica K., Rijkssen C., Nieuwenhuyzen M., Rogers R.D. In search of pure liquid salt forms of aspirin: ionic liquid approaches with acetylsalicylic acid and salicylic acid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2011–2017.
- [4] Pernak J., Śmiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B., Pernak A., Zabielska-Matejuk J., Fojutowski A., Kita K., Rogers R.D. Long alkyl chain quaternary ammonium – based ionic liquids and potential applications. *Green Chem* 8 (2006) 798–806.

Piotr NIEZGODA

BADANIA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ARBUSKULARNYCH GRZYBÓW MIKORYZOWYCH W OCHRONIE EKOSYSTEMÓW WYDMOWYCH

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

Arbuskularne grzyby mikoryzowe tworzą tzw. mikoryzę wezykularno-arbuskularną z około 70% gatunków lądowych roślin naczyniowych, co jest najpowszechniejszym rodzajem mutualistycznej interakcji roślin z mikroorganizmami glebowymi. Dzięki badaniom molekularnym arbuskularne grzyby mikoryzowe (AGM) zostały stosunkowo niedawno umieszczone w gromadzie Glomeromycota. Jednak ich systematyka nadal podlega licznym zmianom dzięki wykorzystywaniu nowych narzędzi z zakresu biologii molekularnej. Pozwalają one na uzupełnienie listy gatunków o gatunki do tej pory nieznanne. Niestety badania te są dość trudne, a ogromne zróżnicowanie tej grupy sprawia wiele trudności z usystematyzowaniem istniejącej wiedzy.

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

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

Dzięki badaniom, które do tej pory przeprowadziłem udało się wprowadzić do nauki wiele nowych i unikatowych danych, między innymi utworzyć cztery nowe rodzaje arbuskularnych grzybów mikoryzowych (AGM), siedem nowych dla świata gatunków tej grupy grzybów oraz cztery nowe kombinacje nomenklatoryczne, a także uzupełnić definicję rodzaju *Corymbiglo-mus* i trzech gatunków tego rodzaju.

LITERATURA

- [1] Błaszowski J., Kozłowska A., Niezgoda P., Goto B.T., Dalpé Y. A new genus, *Oehlia* with *Oehlia diaphana* comb. nov. and an emended description of *Rhizoglomus vesiculiferum* comb. nov. in the Glomeromycotina. *Nova Hedwigia* 107(3–4) (2018) 501–518.
- [2] Błaszowski J., Gomez E.F., Chwat G., Górska A., Lukacs A.F. Three new arbuscular mycorrhizal *Diversispora* species in Glomeromycota. *Mycological Progress* (1–4) (2015) 105.
- [3] Krüger M., Stockinger H., Krüger C., Schüßler A. DNA-based species level detection of Glomeromycota: one PCR primer set for all arbuscular mycorrhizal fungi. *New Phytologist* 183 (2009) 212–223.
- [4] Błaszowski J., Niezgoda P., Goto B.T., Kozłowska A. *Halonatospora* gen. nov. with *H. pansihalos* comb. nov. and *Glomus bareae* sp. nov. (Glomeromycota; Glomeraceae). *Botany* 96 (2018) 737–748.
- [5] Błaszowski J., Niezgoda P., Piątek M., Magurno F., Malicka M., Zubek S., Mleczko P., Yorou N.S., Jobim K., Vista X.M., Lima J.L.R., Goto B.T. *Rhizoglomus dalpeae*, *R. maiae*, and *R. silesianum*, new species. *Mycologia*, DOI: 10.1080/00275514.2019.1654637.
- [6] Jobim K., Błaszowski J., Niezgoda P., Kozłowska A., Zubek Sz., Mleczko P., Chachuła P., Ishikawa N.K., Goto B.T. New sporocarpic taxa in the phylum Glomeromycota: *Sclerocarpum amazonicum* gen. et sp. nov. in the family Glomeraceae (Glomerales) and *Diversispora sporocarpia* sp. nov. in Diversisporaceae (Diversisporales). *Mycological Progress* 18 (2019) 369–384.

Angelika PANICZ, Marta KAROLEWICZ, Elżbieta TOMASZEWICZ

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH LUMINOFORÓW OPARTYCH NA CaMoO_4 DOMIESZKOWANYM JONAMI Yb^{3+} ORAZ WSPÓLDOMIESZKOWANYM JONAMI Mn^{2+}

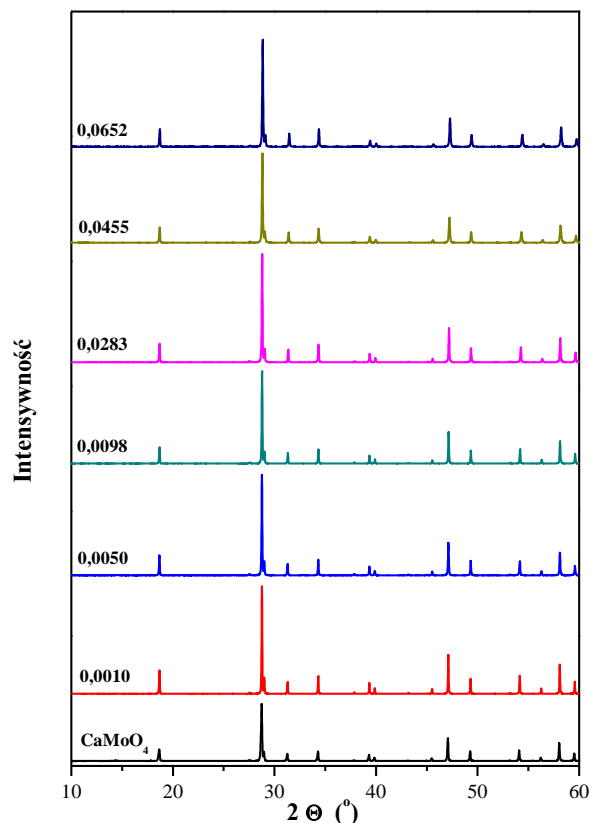
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Wolframiany(VI) oraz molibdeniany(VI) dwuwartościowych metali stanowią bardzo ważną grupę związków chemicznych, które ze względu na swoje właściwości, tj. dużą trwałość termiczną (wysoka temperatura kongruentnego topnienia) i odporność chemiczną, znalazły zastosowanie w optoelektronice. Związki te wykazują wiele typów struktur spośród których struktura typu szelitu (CaWO_4) oraz wolframitu ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) są najczęściej spotykane. Molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) stanowią doskonałe matryce dla jonów *d*- i *f*-elektronowych metali. Związki te domieszkowane takimi jonami, jak Nd^{3+} , Er^{3+} lub Yb^{3+} , wykorzystywane są w ultraszybkich laserach krystalicznych. Materiały uzyskane poprzez domieszkowanie szelitów lub wolframitów jonami Eu^{3+} , Tb^{3+} lub Dy^{3+} stanowią wydajne luminofory stosowane w produkcji diod LEDs i WLEDs [1–3]. Monokrystaliczne molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI), takich metali jak ołów, kadm czy wapń, stosuje się od szeregu lat jako scyntylatory promieniowania rentgenowskiego i detektory promieniowania kosmicznego [4].

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano nieznaną dotąd w literaturze pustowęzłowy i substytucyjny roztwór stały, którego matrycą jest molibdenian(VI) wapnia. Roztworowi temu przypisano wzór: $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{□}_x\text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$. Znak □ oznacza wakancje w sieci krystalicznej matrycy. Próbkę nowego roztworu otrzymano, stosując dwie metody syntezy, tj. metodę spalania przy wykorzystaniu dwóch paliw (kwas cytrynowy oraz mocznik) oraz metodę współstrącania z roztworu. Zakres homogeniczności roztworu przy zastosowaniu metody spalania i obu paliw: $0 < x \leq 0,0652$, przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} $y = 0,0200$, a przy stałej zawartości jonów Yb^{3+} $x = 0,0455$ wynosi $0 < y \leq 0,0667$. Metodą współstrącania z roztworu otrzymano jedynie molibdenian(VI) wapnia oraz trzy próbki roztworu, w których stężenie jonów Yb^{3+} nie przekraczało $x = 0,0098$, przy stałej zawartości jonów Mn^{2+} $y = 0,0200$.

Wykazano, że nowy roztwór stały krystalizuje w układzie tetragonalnym, grupie przestrzennej $I4_1/a$ i wykazuje strukturę typu szelitu (rys. 1). Jedynie metodą współstrącania z roztworu otrzymano materiały nanokrystaliczne, o czym świadczy wyraźne poszerzenie linii dyfrakcyjnych rejestrowanych na dyfraktogramach proszkowych tych materiałów.

Parametry komórki elementarnej *a* i *c* próbek roztworu otrzymanych obiema metodami spełniają prawo Vegarda, tzn. maleją liniowo wraz ze wzrostem zawartości jonów Yb^{3+} i Mn^{2+} w sieci krystalicznej czystej matrycy. Natomiast gęstość badanych materiałów wzrasta liniowo wraz ze wzrostem zawartości obu domieszek.



Rys. 1. Fragmenty dyfraktogramów proszkowych CaMoO_4 oraz próbek roztworu $\text{Ca}_{1-3x-y}\text{Mn}_y\text{Yb}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ otrzymanych metodą spalania z użyciem mocznika (stała zawartość jonów Mn^{2+} , tj. $y = 0,0200$ i zmienna zawartość jonów Yb^{3+} , tj. $x = 0,0010, 0,0050, 0,0098, 0,0283, 0,0455, 0,0652$)

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono obecność tetraedrów MoO_4 i WO_4 w strukturze analizowanych próbek roztworu. Nowe materiały wykazują silną absorpcję światła w zakresie ultrafioletu. Wykazano, że są one izolatorami o prostej przerwie energetycznej mieszczącej się w przedziale 3,82–4,38 eV. Otrzymane materiały mogą znaleźć zastosowanie w produkcji paneli słonecznych.

LITERATURA

- [7] Lei F., Yan B. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) submicro-phosphors. *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 855–862.
- [8] Kang F., Hu Y., Wu H., Mu Z., Ju G., Fu C., Li N. Luminescence and red long afterglow investigation of $\text{Eu}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ co-doped CaWO_4 phosphor. *J. Lumin.* 132 (2012) 887–894.
- [9] Kang F., Hu Y., Chen L., Wang X., Wu H., Mu Z. Luminescent properties of Eu^{3+} in MWO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) matrix. *J. Lumin.* 135 (2013) 113–119.
- [10] Zhang X., Lin J., Mikhalik V.B., Kraus H. Studies of scintillation properties of CaMoO_4 at milikelvin temperatures, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 241904.

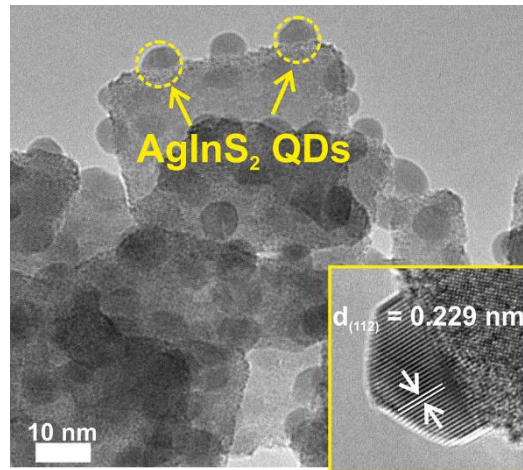
Patrycja PARNICKA, Adriana ZALESKA-MEDYNSKA

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTU AgInS_2 QDs/ Bi_2WO_6 DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Technologii Środowiska

Fotokataliza heterogeniczna w obecności nanocząstek półprzewodników i promieniowania słonecznego jest przykładem przyjaznej dla środowiska metody usuwania zanieczyszczeń, jak również technologią pozwalającą na rozkład wody do wodoru cząsteczkowego [1]. Do materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym należy Bi_2WO_6 , który wykazuje fotoaktywność w zakresie promieniowania ultrafioletowego oraz widzialnego ($\lambda < 450$ nm). Jednakże charakteryzuje się on szybką rekombinacją nośników ładunku e^-/h^+ , co w znacznym stopniu ogranicza jego zastosowanie na szeroką skalę [2]. Jednym ze sposobów przezwyciężenia wyżej wymienionej wady jest modyfikacja powierzchniowa za pomocą kropek kwantowych ze względu na unikatowe właściwości elektrooptyczne. W przedstawionych badaniach wykorzystano kropki kwantowe AgInS_2 [3].

Wieloetapowa preparatyka fotokatalizatorów $\text{AgInS}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ obejmowała syntezę Bi_2WO_6 metodą hydrotermalną, kropek kwantowych AgInS_2 metodą typu „hot-injection”, a następnie połączenie tych półprzewodników metodą fizycznego osadzania (w różnym stosunku wagowym; 0,5–10%wt.). Ponadto przeprowadzone prace badawcze obejmowały charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów za pomocą spektroskopii rozproszonego odbicia (DRS/UV-Vis), skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM; rys. 1), spektroskopii fotoluminescyjnej (PL), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii fotoelektronów (XPS). Aktywność fotokatalityczna otrzymanych próbek została zbadana w reakcji rozkładu wody do wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis.



Rys. 1. Morfologia otrzymanego kompozytu AgInS₂/Bi₂WO₆

LITERATURA

- [1] Zaleska-Medynska A. Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application, Elsevier (2018).
- [2] Hou X., Liu J., Guo W., Li S., Guo Y., Shi Y., Zhang C. A novel 3D-structured flower-like bismuth tungstate/mag-graphene nanoplates composite with excellent visible-light photocatalytic activity for ciprofloxacin degradation, Catal. Commun. 121 (2019) 27–31. doi:10.1016/j.catcom.2018.12.006.
- [3] Park Y.J., Oh J.H., Han N.S., Yoon H.C., Park S.M., Do Y.R., Song J.K. Photoluminescence of Band Gap States in AgInS₂ Nanoparticles, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 25677–25683.

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (grant nr 2016/23/B/ST8/03336[AB100]).

Aleksandra PIĄTKOWSKA, Sylwia MOZIA

ZASTOSOWANIE BIURETU DO MODYFIKACJI TiO_2 W CELU ZWIĘKSZENIA ABSORPCJI PROMIENIOWANIA WIDZIALNEGO

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

Potwierdzona obecność farmaceutyków w wodach naturalnych, jak również niska skuteczność konwencjonalnych metod oczyszczania wody i ścieków w odniesieniu do tych substancji spowodowały, że zainteresowanie wielu badaczy skupiło się na opracowaniu nowych metod usuwania tych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Udowodnione zostało, iż proces fotokatalizy jest efektywną metodą rozkładu i mineralizacji różnych związków organicznych. Ze względu na zalety, takie jak niski koszt, stabilność chemiczna czy odporność na tzw. fotokorozję, powszechnie stosowanym fotokatalizatorem stał się ditlenek tytanu. Główną wadą TiO_2 jest jednak konieczność aktywacji przy użyciu promieniowania z zakresu UV, charakteryzującego się stosunkowo wysoką energią. W związku z tym stosuje się liczne metody modyfikacji tego półprzewodnika ukierunkowane na zwężenie pasma wzbronionego [1]. Ostatnie doniesienia wskazują, że jednym z najskuteczniejszych sposobów zwiększenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym jest domieszkowanie TiO_2 za pomocą niemetali. Spośród nich najbardziej obiecującymi są węgiel, azot i siarka. Modyfikacja TiO_2 niemetalami prowadzi do zmian w strukturze pasm elektronowych. Wskutek mieszania orbitali p domieszki z orbitalami O 2p w TiO_2 dochodzi do zmniejszenia energii pasma wzbronionego, co prowadzi do poprawy aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym [1–3].

Widmo rozproszonego odbicia w zakresie UV-Vis (UV-Vis DR) czystego TiO_2 wykazuje liniowy obszar, przy długości fal 350–400 nm, odpowiadający krawędzi absorpcji. Reflektancja przy długościach fal powyżej 400 nm osiąga niemal 100% w całym zakresie widzialnym, co skutkuje aktywnością fotokatalityczną TiO_2 jedynie w zakresie UV [4]. Celem niniejszych badań było przesunięcie krawędzi absorpcji fotokatalizatorów na bazie TiO_2 w kierunku większych długości fal, aby nadać im aktywność fotokatalityczną również w świetle widzialnym. Doniesienia literaturowe wskazują, że efekt taki można uzyskać, wprowadzając w strukturę TiO_2 azot lub węgiel [2].

Fotokatalizatory zostały przygotowane metodą impregnacji połączonej z prażeniem. Niemodyfikowany TiO_2 , użyty jako substrat, pochodził z linii produkcyjnej ditlenku tytanu wytwarzanego metodą siarczanową w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Jako prekursora azotu i węgla użyto biuretu (Sigma-Aldrich). TiO_2 i biuret zostały zmieszane, w stosunku wagowym N : TiO_2 wynoszącym 1 : 9, i rozprowadzone w 100 ml wody ultraczystej. Zawiesi-

nę mieszano w temperaturze pokojowej przez 18 h, po czym odparowano wodę i wysuszono próbkę w 105°C . Otrzymany proszek prażono przez 1 h w atmosferze Ar, w temperaturze 500, 600, 700, 800 lub 900°C . Widma UV-Vis DR niemodyfikowanego TiO_2 oraz sporządzonych fotokatalizatorów zostały zmierzone w zakresie 200–800 nm, przy użyciu spektrofotometru Jasco V-650 (Japonia).

Widma wszystkich próbek poddanych prażeniu charakteryzowały się przesunięciem batochromowym, w porównaniu z niemodyfikowanym TiO_2 . Wraz ze wzrostem temperatury prażenia zaobserwowano niewielkie przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku długości fal odpowiadających promieniowaniu widzialnemu. Energie pasma wzbronionego (E_g) czystego oraz modyfikowanego TiO_2 zostały wyznaczone na podstawie wykresów Taucza (tab. 1). Wzrost temperatury prażenia próbek zawierających biuret spowodował nieznaczne obniżenie energii pasma wzbronionego.

Tabela 1. Energia pasma wzbronionego otrzymanych fotokatalizatorów

Oznaczenie próbki	Energia pasma wzbronionego E_g [eV]
TiO_2	3,3
TiO_2 -biuret	3,3
TiO_2 -biuret-500-A	3,2
TiO_2 -biuret-600-A	3,2
TiO_2 -biuret-700-A	3,2
TiO_2 -biuret-800-A	3,1
TiO_2 -biuret-900-A	3,0

Wartość E_g fotokatalizatorów modyfikowanych biuretem była mniejsza, w porównaniu do niedomieszkowanego TiO_2 , o około 3–9% dla próbek prażonych odpowiednio w 500–900°C. Zaobserwowane zwięźnienie pasma wzbronionego może skutkować poprawą aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów w zakresie światła widzialnego.

LITERATURA

- [1] Khedr T.M., El-Sheikh S.M., Hakki A., Ismail A.A., Badawy W.A., Bahnemann D.W. Highly active non-metals doped mixed-phase TiO_2 for photocatalytic oxidation of ibuprofen under visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 346 (2017) 530–540.
- [2] Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5301–5309.
- [3] Sanchez-Martinez A., Ceballos-Sanchez O., Koop-Santa C., López-Mena E.R., Orozco-Guareño E., García-Guaderrama M. N-doped TiO_2 nanoparticles obtained by a facile coprecipitation method at low temperature, *Ceram. Int.* 44 (2018) 5273–5283.
- [4] Kumar S., Verma N.K., Singla M.L. Size dependent reflective properties of TiO_2 nanoparticles and reflectors made thereof, *Dig. J. Nanomater. Bios.* 7 (2012) 607–619.

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2019/33/B/ST8/00252, finansowanego przez narodowe Centrum Nauki.

Anna PIETRZYK¹, Sylwia PŁOKITA¹, Sylwia GAJEWSKA¹, Joanna SIEMAK¹,
Łukasz KUCHARSKI², Adam KLIMOWICZ²

WPLYW WARUNKÓW EKSTRAKCJI NA AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNĄ ALKOHOLOWYCH WYCIĄGÓW Z LIŚCI CZEREŚNI ZEBRANYCH PO ZAKOŃCZENIU OKRESU WEGETACJI

¹ Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

² Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Czereśnia ptasia *Prunus avium L.*, zwana również wiśnią ptasią *Cerasus avium L. Moench* oraz wiśnią dziką, jest drzewem naturalnie występującym na terenie Europy i Azji. Należy do rodziny różowatych (*Rosaceae*). Owoce, a także liście i szypułki czereśni mają właściwości antyoksydacyjne dzięki zawartości polifenoli [1]. Związki te są kluczowe dla zachowania równowagi biochemicznej komórki, która może zostać zaburzona na skutek stresu oksydacyjnego związanego z nadmierną produkcją reaktywnych form tlenu i azotu oraz z brakiem odpowiedniej ilości przeciwutleniaczy [2]. Nadmiar wolnych rodników sprzyja rozwojowi chorób cywilizacyjnych oraz przedwczesnemu procesowi starzenia się organizmu [3, 4]. Z tego względu wskazane jest unikanie spożywania żywności wysokoprzetworzonej i wybieranie produktów bogatych w substancje odżywcze, w tym m.in. antyoksydanty.

Celem badań była ocena potencjału antyoksydacyjnego wyciągów alkoholowych z liści czereśni, zebranych po zakończeniu okresu wegetacji, oznaczonego dwiema metodami.

Materiał do badań stanowiły suszone liście czereśni zebrane po zakończeniu wegetacji z okolic miasta Szczecin niezanieczyszczonych przemysłowo. Ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami trwała 15, 30 lub 60 minut. Zastosowanymi ekstrahentami były metanol, etanol, propan-1-ol i propan 2-ol, w stężeniach 40%, 70% oraz w postaci stężonej. Potencjał antyoksydacyjny zbadano metodą DPPH i ABTS.

W przypadku metody DPPH potencjał antyoksydacyjny mieścił się w granicach od 32,8 ±1,4%RSA dla ekstraktu sporządzonego w stężonym propan-2-olu (15 min) do 91,0 ±1,1%RSA w przypadku zastosowania do ekstrakcji stężonego metanolu przez 60 min. W metodzie z wykorzystaniem syntetycznego rodnika ABTS najniższą aktywność wykazał ekstrakt przygotowany z użyciem stężonego propan-2-olu w ciągu 15 minut – 9,46 ±6,08% RSA, natomiast największą wartość uzyskał ekstrakt w 40%(v/v) propan-1-olu (30 min) – 98,9 ±1,5%RSA. Najbardziej optymalnymi rozpuszczalnikami okazały się etanol i metanol, które najlepiej wyodrębniły antyoksydanty z materiału roślinnego po 30-minutowej ekstrakcji.

W obu przypadkach wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczalników wzrastała aktywność antyoksydacyjna ekstraktów. Najsłabsze działanie jako ekstrahent wykazał izopropanol.

Ekstrakty z liści czereśni zebranych po zakończeniu wegetacji charakteryzowały się zróżnicowanym potencjałem antyoksydacyjnym. Największą zdolność neutralizowania wolnych rodników wykazały wyciągi sporządzone w czasie 30 lub 60 minut w stężonym metanolu. Powyższe badania wskazują na możliwość rozważenia wykorzystania liści czereśni jako potencjalnego źródła substancji aktywnych o właściwościach antyoksydacyjnych w przemyśle kosmetycznym.

LITERATURA

- [1] Schmitz-Eiberger M.A., Blanke M.M. Bioactive components in forced sweet cherry fruit (*Prunus avium* L.), antioxidative capacity and allergenic potential as dependent on cultivation under cover. *LWT – Food Sci. Technol.* 46 (2012) 388–392.
- [2] Kulbacka J., Saczko J., Chwiłkowska A. Stres oksydacyjny w procesach uszkodzenia komórek, *Pol. Merk. Lek.* 27(157) (2009) 44.
- [3] Muzykiewicz A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A. The antioxidant potential of flesh, albedo and flavedo extracts from different varieties of grapefruits. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 18(4) (2019) 453-462
- [4] Bielak-Żmijewska A., Grabowska W., Przybylska D. Rola starzenia komórkowego w starzeniu organizmu i chorobach związanych z wiekiem. *Post. Biochem.* 60 (2014) 147–160.

Zuzanna PIOTROWICZ

WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE EKSTRAKTÓW Z POSPOLITYCH ROŚLIN STOSOWANYCH W ZIOŁOLECZNICTWIE

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii

Badanymi surowcami były suszone kwiaty bzu czarnego, nagietka lekarskiego, koszyczki rumianku i ziele szałwii lekarskiej. Są to rośliny powszechnie występujące na terenie Polski i znane z korzystnych dla ludzkiego zdrowia właściwości, a pozyskiwane z nich preparaty są biologicznie aktywne, w tym mają znaczną aktywność przeciwutleniającą. Z powodu korzystnego wpływu na kondycję organizmu, jak również łatwej dostępności, rośliny te są od lat wykorzystywane w medycynie ludowej i ziołolecznictwie.

Warunki środowiskowe i intensywny tryb życia przyczyniają się do powstawania stresu oksydacyjnego, który może stać się podłożem rozwoju wielu groźnych chorób, w tym chorób cywilizacyjnych, takich jak choroby nowotworowe, choroby układu krążenia (na przykład udar mózgu, choroba nadciśnieniowa, miażdżycy) czy choroby układu nerwowego (choćby choroba Alzheimera i choroba Parkinsona) [1]. Sposobem na walkę i przeciwdziałanie uszkodzeniom komórek organizmu przez wolne rodniki mogą być, między innymi, związki chemiczne pełniące funkcję antyoksydantów – „zmiataczy wolnych rodników” [2, 3]. Substancje te pozwalają zachować w żywych komórkach środowisko redukujące i minimalizują szkody powodowane przez reaktywne formy tlenu czy azotu. Znakomitym źródłem przeciwutleniaczy są chociażby rośliny zielne, takie jak kwiaty bzu czarnego, nagietka lekarskiego, rumianku czy ziele szałwii. Wyciągi z tych roślin są bogate w antyoksydanty, znalazły więc zastosowanie w przemyśle kosmetycznym jako składniki formułacji wspierających naturalne procesy obronne skóry. Spośród antyoksydantów, będących ważnymi składnikami ekstraktów roślinnych, należy wymienić przede wszystkim związki fenolowe [4, 5] oraz witaminy.

Ekstrakty z badanych surowców pozyskano różnymi metodami, w celu porównania wydajności i dobrania optymalnej metody w zależności od użytego materiału wyjściowego oraz pożądanych efektów końcowych. Wykorzystanymi metodami ekstrakcji były: klasyczna ekstrakcja w aparacie Soxhleta, ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, ekstrakcja wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym oraz ekstrakcja CO₂ w stanie nadkrytycznym [5, 6].

Następnie dla każdego z ekstraktów wykonano oznaczenia, aby przybliżyć zawartość związków o działaniu antyoksydacyjnym w ekstraktach [7] z różnych roślin i pozyskanych różnymi metodami. W celu wykonania oznaczeń aktywności przeciwrodnikowej wykorzystano metodę ABTS, aby zaś określić potencjał redukcyjny, użyto metody FRAP. Z kolei do oszacowania całkowitej zawartości związków fenolowych posłużono się metodą Folina-Ciocalteu. Zawartość samych flawonoidów w ekstraktach wyznaczono dzięki wykorzystaniu metody kompleksowania z Al³⁺.

LITERATURA

- [1] Karbarz M. Źródła powstawania i oddziaływania środowiskowe wolnych rodników. Zeszyty Naukowe SGSP/Szkoła Główna Służby Pożarniczej, 40 (2010) 59–66.
- [2] Sroka Z., Gamian A., Cisowski W. Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego. Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 62 (2005) 118–124.
- [3] Kisała J. Antyutleniacze pochodzenia roślinnego i syntetycznego – ich rola i właściwości. Zeszyty Naukowe, 11 (2009) 109–114.
- [4] Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K. Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. Nauka Przyroda Technologie, 4 (2) (2010) #19.
- [5] Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z. Techniki separacyjne. Gdańsk, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego (2010).
- [6] Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D. Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym. Żywność Nauka Technologia Jakość, 12(4) (2005) 5–16.
- [7] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. Herba Polonica, 54(1) (2008) 68–78.

Małgorzata RYBA, Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK, Jacek TYCZKOWSKI

NOWE PLAZMOWE NANOKATALIZATORY KOBALTOWE DO METANIZACJI CO₂

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Molekularnej

Obecnie dąży się do ograniczenia emisji dwutlenku węgla i w związku z tym poszukiwane są coraz nowsze metody pozwalające na przekształcenie tego gazu w użyteczne substancje chemiczne. Jedną z tych metod jest reakcja metanizacji CO₂, w której uzyskujemy cenny surowiec energetyczny – metan. Jednak w przypadku reakcji uwodornienia CO₂ potrzebny jest katalizator, który cechowałby się wysoką aktywnością oraz selektywnością w kierunku metanu.

Niniejsza praca dotyczy badań nad opracowaniem nowej generacji nanokatalizatorów strukturalnych na bazie tlenków kobaltu. Warstwy katalityczne zawierające tlenki kobaltu nanoszone były metodą plazmową PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) na metalowe podłoża strukturalne w postaci siatek. Taki sposób wytwarzania katalizatorów pozwala na uzyskanie cienkich warstw katalitycznych, o grubości rzędu kilkuset nanometrów, bez zmiany geometrii podłoża. Zastosowanie w reaktorze wypełnień strukturalnych powoduje intensyfikację procesów wymiany masy, w porównaniu z klasycznymi wypełnieniami usypowymi. Badany był wpływ czasu depozycji warstw katalitycznych oraz warunków obróbki termicznej na ich aktywność w reakcji metanizacji CO₂. Aktywność przygotowanych katalizatorów badana była w bezgradientowym reaktorze przepływowym. Mieszanina gazów wlotowych składała się z wodoru i dwutlenku węgla w stosunku 4 : 1. Aktywność katalizatorów była oceniana na podstawie parametrów, takich jak: stopień konwersji CO₂ oraz selektywność do CH₄. Pomiary wykonywane były w zakresie temperatury 200–400°C.

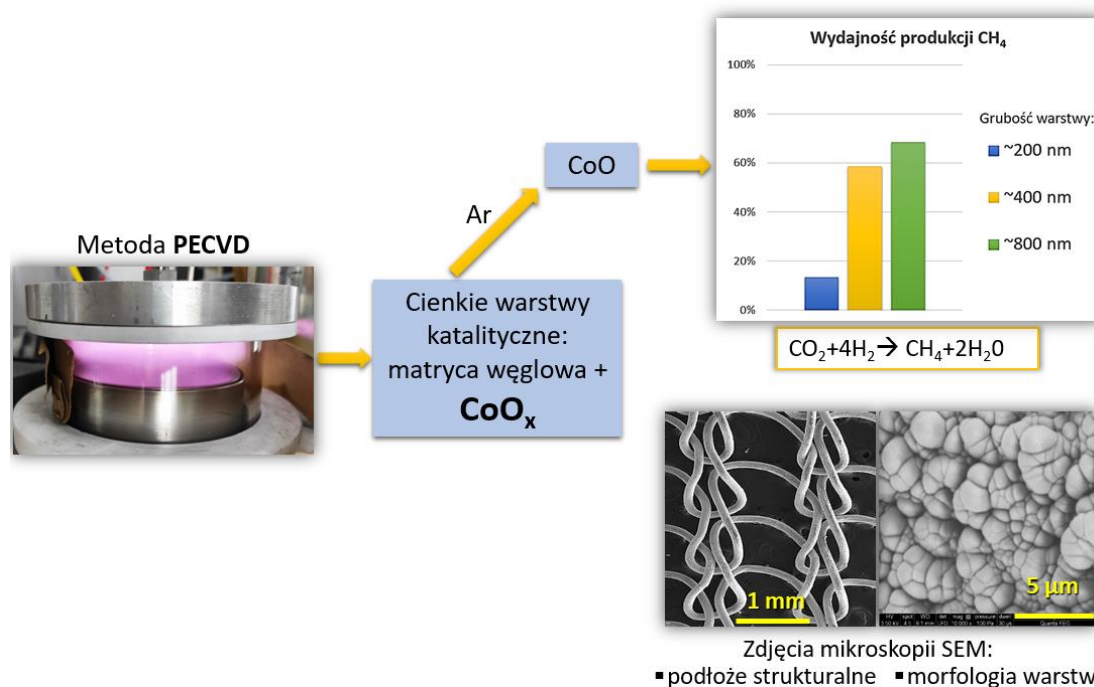
Badania wykazały, że grubość warstw kobaltowych rośnie liniowo wraz z czasem depozycji, co w konsekwencji wpływa na mechaniczną trwałość wytworzonych układów katalitycznych oraz ich efektywność w reakcji metanizacji [1]. Wybrane wyniki pokazano na rys. 1.

Warunki obróbki termicznej warstw po procesie depozycji plazmowej mają istotny wpływ na strukturę chemiczną katalizatorów. W przypadku kalcynacji w atmosferze powietrza uzyskiwaliśmy warstwę zawierającą głównie spinel kobaltowy – Co₃O₄, natomiast zastosowanie argonu powodowało uzyskanie warstwy zawierającej tlenek kobaltu CoO.

Testy katalityczne wykazały, że warstwy zawierające CoO charakteryzują się większą aktywnością w reakcji metanizacji CO₂ niż warstwy zawierające Co₃O₄ – większa była wartość zarówno stopnia konwersji CO₂, jak i selektywność do CH₄. Ponadto warstwy zawierające spinel kobaltowy Co₃O₄ ulegały dezaktywacji podczas reakcji w mieszaninie CO₂/H₂.

Dla testowanych czasów depozycji plazmowej: 15, 30 i 60 minut najwyższą aktywność i stabilność w czasie badania wykazywały warstwy o najdłuższym czasie nakładania zawierające CoO i tym samym najgrubsze (~800 nm), co może sugerować, że katalizatory te działają w fazie objętościowej warstwy. Z kolei wydłużenie czasu depozycji powyżej godziny skutkowało słabą adhezją zbyt grubej warstwy do strukturalnego podłoża.

Maksymalne wartości stopnia konwersji CO₂ oraz selektywności do CH₄, jakie otrzymano dla warstw CoO nakładanych przez godzinę, wyniosły odpowiednio 73% i 94% w 400°C [2], co jest bliskie wartościom równowagowym. Wyniki te pokazują, że strukturalne nanokatalizatory plazmowe mają duży potencjał aplikacyjny i że istnieje możliwość ich szerszego zastosowania w instalacjach do uwodornienia CO₂, np. w programie „Power to Gas”.



Rys. 1. Schemat wytwarzania nanokatalizatorów CoO oraz wydajność produkcji CH₄ w 400°C w zależności od grubości warstwy katalitycznej

LITERATURA

- [1] Ryba M. Wytwarzanie katalizatorów plazmowych i badania ich aktywności w reakcji metanizacji CO₂, Praca inżynierska, Politechnika Łódzka (2019).
- [2] Kierzkowska-Pawlak H., Tyczkowski J., Balcerzak J., Tracz P. Advances in plasma produced CoO_x-based nanocatalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today*, 337 (2019) 162–170.

Praca finansowana w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki NCN (Opus, 2017/25/B/ST8/00969 [AB119]).

Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK, Daria CZURYSZKIEWICZ

WPŁYW DŁUGOŚCI PODSTAWNIKA ALKILOWEGO W ANIONACH CIECZY JONOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

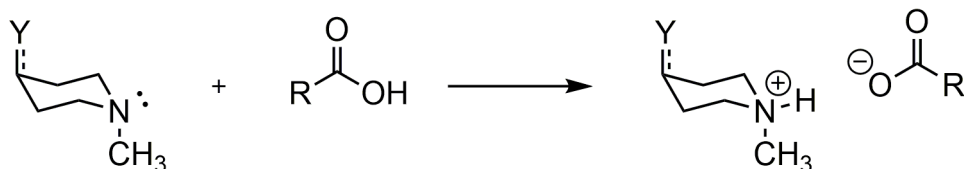
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Zmiana długości podstawnika alkilowego w strukturze cieczy jonowej wywiera bezpośredni wpływ na siłę i naturę oddziaływań między jonami, które stanowią o właściwościach substancji. Właściwości fizykochemiczne, takie jak gęstość, lepkość, hydrofobowość, stabilność termiczna, współczynnik załamania światła lub aktywność powierzchniowa w roztworach wodnych są ściśle uzależnione od długości łańcucha alkilowego, zatem poprzez dobór odpowiedniego podstawnika możliwe jest otrzymanie cieczy jonowej o określonych właściwościach [1–3]. Zmiana wymienionych właściwości może mieć również pozytywny wpływ na potencjał aplikacyjny otrzymanego związku, np. na aktywność biologiczną.

Dotychczasowe badania dotyczące szeregów homologicznych cieczy jonowych dotyczą jednak przede wszystkim związków zawierających podstawnik alkilowy przyłączony do czwartorzędowego atomu azotu, natomiast wpływ wprowadzenia łańcucha alkilowego o odpowiedniej długości do struktury anionu nie został dotychczas dokładnie przebadany. W literaturze przedmiotu występują informacje o syntezie cieczy jonowych z anionem pochodzącym od kwasu karboksylowego, lecz były to aniony zawierające nie więcej niż 4 atomy węgla w łańcuchu alkilowym [4, 5]. Dlatego w toku niniejszych prac podjęto próbę scharakteryzowania szeregów homologicznych cieczy jonowych zawierających anion karboksylanowy.

Zaprojektowano struktury nowych związków chemicznych zawierających w anionie podstawnik alkilowy o długości od 1 do 18 atomów węgla. Jako źródło kationu wybrano aminę heterocykliczną zawierającą w pierścieniu podstawnik hydroksylowy bądź grupę ketonową. W wyniku połączenia wybranych amin z kwasami karboksylowymi zsyntezowano protonowe ciecze jonowe z wysokimi wydajnościami przekraczającymi 95%.

Otrzymane produkty charakteryzowały się ciekłym stanem skupienia w temperaturze nieprzekraczającej 100°C, można je zatem nazwać cieczami jonowymi. Ponadto związki zawierające w anionie mniej niż 10 atomów węgla były cieczami już w temperaturze 25°C. Na podstawie analizy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę chemiczną uzyskanych produktów. Związki ciekłe w temperaturze pokojowej poddano badaniom podstawowych właściwości fizykochemicznych – gęstości i współczynnika załamania światła.



R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃

Rys. 1. Synteza protonowych cieczy jonowych z anionem karboksylanowym

Dla substancji zawierających w anionie co najmniej 8 atomów węgla przeprowadzono analizy aktywności powierzchniowej. Zaobserwowano, że choć długość podstawnika w anionie karboksylanowym w znacznym stopniu wpływała na aktywność powierzchniową badanych związków, parametry powierzchniowe zależały również od struktury przeciwjonu. Pomimo wielokrotnie gorszej rozpuszczalności w wodzie związki z kationem zawierającym grupę ketonową okazały się bardziej aktywne powierzchniowo, w porównaniu do ich analogów z grupą hydroksylową. Oznacza to, że na właściwości powierzchniowe protonowych karboksylanów wpływa nie tylko struktura jonu aktywnego powierzchniowo, ale również przeciwjonu, który nie charakteryzuje się właściwościami amfifilowymi.

LITERATURA

- [1] Niemczak M., Rzemieniecki T., Sobiech Ł., Skrzypczak G., Praczyk T., Pernak J. Influence of the alkyl chain length on the physicochemical properties and biological activity in a homologous series of dichlorprop-based herbicidal ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 431–440.
- [2] Montalbán M.G., Collado-González M., Díaz-Bañós F.G., VÍllora G. w: Handy S. (red.) *Progress and development in ionic liquids*. InTech, London (2017).
- [3] Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K., Praczyk T. Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion. *RSC Adv.* 6 (2016) 7330–7338.
- [4] Zhao B., Greiner L., Leitner W. Cellulose solubilities in carboxylate-based ionic liquids. *RSC Adv.* 2 (2012) 2476–2479.
- [5] Elhi F., Gantman M., Nurk G., Schulz P.S., Wasserscheid P., Aabloo A., Põhako-Esko K. Influence of carboxylate anions on phase behavior of choline ionic liquid mixtures. *Molecules* 25 (2020) 1691–1702.

Projekt był realizowany z subwencji Politechniki Poznańskiej na badania naukowe w roku 2020: 0912/SBAD/0908.

Piotr STACIWA

WPŁYW DODATKU CUKRÓW NA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH DO ADSORPCJI CO₂

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

W dobie postępującej industrializacji i emisji gazów cieplarnianych trwają prace nad opracowaniem jak najbardziej efektywnego adsorbentu CO₂. Adsorpcja cząsteczek gazu na ciele stałym zachodzi na skutek oddziaływania sił Van der Waalsa na granicy faz. Siły te najefektywniej przyciągają cząsteczki gazów w mikroporach, dlatego skuteczny adsorbent, przeznaczony do adsorpcji z fazy gazowej, musi odznaczać się znaczną mikroporowością [1]. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów jest węgiel aktywny. Jego właściwości mogą być modyfikowane zarówno w wyniku zmiany parametrów procesu, jak i poprzez stosowanie różnych prekursorów.

W ostatnich latach poszukiwane są prekursory węgla, z których można otrzymać materiał o dużej powierzchni właściwej oraz znacznej mikroporowości. Jako źródło węgla zostały zbadane i opisane różne materiały, np.: odpady węglowe [2], odpady organiczne [3, 4] oraz polimery [5, 6].

Ze względu na możliwość otrzymania materiału odznaczającego się regularną budową szczególną uwagę w roli prekursora węglowego zwraca żywica rezorcynolowo-formaldehydowa. Dzięki zastosowaniu tego źródła węgla możliwe jest wbudowanie do matrycy węglowej odpowiedniego modyfikatora na etapie tworzenia się sfer.

W pracy przedstawiono otrzymywanie sferycznych materiałów węglowych przy jednoczesnym zastosowaniu dwóch prekursorów węgla. Zbadano wpływ dodatku cukrów na formowanie się sfer węglowych z żywicy rezorcynolowo-formaldehydowej. W celu zwiększenia powierzchni właściwej materiałów przeprowadzono aktywację chemiczną oraz fizyczną.

W celu otrzymania materiałów węglowych zastosowano dwa rodzaje źródła węgla: żywicę rezorcynolowo-formaldehydową (RF) oraz cukry: glukozę, fruktozę, sorbitol, oraz skrobię. Syntezę przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Stöbera. Aktywacja chemiczna została przeprowadzona za pomocą jednowodnego szczawianu potasu. Otrzymane materiały poddano obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym w ciągu 15 minut. Etap karbonizacji prowadzono w temperaturze 700°C, w atmosferze argonu.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych materiałów. Zastosowanie dodatkowego źródła węgla we wszystkich przypadkach skutkowało znacznym zwiększeniem wartości powierzchni właściwej oraz wartości adsorpcji CO₂ w 0°C, w stosunku do próbki referencyjnej (RF). Zaobserwowano, iż materiały modyfikowane cukrami prostymi odznaczały się znacznie większymi wartościami powierzchni właściwej i adsorpcji CO₂ niż materiał modyfikowany skrobią, która ma budowę polimerową.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów

Próbka	S _{BET} [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Adsorpcja CO ₂ w 0°C
RF	645	0,43	5,15
RF + glukoza	999	0,57	6,78
RF + fruktoza	999	0,62	6,15
RF + sorbitol	944	0,53	6,45
RF + skrobia	793	0,23	5,60

W pracy przedstawiono syntezę i charakterystykę porowatych materiałów węglowych otrzymywanych z żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej i cukrów. Dodatek cukrów w trakcie syntezy miał korzystny wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów węglowych. Znacznemu zwiększeniu uległy wartości powierzchni właściwej oraz zdolność do adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C.

LITERATURA

- [1] Presser V., McDonough J., Yeon S.H., Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066.
- [2] Abdulsalam J., Mulopo J., Oboirien B., Bada S. Experimental evaluation of activated carbon derived from South Africa discard coal for natural gas storage. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 6 (2019). 459–477.
- [3] Serafin J., Narkiewicz U., Morawski A.W., Wróbel R.J., Michalkiewicz B. Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *J. CO₂ Util.* (2017) 73–79.
- [4] Kosheleva R.I., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. Synthesis of activated carbon from food waste. *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 429–438.
- [5] Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 522–535.
- [6] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO₂ adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1849–1855.

Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2019/33/B/ST8/02044, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

BADANIE PROCESU SORPCJI W POLIMERACH BIODEGRADOWALNYCH

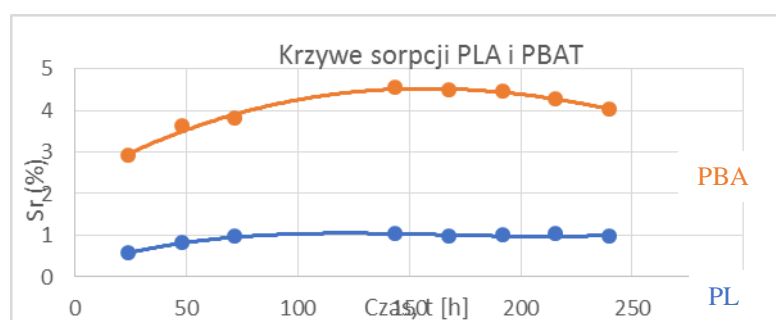
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

Polimery biodegradowalne to materiały, których właściwości fizykochemiczne ulegają wyraźnemu pogorszeniu – aż do całkowitej degradacji w wyniku działania mikroorganizmów, procesów tlenowych lub beztlenowych. Właściwość ta jest ściśle powiązana ze składem chemicznym oraz budową wewnętrzną tworzywa i nie zależy od źródła jego pochodzenia. Wyróżnia się polimery otrzymywane: z biomasy (skrobia), przy pomocy mikroorganizmów (polihydroksymaślan – PHB), przez konwencjonalną syntezę biopochodnych monomerów (polilaktyd – PLA) lub z produktów petrochemicznych (PBAT) [1, 2]. Dzięki takim specyficznym właściwościom jak biodegradowalność czy biokompatybilność tworzywa te znalazły zastosowanie m.in. w medycynie. Wykorzystuje się je przede wszystkim w chirurgii, ortopedii, inżynierii tkankowej oraz w projektowaniu leków o kontrolowanym systemie dostarczania. Ostatnia z wymienionych dyscyplin polega na wykorzystaniu biopolimerów jako nośnika substancji aktywnej, który pozwala na jej uwalnianie w różnych okresach czasu [3, 4]. Zastosowanie polimerów biodegradowalnych w medycynie zależy nie tylko od ich różnorodnych właściwości, ale też od ściśle powiązanych procesów fizykochemicznych. Transport masy substancji przez strukturę tworzywa odbywać się może w kilku etapach: adsorpcji dyfundującego materiału na powierzchni, sorpcji, dyfuzji, a następnie resorpcji [5, 6].

W pracy została poruszona tematyka sorpcji zachodzącej w tworzywach biodegradowalnych. Do badań wybrano dwa polimery biodegradowalne – polilaktyd pod nazwą handlową PLA Polymer 4042D oraz PBAT – poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu) pod nazwą handlową Ecoflex®. Proces sorpcji badano metodą dyfuzyjno-spęcznieniową [7, 8] poprzez umieszczanie granulatu tworzywa w dwóch układach rozpuszczalników: DMSO oraz jego 70% wodnym roztworze. Proces analizowano w stałej temperaturze $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ w czasie 10 dni. Próbkę wyciągano w stałych odstępach czasu – co 24 h. Na podstawie uzyskanych wyników (zmiany masy granulatu na skutek sorpcji rozpuszczalnika) wyznaczano parametry spęcznienia S_r (%), wykorzystane w dalszym etapie do wykreślenia krzywych sorpcji. Parametry spęcznienia S_r , %, wyliczono ze wzoru (1), gdzie: W – masa próbki po spęcznieniu, g; W_0 – początkowa masa próbki, g:

$$S_r = \frac{W - W_0}{W_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że każde tworzywo ulega wyraźnemu spęcznieniu na skutek działania rozpuszczalników. Pęcznienie spowodowane jest przez proces sorpcji i dyfuzji, które ściśle zależą od ich budowy wewnętrznej. Granulat po osuszeniu pozostaje w spęcznialej formie, ponieważ penetracja rozpuszczalnika powoduje nieodwracalne zmiany w jego wewnętrznej mikrostrukturze. Ecoflex® ulega większemu spęcznieniu niż PLA w obydwu przypadkach, co oznacza, że jego wewnętrzna mikrostruktura w kontakcie z rozpuszczalnikami jest bardziej podatna na sorpcję. Tworzywa ulegają większemu spęcznieniu, a tym samym większej sorpcji rozpuszczalnika, przy zastosowaniu DMSO. Krzywe sorpcji polilaktydu są do siebie stosunkowo podobne dla obydwu układów rozpuszczalników. Krzywe sorpcji Ecoflexu® są znacznie zróżnicowane; krzywa dla 70-procentowego roztworu DMSO kształtem bardziej przypomina krzywe wykreślone dla polilaktydu, co świadczy o podobnym charakterze sorpcji.



Rys. 1. Zależność średnich parametrów spęcznienia (S_r) PLA i PBAT od czasu w 70-procentowym wodnym roztworze DMSO

LITERATURA

- [1] Wiley-V.C.H. Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes, John Wiley & Sons 4 (2016) 1232.
- [2] Wróblewska-Krepsztul J., Rydzikowski T., Borowski G., Szczypiński M., Klepka T., Thakur V.K. Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 23 (2018) 383.
- [3] Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 367.
- [4] Prajapati S.K., Jain A., Jain A., Jain S. Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery, *European Polymer Journal* 120 (2019) 1.
- [5] Bindu M., Unnikrishnan G. Transport features of nano-hydroxylapatite (n-HA) embedded silicone rubber (SR) systems: influence of SR/n-HA interaction, degree of reinforcement and morphology, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 25380.
- [6] Osswald T.A., Georg M. *Materials Science of Polymers for Engineers* (3rd Edition), Hanser Publishers (2012) 537.
- [7] Wróblewska E.K., Soroka J.A., Sawicka M.J., Roślaniec Z. Profile dyfuzji barwnika solwatochromowego w poliamidzie 6, *Przemysł Chemiczny* 95/4 (2016) 834.

- [8] Wróblewska E.K., Juskiewicz W., Lv M., Sawicka M.J. Badania procesu degradacji polilaktydu, Ogólnopolska Konferencja Naukowa Biotechnologia – problemy i wyzwania, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt ZUT w Szczecinie, Szczecin (2018) 163.

OTRZYMYWANIE WĘGLI AKTYWNYCH Z LIŚCI JEMIOŁY POSPOLITEJ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Przedstawiono sposób otrzymywania węgla aktywnych z liści jemioli pospolitej (*Viscum album*) poprzez aktywację chemiczną wodorotlenkiem potasu. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji-desorpcji azotu mierzonych w temperaturze -196°C .

Liście jemioli pospolitej wysuszono i utarto w młynku. Do otrzymanego proszku dodano roztwór wodorotlenku potasu w stosunku masowym 1 : 1. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie suszono w 200°C przez 19 godzin. Po upływie tego czasu sproszkowany materiał umieszczono w piecu rurowym i poddano karbonizacji w temperaturze 600°C w atmosferze azotu, o przepływie $3,8\text{ dm}^3/\text{min}$, $7,6\text{ dm}^3/\text{min}$ oraz $15,2\text{ dm}^3/\text{min}$. Po procesie karbonizacji materiał przemywano wodą dejonizowaną do uzyskania pH około 6,5. W kolejnym etapie materiał traktowano roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu $1\text{ mol}/\text{dm}^3$ przez 19 godzin i ponownie przemywano wodą dejonizowaną. Ostatnim etapem było suszenie przez 19 godzin w temperaturze 200°C . W ten sposób otrzymano węgle aktywne oznaczone symbolami VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2.

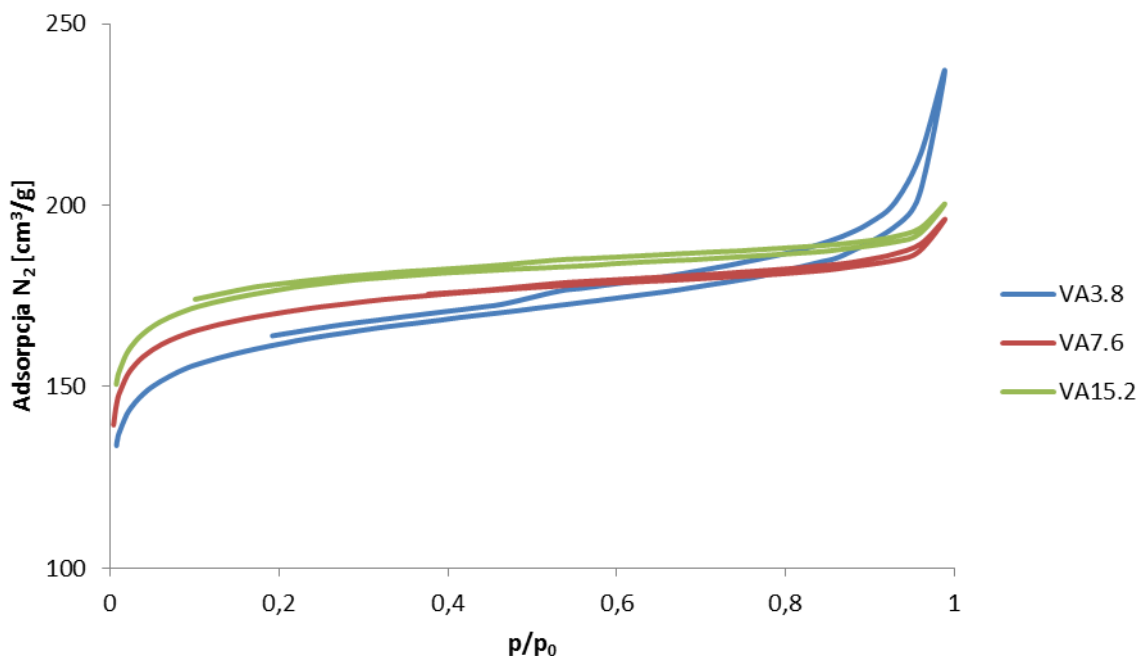
W celu pełnej charakterystyki powierzchni otrzymanych węgla aktywnych wyznaczono izoterm adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C , przy użyciu analizatora Autosorb, firmy Quantachrome Instruments (USA). Powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono zgodnie z wielopunktowym równaniem Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) oraz dystrybucję wielkości porów wyznaczono za pomocą metody QSDFT opartej na teorii funkcjonału gęstości, natomiast całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanego pod ciśnieniem $p/p_0 \approx 1$. Wartości tych parametrów przedstawiono w tab. 1, a izoterm adsorpcji-desorpcji azotu – na rys. 1.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów

Materiał	S_{BET} [m^2/g]	MPV [cm^3/g]	TPV [cm^3/g]
VA3.8	628	0,22	0,37
VA7.6	669	0,24	0,30
VA15.2	697	0,25	0,31

Wraz ze zwiększeniem przepływu azotu podczas procesu karbonizacji zwiększyła się powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów. Wartość całkowitej objętości porów była naj-

wyższa, gdy przepływ gazu inertnego wynosił $3,8 \text{ dm}^3/\text{min}$. Natomiast wartość objętości mikroporów przy zastosowaniu przepływu gazu $3,8 \text{ dm}^3/\text{min}$ była mniejsza od pozostałych. Wynik ten może świadczyć o otrzymaniu węgla aktywnego (VA3.8) o średnicy porów poniżej 1 nm .



Rys. 1. Izotermę adsorpcji–desorpcji N_2 materiałów VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2

Zgodnie z raportem technicznym Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) z 2015 roku otrzymane węgle aktywne charakteryzują się izotermami adsorpcji-desorpcji typu I(a) – VA3.8 oraz I(b) – VA7.6 i VA15.2. Izotermę typu I(a) są charakterystyczne dla materiałów mikroporowatych o średnicach porów mniejszych od 1 nm , natomiast typu I(b) dla materiałów mikroporowatych, w strukturze których występują również mezopory o średnicach do $2,5 \text{ nm}$.

Węgle aktywne, otrzymane z liści jemioly pospolitej na drodze chemicznej aktywacji wodorotlenkiem potasu, charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz mikroporowością. Otrzymane materiały mogą być interesujące z punktu widzenia potencjalnego zastosowania w procesach adsorpcyjnych.

Łukasz TABISZ

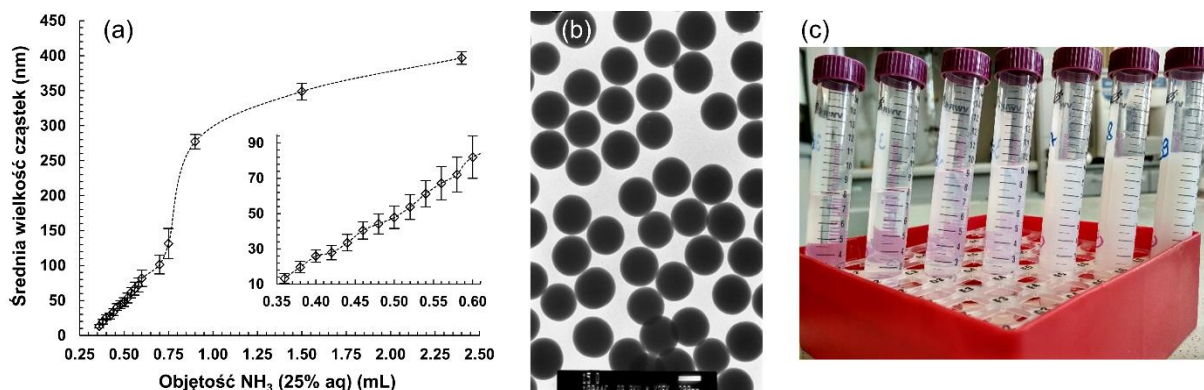
WYZNACZANIE PRZYBLIŻONEJ ŚREDNICY NANOCZĄSTEK NA PRZYKŁADZIE KRZEMIONKI STÖBERA, Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROFOTOMETRU UV-VIS

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Supramolekularnej

Spektrofotometria UV-Vis jest techniką wykorzystywaną powszechnie w laboratorium chemicznym – nie tylko tym nakierowanym na analitykę. W odpowiednich warunkach przydaje się do określenia postępu reakcji, oceny jakości produktu syntetycznego, czystości odczynników [1]. Prostota obsługi, łatwość obróbki matematycznej wartości absorbancji/ transmitancji oraz przystępna cena i optymalny rozmiar spektrofotometru UV-Vis sprawiają, że jest to popularny element wyposażenia, a jego obsługa należy do podstawowych kompetencji nabywanych w toku studiów chemicznych. Jednym z obostrzeń w oznaczeniach absorbancji jest oczywiście klarowność roztworu – obecność cząstek zawieszonych w fazie ciekłej drastycznie zawyża wynik pomiaru (w całym zakresie długości promieniowania UV-Vis), dodając do niego czynnik rozpraszania światła [2]. Rozpraszanie jest procesem dużo bardziej skomplikowanym niż absorbcja – przynajmniej pod kątem matematyczno-fizycznym – dlatego do analizy zawiesin i koloidów używa się z reguły bardziej wysublimowanych instrumentów.

Wnikliwa analiza krzemionki Stöbera – sferycznego, monodispersyjnego materiału, z reguły o wielkości ziaren 20–800 nm [3] – pozwoliła na sformułowanie hipotezy, iż stosując odpowiednie zastrzeżenia, możliwe byłoby sprowadzenie skomplikowanej teorii (bazującej na rozwiązaniu Mie dla równań Maxwella [4]) nawet do postaci liniowej. W celu sprawdzenia tej hipotezy otrzymano serię nanocząstek krzemionki w kontrolowanych warunkach uproszczonej syntezy, wykorzystującej wyłącznie stałą objętość TEOS (tetraetyloortokrzemianu), zmienną wodnego roztworu amoniaku (25%) oraz etanol (99,6%) jako rozpuszczalnik. W tych warunkach wielkość uzyskanych ziaren wahała się w zakresie 13–400 nm (rys. 1a), a wyraźne różnice w mętności ich zawiesin były widoczne gołym okiem (rys. 1c). Ze względu na sedymentację pomiar pozornej absorbancji mieszanin poreakcyjnych okazał się możliwy dla próbek zawierających cząstki o średnicach do około 350 nm (rys. 1b).

Pomiary absorbancji dla długości fali 400 nm wykazały w istocie niemal liniową zmianę absorbancji (przetłumaczonej na zmętnienie, ang. *turbidity*) w zakresie ok. 90–350 nm. W celu udowodnienia, że teoria rozpraszania światła potwierdza ten specyficzny przypadek liniowej korelacji, posłużono się programem *Maple* do przeprowadzenia pełnej symulacji teoretycznej. Wyniki nie tylko potwierdziły, że zależność ta dla małych cząstek zawieszonych w medium o zbliżonym do nich współczynniku załamania światła (dla krzemionki i etanolu stosunek ten wynosi 1,07–1,10) może mieć charakter liniowy, ale ponadto, że zastosowanie odpowiednich długości fali przy pomiarze absorbancji pozwoliłoby – w teorii – na bezpośredni pomiar średnicy cząstek nawet w zakresie wielkości 50–800 nm.



Rys. 1. Wyniki dla uproszczonej metody syntezy krzemionki Stöbera: (a) dostępny zakres wielkości nanocząstek (13–400 nm) przy zastosowaniu proporcji 4 : (3,5–25) : (92,5–71) TEOS : NH₃ : EtOH (v/v); słupki dla punktów pomiarowych wskazują odchylenie standardowe średnicy; (b) przykładowa fotografia (TEM) obrazująca rozmiar i monodispersyjność cząstek o wielkości ~350 nm; (c) seria roztworów poreakcyjnych o mętności wyraźnie skorelowanej z wielkością cząstek

Zestawienie wyników eksperymentalnych i teoretycznych pozwoliło na opracowanie trzech liniowych modeli (dla długości fal: 320, 400 i 500 nm), które dla większości próbek materiałów pozwoliły na bezpośrednie oszacowanie średniej wielkości nanocząstek z błędem mniejszym niż 5%, a we wszystkich przypadkach (w zakresie 50–350 nm) mniejszym niż jedno odchylenie standardowe. Wyniki badań sugerują, że dla wielu zastosowań opracowana metodologia pomiarowa – nie wymagająca modyfikacji instrumentu ani zakupu specjalistycznego sprzętu – może być z powodzeniem wykorzystana, z zachowaniem prostoty i wygody oznaczeń. Razem z uproszczoną metodą syntezy krzemionki Stöbera może okazać się ona szczególnie atrakcyjna dla chemików niespecjalizujących się w nanomateriałach, ale chcących włączyć je w swoje dotychczasowe badania.

LITERATURA

- [1] Hatakeyama Y., Sasaki K., Judai K., Nishikawa K., & Hino K. (2018). Growth Behavior of Gold Nanorods Synthesized by the Seed-Mediated Method: Tracking of Reaction Progress by Time-Resolved X-ray Absorption Near-Edge Structure, Small-Angle X-ray Scattering, and Ultraviolet–Visible Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 7982–7991.
- [2] Guschin V., Becker W., Eisenreich N., Bendfeld A. Determination of the nanoparticle size distribution in media by turbidimetric measurements. *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 317–322.
- [3] Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interf. Sci.* 26 (1968) 62–69.
- [4] Deirmendjian D., Clasen R., Viezee W. Mie scattering with complex index of refraction. *JOSA*, 51 (1961) 620–633.

LIPOFILOWOŚĆ EUGENOLU I DICHLOROOCETANU EUGENYLU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono ocenę lipofilowości eugenolu i dichlorooctanu eugenylu. W tym celu eksperymentalnie (metodą *shake-flask*) oraz teoretycznie (metodą obliczeniową z wykorzystaniem programu MestReNova) wyznaczono wartości współczynnika podziału ($\log P$) w układzie n-oktanol/woda. Wyniki pokazały, że otrzymana pochodna charakteryzuje się wyższą lipofilowością w stosunku do wyjściowego eugenolu. Wartości $\log P$ wyznaczone eksperymentalnie i teoretycznie dla tych związków wynosiły odpowiednio: $2,65 \pm 0,001$ i $3,73$ (dla dichlorooctanu eugenylu), $2,20 \pm 0,001$ i $2,49$ (dla eugenolu).

Wyniki naszych wcześniejszych badań wstępnych, dotyczące eugenolu i dichlorooctanu eugenylu (otrzymanego na drodze estryfikacji eugenolu chlorkiem kwasu dichlorooctowego), wykazały, że wymienione związki charakteryzują się zdolnością do reagowania z wolnymi rodnikami DPPH. Poza aktywnością antyoksydacyjną, przeciwutleniacze winny charakteryzować się odpowiednim stopniem przenikania przez warstwę rogową skóry do jej wewnętrznych warstw. Wskaźnikiem lipofilowości, będącej jednym z najważniejszych parametrów określających aktywność farmakodynamiczną, farmakokinetyczną oraz toksyczną związków, jest współczynnik podziału n-oktanol/woda (P) oraz jego postać logarytmiczna ($\log P$) [1–3].

Dla eugenolu i jego pochodnych estrowych współczynnik podziału można wyznaczyć metodami eksperymentalnymi (między innymi metodą *shake-flask* – wytrząsania w kolbie) oraz za pomocą metod teoretycznych, które opierają się na obliczeniach wykorzystujących oprogramowania oparte na matematycznych algorytmach [2–8].

W ramach prac badawczych przeprowadzono ocenę lipofilowości eugenolu i dichlorooctanu eugenylu. W tym celu eksperymentalnie (metodą *shake-flask*) oraz teoretycznie (metodą obliczeniową z wykorzystaniem programu MestReNova) wyznaczono wartości współczynnika podziału ($\log P$) w układzie n-oktanol/woda.

W celu oznaczenia lipofilowości eugenolu i jego pochodnej estrowej zbadano wartości współczynnika podziału n-oktanol/woda ($\log P$), który wyrażono jako stosunek stężeń badanej substancji w obu fazach [2–8]:

$$\log P = \log C_{n\text{-oktanol}} / \log C_{\text{woda}}$$

gdzie: $\log P$ – współczynnik podziału, $C_{n\text{-oktanol}}$ – stężenie związku w fazie oktanolowej, C_{woda} – stężenie związku w fazie wodnej.

Stężenia badanych związków znajdujących się w warstwie wodnej wyznaczono metodą krzywej kalibracyjnej, natomiast stężenia związków w fazie n-oktanolowej wyznaczono z różnicy stężeń początkowych i stężeń badanych związków znajdujących się w fazie wod-

nej. N-oktanol mieszano z wodą w proporcji 1 : 1, zawierającą badany związek w następujących zakresach stężeń: 32,00–178,00 mg/100 ml roztworu, a następnie mieszaninę wytrząsano na wytrząsarce (TS-2 Orbital Shaker) przez 24 godziny. Oznaczeń stężeń badanej substancji w analizowanych warstwach dokonano metodą spektrofotometryczną (aparatus Merck Spectroquant Pharo 300), przy następujących długościach fali λ : 279 nm (dla eugenolu) i 277 nm (dla dichlorooctanu eugenylu).

Czynnikiem istotnie wpływającym na transport substancji aktywnych jest lipofilowość badanego związku. Optymalna wartość współczynnika $\log P$ (będącego wyznacznikiem lipofilowości substancji czynnej) mieści się w przedziale od 2 do 3 [1–8].

Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno eugenol, jak i jego pochodna estrowa mogą charakteryzować się dobrą przenikalnością przez warstwy: rogową skóry (*stratum corneum*) naskórka, jasną (*stratum lucidum*), ziarnistą (*stratum granulosum*), kolczystą (*stratum spinosum*) do warstwy podstawnej (*stratum basale*). Wartości współczynnika podziału n-oktanol/woda (wyznaczone eksperymentalnie) dla tych związków mieszczą się w przedziale od 2 do 3 i wynoszą: $2,20 \pm 0,001$ (w przypadku eugenolu) oraz $2,65 \pm 0,001$ (w przypadku dichlorooctanu eugenylu). Wartości $\log P$, wyznaczone przy użyciu teoretycznej metody obliczeniowej z wykorzystaniem programu MestReNova, różnią się od wartości uzyskanych metodą spektrofotometryczną i wynoszą dla eugenolu 2,49, a dla estru 3,11.

LITERATURA

- [1] Makuch E., Gołębiowska M., Günther A., Pelech R. Synthesis, characteristics, and evaluation of properties of dichloroacetate of eugenyl. *Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej* 2019. (2019) 127–138.
- [2] Malinowska M., Sikora E., Ogonowski J. Transport Przez naskórkowy Aktywnych Składników Kosmetycznych. *Wiadomości Chem.* 67 (2013) 3–4.
- [3] Jaworska M., Sikora E., Ogonowski J. Factors Influencing the Percutaneous Penetration of Active Ingredients. *Wiadomości Chem.* 65 (2011) 3–4.
- [4] Leśniewska M.A. Analiza porównawcza lipofilowości oraz trwałości aktywnej przeciwwirusowo pochodnej 9-okso-5H-imidazo-[1,2- α]puryny, jej estrów oraz estrów acyklowiru. Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu. (2016) 9–22.
- [5] Rutkowska E., Pająk K., Józwiak K. Lipophilicity – methods of determination and its role in medical Chemistry. *Acta Pol. Pharm. Drug. Res.* 70 (2013) 3–18.
- [6] Józwiak K., Szumiło H., Soczewiński E. Lipofilowość, metody wyznaczania i rola w działaniu biologicznym substancji chemicznych. *Wiadomości Chem.* 55 (2001) 1047–1074.
- [7] Valkó K.L. Lipophilicity and biomimetic properties measured by HPLC to support drug discovery. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 130 (2016) 35–54.
- [8] Dołowy M. Wyznaczanie lipofilowości acidum dehydrocholicum różnymi metodami. *Farm. Pol.* 67 (2009) 689–693.

Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK

WPŁYW WYBRANYCH TELOGENÓW NA WŁAŚCIWOŚCI KOTELOMERÓW EPOKSYAKRYLANOWYCH ORAZ OTRZYMANYCH Z NICH STRUKTURALNYCH FILMÓW ADHEZYJNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

Wraz z rozwojem chemii i technologii polimerów naukowcy coraz częściej skłaniają się w stronę polimeryzacji kontrolowanych takich jak polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), polimeryzacja z przeniesieniem katalizatora (CT) lub odwracalna polimeryzacja addycyjno-fragmentacyjna z przeniesieniem łańcucha (RAFT) [1, 2]. Jedną z metod otrzymywania produktów makrocząsteczkowych z kontrolowaną długością łańcucha jest telomeryzacja. Jest to proces łańcuchowy, w którym nienasycony monomer (taksogen) reaguje z reaktywnym związkiem zwanym telogenem (przenośnik łańcucha). Proces ten może być inicjowany przez rozpad inicjatora po wpływie temperatury, jonów metali, promieniowania UV, promieniowania γ , promieniowania UV itp. [3]. Reakcja ta została odkryta w 1940 r. przez Breitenbacha i Maschina, którzy zastosowali ją w otrzymywaniu polistyrenu o małym ciężarze cząsteczkowym [4]. Pomimo początkowego dużego zainteresowania tą metodą prowadzenia oligomeryzacji kontrolowanej obecnie nie jest ona szeroko badana. Podczas badań w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie odkryto potencjalne jej zastosowanie w otrzymywaniu strukturalnych filmów adhezyjnych (SAF) metodą bezrozpuszczalnikową w rozcieńczalniku aktywnym. Strukturalne filmy adhezyjne są to chemoutwardzalne produkty przeznaczone do łączenia materiałów o wysokiej wytrzymałości. Spoiny takie najczęściej muszą być odporne nie tylko na wysokie naprężenia ścinające, ale też na duże wahania temperatury i wilgotności [5]. Tego typu produkty znajdują szerokie zastosowanie w branżach: lotniczej, samochodowej, elektronicznej oraz budowlanej [6]. Celem tej pracy jest ustalenie wpływu wybranych telogenów I, II oraz III grupy na właściwości wytworzonych roztworów kotelomerów epoksyakrylanowych oraz otrzymanych z nich strukturalnych filmów adhezyjnych.

Roztwory telomerów epoksyakrylanowych (TEA) otrzymywane były według patentu PL 426430 (2020), z użyciem następujących telogenów: bromotrichlorometanu (telogen I grupy), 2,2,2-trichloroetanolu (telogen II grupy) oraz trietylosilanu (telogen III grupy) w ilości 5–10 cz. wag./100 cz. wag. mieszanki monomerów. Wszystkie telogeny pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Otrzymane TEA charakteryzowane były ze względu na zawartość części lotnych, lepkość oraz temperaturę zeszklenia.

Następnie TEA modyfikowano m.in. żywicą epoksydową, promotorem adhezji, wielofunkcyjnym akrylanem. Z tak uzyskanych kompozycji klejowych otrzymywano jedno- oraz dwustronnie klejące filmy klejowe, o grubości około 200 μm , i sieciowano je promieniowaniem UV o natężeniu $1\text{J}/\text{cm}^2$. Jednostronnie klejące filmy charakteryzowano ze względu na ich adhezję, kohezję oraz kleistość. Z dwustronnie klejących filmów wytwarzano jednozakładkowe złącza klejowe (typu aluminium–aluminium) i utwardzano w temperaturze 170°C . Otrzymane złącza poddano badaniu wytrzymałości na ścinanie wg normy ASTM D1002-10.

Stwierdzono, że bromotrichlorometan pozwala na uzyskanie telomerów o niskiej lepkości (7–16 Pa·s) oraz niskiej zawartości części lotnych (< 3,5% wag.), a otrzymane z nich SAF cechują się umiarkowanymi właściwościami samoprzylepnymi oraz bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (11,9–15,5 MPa). Zastosowanie trichloroetanolu powoduje wytworzenie TEA o wyższej lepkości (84–140 Pa·s) oraz wyższej zawartości części lotnych (9–13% wag.), a SAF z nich uzyskane charakteryzują się umiarkowaną adhezją, dobrą kleistością i bardzo dobrą kohezją (21–34 h), lecz umiarkowaną wartością wytrzymałości na ścinanie (około 7,5 MPa), co jest spowodowane posiadaniem dodatkowych grup hydroksylowych w układzie. Trietylosilan umożliwił otrzymanie TEA o bardzo niskiej temperaturze zeszklenia (-68°C), niskiej lepkości (4–8 Pa·s) oraz niskiej zawartości części lotnych (4,2–7,6% wag.), jednakże SAF wytworzone z jego udziałem cechowały się średnimi właściwościami zarówno samoprzylepnymi, jak i mechanicznymi (ok. 8,5 MPa).

Zastosowanie telogenów różnych grup pozwala na uzyskanie roztworów telomerów epoksyakrylanowych oraz wytworzonych z nich strukturalnych filmów adhezyjnych, o akceptowalnych właściwościach, jednakże wybór tych grup zależy od konkretnego zastosowania. Telogeny I grupy sprawdzą się dobrze w SAF ogólnego, gdzie najważniejszym parametrem jest wytrzymałość na ścinanie utwardzonych spoin, telogeny II grupy – w aplikacjach, w których wymagana jest wytrzymałość spoiny jeszcze przed utwardzeniem, a telogeny III grupy – w zastosowaniach specjalnych, gdyż trietylosilan ma potencjalnie podwyższoną wytrzymałość mechaniczną w skrajnie niskich temperaturach ($>-55^\circ\text{C}$).

LITERATURA

- [1] Verheyen L., Leysen P., Van Den Eede M.P., Ceunen W., Hardeman T., Koeckelberghs G., Advances in the controlled polymerization of conjugated polymers. *Polymer (Guildf)*. 108 (2017) 521–546.
- [2] Willcock H., O'Reilly R.K. End group removal and modification of RAFT polymers. *Polym. Chem.* 1 (2010) 149–157.
- [3] Bolshakov A.I., Kuzina S.I., Kiryukhin D.P. Tetrafluoroethylene telomerization initiated by benzoyl peroxide. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 91 (2017) 482–489.
- [4] Breitenbach J.W., Maschin A. Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff. *Zeitschrift Für Phys. Chemie*. 187A (1940) 175–183.
- [5] Täljsten B. The importance of bonding – A historic overview and future possibilities. *Adv. Struct. Eng.* 9 (2006) 721–736.
- [6] Banea M.D. da Silva L.M.F. Campilho R.D.S.G. Principles of adhesive bonding. Eds T. Sergio Amancio-Fihlo, Lucian-Attila Blaga, *Joining Polymer Hybrid Structures: Principles and Applications* (2018) 3–27.

ADSORPCJA ARSENU NA SORBENTACH O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH

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

Ze względu na wysoką skuteczność procesy adsorpcyjne są powszechnie wykorzystywane do oczyszczania ścieków. Problem, jaki występuje w tej metodzie, to trudność z oddzieleniem adsorbentu od środowiska po zakończonym procesie oczyszczania [1].

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie nanocząstkami magnetycznymi, np. magnetytem jako adsorbentem do usuwania jonów ze względu na małe rozmiary, dużą powierzchnię właściwą oraz właściwości magnetyczne.

Mechanizm adsorpcji jonów na tlenkach żelaza opiera się na tym, że w wodzie tlenek żelaza jest uwodniony, dzięki czemu na jego powierzchni znajdują się grupy funkcyjne –OH, które mogą reagować z jonami H^+ oraz OH^- . Powierzchnia tlenku żelaza w zależności od pH może ulegać protonacji lub deprotonacji.

Istotnym parametrem jest punkt zerowy ładunku elektrycznego, czyli pH, przy którym powierzchnia roztworu lub zawiesiny ciała stałego w wodzie ma ładunek zerowy. W zależności od źródeł literaturowych wartość ta dla magnetytu znajduje się pomiędzy 6 a 6,8. Gdy pH jest powyżej tej wartości, powierzchnia adsorbentu jest naładowana ujemnie i jest większe prawdopodobieństwo, że przyciągnie kationy. Natomiast, gdy pH jest poniżej tej wartości, powierzchnia jest naładowana dodatnio i jest większe prawdopodobieństwo, że nastąpi adsorpcja anionów [2].

W pierwszym etapie otrzymano magnetyt oraz magnetyt pokryty warstwą węglową. W tym celu chlorki żelaza II i III rozpuszczono w wodzie. Dodano 25% roztwór amoniaku oraz odpowiednią ilość glukozy jako prekursora węgla. Całość roztworu umieszczono w reaktorze mikrofalowym, gdzie prowadzono proces w temperaturze ok. 140°C, przez 20 min. Następnie nanocząstki magnetyczne oddzielono od roztworu za pomocą prostego magnesu oraz przemyto wodą i etanolem. Ostatnim etapem było suszenie w temperaturze 60°C, przez 10 h.

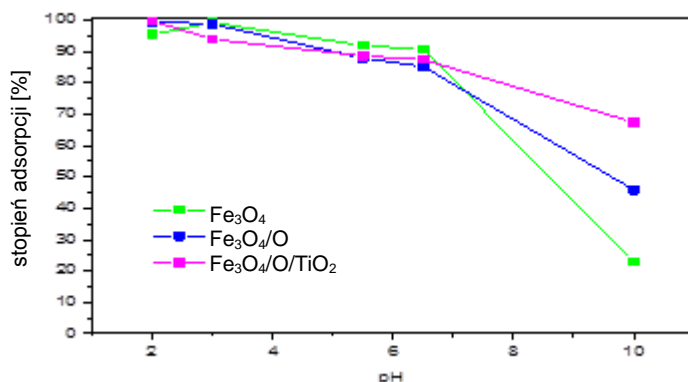
Drugim etapem była modyfikacja, wcześniej otrzymanych nanocząstek magnetytu pokrytych warstwą węglową, ditlenkiem tytanu. W tym celu do wcześniej otrzymanego materiału dodano etanol i wodę amoniakalną oraz prekursor ditlenku tytanu, którym był tetrabutoksy tytan (TBOT) w stosunku molowym magnetytu do ditlenku tytanu 1 : 3. Całość sonifikowano przez 1 h. Osad oddzielono na drodze dekantacji. Do osadu dodano wodę, etanol oraz wodę amoniakalną i ponownie sonifikowano. Otrzymaną zawiesinę umieszczono w reaktorze mi-

krofalowym i ogrzewano przez 1 h w temperaturze ok. 160°C. Otrzymane nanocząstki magnetyczne przemyto oraz suszono w 60°C przez 10 h.

Przeprowadzono badania adsorpcji jonów arsenu przy stężeniu początkowym jonów 10 mg/l.

Skład fazowy został określony za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, która potwierdziła otrzymanie fazy magnetytowej oraz anatazowej. Korzystając ze wzoru Scherrera, wyznaczono średnie wielkości krystalitów magnetytu i anatazu. Dla wszystkich materiałów uzyskano cząstki magnetytu poniżej 20 nm. W pracy porównano właściwości adsorpcyjne czystego magnetytu (Fe_3O_4), magnetytu pokrytego warstwą węglową ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) oraz magnetytu modyfikowanego ditlenkiem tytanu ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$).

Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań adsorpcji jonów arsenu w zakresie pH od 2 do 10. Przy pH powyżej 6 zaobserwowano duży spadek stopnia adsorpcji jonów arsenu.



Rys. 1. Wpływ pH na adsorpcję jonów arsenu

Opracowano metodę otrzymywania nanocząstek magnetycznych poniżej 20 nm, z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego, które są z łatwością oddzielane od roztworu wodnego po zakończonym procesie adsorpcji. Otrzymano materiały, których stopień adsorpcji wynosił ponad 80%, przy pH poniżej 6.

LITERATURA

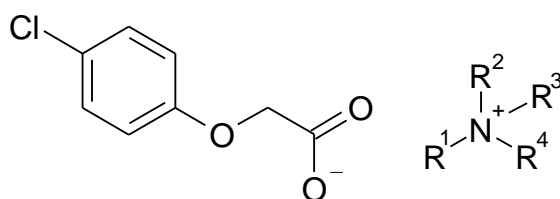
- [1] Wang F., Lu X., Li X. Selective removals of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery, *Journal of Hazardous Materials* 308 (2016) 75–83.
- [2] Bobik M., Korus I., Dudek L. The effect of magnetite nanoparticles synthesis conditions on their ability to separate heavy metal ions. *Archives of Environmental Protection*, 43(2) (2017) 3–9.

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH HERBICYDOWYCH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM 4-CHLOROFENOKSYOCTANOWYM

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

Herbicydowe cieczy jonowe (ang. Herbicidal Ionic Liquids, HILs) są to niskotemperaturowe sole (będące w stanie ciekłym w temperaturze do 100°C), które wyróżniają się wieloma właściwościami, m.in. niską prężnością pary, zdolnością rozpuszczania szerokiej gamy substancji. Dodatkowo w wyniku aktywności chwastobójczej przyczyniają się do zwiększenia ilości oraz jakości plonów [1]. W skład tak różnorodnej grupy związków wchodzi aktywne powierzchniowo cieczy jonowe (ang. Surface Active Ionic Liquids, SAILs), które zbudowane są z organicznego kationu oraz organicznego bądź nieorganicznego anionu. Spektrum potencjalnych zastosowań SAILs jest szerokie, począwszy od systemów ułatwiających wnikanie substancji leczniczych, przez układy poprawiające konsystencję farb i lakierów, rolnictwo, do efektywnego zwalczania chwastów [2, 3]. Mimo stabilnej pozycji wielu przedstawicieli S-ILs, np. imidazoliowych cieczy jonowych, nieprzerwanie poszukuje się nowych związków, tj. surfaktantów tanich, otrzymywanych na bazie dostępnych surowców, bezpiecznych dla środowiska [4]. Takie oczekiwania spełniają aktywne powierzchniowo sole z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym.

Niniejsza praca miała na celu analizę wpływu budowy herbicydowych cieczy jonowych na ich właściwości międzyfazowe. Badania dotyczyły wodnych roztworów cieczy jonowych (rys.1).



Rys. 1. Wzór strukturalny badanych soli z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym

Na podstawie izoterm napięć powierzchniowych dla analizowanych soli wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji CMC. Wykonano również pomiar kąta zwilżania za pomocą analizatora kształtu kropli. Do określenia kątów zwilżania wykorzystano wodne roztwory soli z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym powyżej CMC, ponieważ najlepszą zwilżalność obserwuje się w momencie wysycenia faz. Dodatkowo porównano właściwości zwilżające nowo

zsyntezowanych cieczy jonowych anionem 4-chlorofenoksyoctanowym z wartościami kątów zwilżania herbicydu komercyjnego.

Uzyskane wyniki badań zwilżalności różnych powierzchni udowodniły, że analizowane związki można zaliczyć do cieczy częściowo zwilżających silnie hydrofobową płytkę parafiny. Natomiast ciecze słabo zwilżały powierzchnię układu rzeczywistego, jakim były liście m.in. owsa gniadego. Na zwilżalność liścia ma wpływ przede wszystkim jego budowa morfologiczna, w tym porowatość.

LITERATURA

- [1] 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.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids „in a nutshell” (history, properties and development). *Chemik* 9 (2016) 471–480.
- [3] Castro M.J.L., Ojeda C., Fernandez Cirelli A. Advances in surfactants for agrochemicals. *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014) 85–95.
- [4] Gajec M., Król A., Kukulska-Zajac E. Determination of surfactants in environmental samples descending from areas of oil and gas industry activity. *Nafta-Gaz* 5 (2017) 340–349.

*Serdeczne podziękowania pragnę złożyć firmie **DANKO Hodowla Roślin Sp. z o.o. w Choryniu** za udostępnienie materiału do badań.*

Piotr WOŹNIAK

NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE ROZTWORÓW SDS, NaCl I EMULSJI

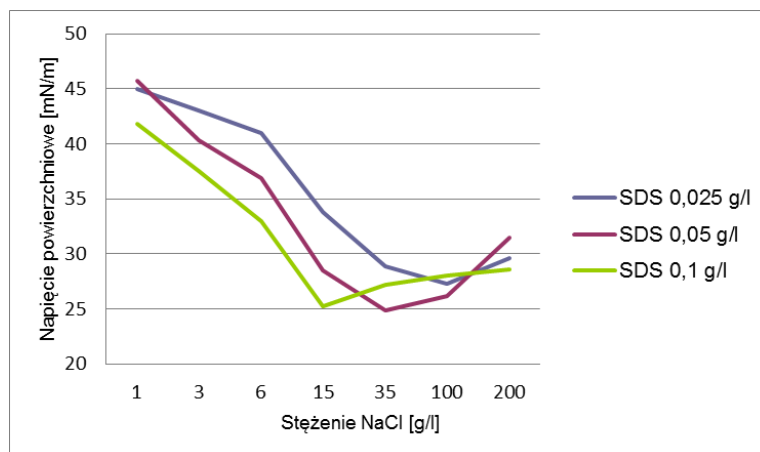
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Ścieki olejowe są produktem ubocznym wielu gałęzi przemysłu, obejmujących wydobycie ropy i gazu, produkcję żywności, żeglugę i gospodarkę morską oraz obróbkę metali. Popularność oleju i wody, a w szczególności odpadów z wydobycia ropy naftowej i gazu, które stanowią największe źródło ścieków oleistych, wywierają negatywny wpływ na środowisko, zanieczyszczając wody gruntowe, podziemne oraz glebę. Ponowne wykorzystanie wyprodukowanej wody jest ważne nie tylko z punktu widzenia ochrony środowiska, ale również ekonomicznego, zmniejszając koszty procesów przemysłowych [1]. Olej można oddzielić od wody konwencjonalnymi metodami, takimi jak: emulgacja, koagulacja, flokacja oraz techniki hydrocyklonowe. Jednak w przypadku stabilnych emulgowanych ścieków olejowych najbardziej praktyczne jest zastosowanie metod membranowych [2]. Jednym z możliwych do zastosowania procesów jest destylacja membranowa (MD). Krytycznym czynnikiem dla tego procesu jest to, że pory membrany nie mogą zostać zwilżone. Gdy dojdzie do zwilżenia porów, doprowadzi to co najmniej do pogorszenia jakości permeatu lub, w najgorszym wypadku, całkowicie uniemożliwi proces destylacji [3]. Wiele ścieków przeznaczonych do oczyszczania zawiera w sobie kombinacje mniej rozpuszczalnych soli, związków organicznych oraz środków zmniejszających napięcie powierzchniowe płynów procesowych. Zmniejszona hydrofobowość membran z powodu zanieczyszczeń środkami powierzchniowo czynnymi jest jedną z głównych przyczyn ich zwilżania. Ponadto uszkodzenia te silnie wpływają na obniżenie wejściowego ciśnienia cieczy zwilżającej pory [4].

Rozpuszczenie substancji w cieczy powoduje zmianę jej napięcia powierzchniowego. Dla roztworów wodnych większość związków powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego, co związane jest z adsorpcją substancji rozpuszczonej na granicy faz. W przypadku badania napięcia powierzchniowego czystych cieczy lub roztworów powierzchniowo nieaktywnych czas jest czynnikiem, który nie ma wpływu na wynik pomiaru, gdyż substancje te nie ulegają zmianom w czasie oraz nie zmieniają właściwości powierzchni. Inaczej jest w przypadku związków powierzchniowo czynnych, a zwłaszcza z roztworami koloidów. Wówczas konieczne jest zastosowanie ścisłych norm postępowania, takich jak sposób przygotowania roztworu, metoda pobierania próby czy czas przeprowadzania pomiarów.

Głównym celem badań była analiza napięcia powierzchniowego roztworów wykazujących właściwości powierzchniowo czynne (emulsja, SDS) oraz soli powszechnie wchodzących

w skład ścieków oczyszczanych metodami MD, które mogą być przyczyną zwilżania membran. Badania przeprowadzone zostały przy użyciu tensjometru Sigma 701 zintegrowanego z komputerem, metodą płytki Wilhelmięgo. Wykorzystano również metodę pierścienia Du Noüy'a. Pomiary przeprowadzone zostały w temperaturze otoczenia. Do przygotowania roztworów wykorzystano wodę ultraczystą (aparaturę Elix3, Millipore). W badaniu przeprowadzono pomiar napięcia powierzchniowego dla wszystkich kombinacji układów emulsja, SDS, sól. Zmiany napięcia powierzchniowego roztworów SDS (0,1 g/l, 0,05 g/l, 0,025 g/l) w kombinacji z wybranymi stężeniami NaCl przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Napięcie powierzchniowe wybranych stężeń mieszaniny roztworów SDS i NaCl

Przeprowadzone badanie pozwoliło określić stężenie soli, dla którego wartość napięcia powierzchniowego dla poszczególnych roztworów SDS osiąga najmniejsze wartości. Dla roztworu SDS 0,025 g/l wynosi 100 g/l NaCl, dla roztworu SDS 0,05 g/l wynosi 35 g/l, a dla roztworu SDS 0,1 g/l wynosi 15 g/l. Po przekroczeniu tego stężenia wartość napięcia wzrasta. Obserwuje się również zmętnienie roztworu, co związane jest prawdopodobnie z wysalaniem SDS z mieszaniny.

LITERATURA

- [1] Slutz J.A., Anderson J.A., Broderick R., Horner P.H. Key shale gas water management strategies: an economic assessment. *Int. Conf. Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod.* (2012).
- [2] Milić J.K., Murić A., Petrinić I., Simonić M. Recent developments in membrane treatment of spent cutting-oils: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 7603–7616.
- [3] Warsinger D.J., Swaminathan J., Chung H., Jeong S., Leinhard J.H. The Effect of Filtration and Particulate Fouling in Membrane Distillation, *Int. Desalin. Assoc. World Congr. Desalin. Water Reuse.* (2015).
- [4] Gryta M., Barancewicz M. Influence of morphology of PVDF capillary membranes on the performance of direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 358 (2010) 158–167.

Kamila ZABIELSKA, Tomasz ALEKSANDRZAK, Elżbieta GABRUŚ

MODELOWANIE MATEMATYCZNE ADSORPCYJNEGO WYCHWYTYWANIA DWUTLENKU WĘGLA Z MIESZANINY GAZOWEJ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Globalne ocieplenie to jeden z ważniejszych problemów współczesnego świata. Do głównych gazów cieplarnianych należy dwutlenek węgla, który jest nadmiernie emitowany do atmosfery poprzez działalność człowieka. Podjęto wiele działań, aby ograniczyć i kontrolować emisję CO₂, a jednym z nich jest wychwytywanie i składowanie tego gazu (Carbon Capture and Storage, CCS).

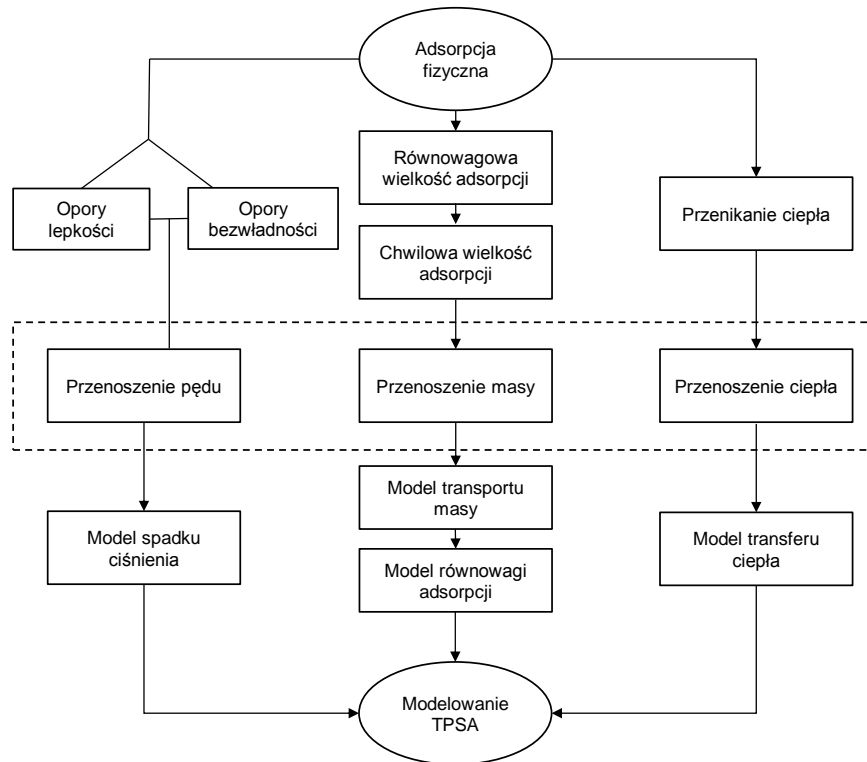
Na CCS składają się technologie zwiększania koncentracji CO₂ w strumieniu spalin do poziomu powyżej 90% przed sprężeniem i magazynowaniem. Jedną z perspektywicznych metod redukcji emisji CO₂ do atmosfery są procesy separacji oparte na adsorpcji. Proces ten polega na przepuszczeniu gazów spalinowych przez nieruchome złożo wypełnione adsorbentem. Najczęściej stosowanym adsorbentem do wychwytywania dwutlenku węgla jest zeolit 13X, ze względu na wysoką zdolność adsorpcyjną i selektywność względem CO₂.

W adsorpcyjnej technice wychwytywania CO₂ stosowana jest kolumnowa instalacja adsorpcyjno-desorpcyjna pracująca cyklicznie, z zastosowaniem różnych temperatur i/lub ciśnień, połączony proces adsorpcji zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej TPSA (z ang. Temperature Pressure Swing Adsorption). Proces TPSA składa się z sześciu etapów: sprężania, adsorpcji, rozprężania, grzania, desorpcji, chłodzenia. Zaletą tego procesu jest lepsze wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej zeolitu przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia gazu zasilającego, a następnie wydajniejszej desorpcji poprzez połączenie efektu grzania złoża i obniżania ciśnienia desorpcji.

Podczas projektowania instalacji adsorpcyjnej i określaniu skuteczności wychwytywania dwutlenku węgla z gazów spalinowych niezbędne jest opracowanie adekwatnego modelu matematycznego, ujmującego jakościowo i ilościowo wszystkie kluczowe etapy procesu w oparciu o poznanie mechanizmów procesowych, analizę danych eksperymentalnych, przewidywanie zakresu warunków procesowych oraz ich optymalizację.

Całościowy model matematyczny powinien składać się z równań różniczkowych cząstkowych, które odnoszą się do bilansu masy, energii i pędu, wraz z szybkością transportu i równaniami równowagi adsorpcji. Ze względu na złożoną formę pełnego układu równań różniczkowych i trudność ich rozwiązania stosuje się pewne uproszczenia do modeli matematycznych, polegające na uwzględnieniu tylko niezbędnych równań i pominięciu mniej istotnych, co można uczynić, znając wyniki badań podstawowych dla danego układu adsorpcyjnego, takich jak równowaga i kinetyka adsorpcji, opory transportu masy i ciepła, spadki ciśnienia itp.

Schemat konstruowania modelu matematycznego procesu zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej adsorpcji do wychwytywania CO₂ przedstawiono na rys. 1. Opracowywanie modelu matematycznego, jego rozwiązanie i walidacja mają na celu wykonanie symulacji procesu adsorpcji dwutlenku węgla z mieszaniny gazów spalinowych, który umożliwi zwiększenie skali procesu z laboratoryjnej na przemysłową.



Rys. 1. Etapy modelowania adsorpcji dwutlenku węgla z gazów spalinowych [5]

LITERATURA

- [1] Schell J., Casas N., Marx D., Mazzotti M. Precombustion CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption of Laboratory PSA Experiments and Simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 8311–8322.
- [2] Kim J.-H., Lee C.-H., Kim W.-S., Lee J.-S., Kim J.-T., Suh J.-K., Lee J.-M. Adsorption Equilibria of Water Vapor on Alumina, Zeolite 13X, and a Zeolite X/Activated Carbon Composite. *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 137–141.
- [3] Li G., Xiao P., Webley P.A., Zhang J., Singh R. Competition of CO₂/H₂O in Adsorption Based CO₂ Capture. *Energy Procedia.* 1 (2009) 1123–1130.
- [4] Shafeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Shamiri A.A. review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 961–988.
- [5] Li S., Deng S., Zhao L., Zhao R., Lin M., Du Y., Lian Y. Mathematical modeling and numerical investigation of carbon capture by adsorption: Literature review and case study. *Applied Energy.* 221 (2018) 437–449.

Edyta ZIELIŃSKA, Paweł REGULSKI¹, Barbara GRZMIL¹, Monika ZIENKIEWICZ²

BADANIA ZWIĄZANE Z OTRZYMYWANIEM POLIFOSFORANÓW(V) AMONU Z EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska; ²Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Ekstrakcyjny kwas fosforowy otrzymywany jest w tzw. procesie mokrym, w którym ruda fosforanowa (apatyty lub fosforyty) rozkładana jest kwasem siarkowym(VI), azotowym(V) lub chlorowodorowym [1, 2]. W GA ZCh „Police” S.A. do wytworzenia ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wykorzystywane są surowce pochodzenia osadowego oraz kwas siarkowy(VI). Otrzymywane ekstrakcyjne kwasy fosforowe, w zależności od zastosowanej rudy fosforanowej, mogą się między sobą różnić zawartością zanieczyszczeń, co wpływa na właściwości produktów wytworzonych na ich bazie [1–3]. Obecność zanieczyszczeń w postaci jonów Al, Fe(III) i Mg ma duże znaczenie z punktu widzenia dalszego przetwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Wraz ze wzrostem zawartości Mg podwyższa się lepkość kwasu oraz mogą powstawać trudno rozpuszczalne sole magnezowo-fosforowe [1–3]. Z kolei podwyższenie stężenia jonów Al i Fe(III) wpływa na wzrost gęstości kwasu [1–3]. Do określania stopnia czystości surowca pod kątem wyżej wspomnianych zanieczyszczeń używa się indeksu MER (ang. Minor Element Ratio), będącego sumą tlenków wspomnianych wyżej kationów, w odniesieniu do zawartości tlenu fosforu(V) [1, 3]. Ekstrakcyjny kwas fosforowy może być wykorzystany do produkcji kwasu polifosforowego(V), którego sole są stosowane m.in. w przemyśle nawozowym jako dodatek do nawozów płynnych. W wyniku dehydratacji kwasu ortofosforowego(V) otrzymywany jest kwas polifosforowy(V), z którego w wyniku reakcji z amoniakiem uzyskuje się polifosforany(V) amonu [4–6]. Polifosforany(V) amonu (APP) znalazły zastosowanie jako efektywne nawozy płynne. Roztwory nawozowe na bazie APP stanowią mieszaninę krótkołańcuchowych polifosforanów(V), które hydrolizując w czasie, dostarczają roślinom przyswajalne formy fosforu i azotu [4, 5, 7].

Badania związane z otrzymywaniem kwasu polifosforowego(V) z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych prowadzono w skali laboratoryjnej. W badaniach wstępnych (na mniejszą skalę) kondensację prowadzono w piecu elektrycznym typu FRH-40/250/10100, w którym znajdował się pionowy reaktor szklany z rusztem w części środkowej, na którym umieszczano naczynko reakcyjne. W zależności od wariantu (czas nagrzewania i przebywania w zadanej temperaturze) proces trwał 90–105 min. Przed przystąpieniem do badań związanych z otrzymaniem polifosforanów(V) amonu konieczne było uzyskanie większej ilości kwasu polifosforowego(V), w związku z czym przeprowadzono testy dehydratacji kwasu, otrzymując próbki kilkudziesięciogramowe. Badania te prowadzono w reaktorze szklanym, o pojemności 500 cm³, umieszczonym w czaszy grzejnej w czasie reakcji wynoszącym 90–195 min oraz

w temperaturze końcowej kwasu 220–320°C. Uzyskane kwasy polifosforowe(V) były następnie zobojętniane 25% mas. roztworem wody amoniakalnej do różnej wartości pH, w wyniku czego otrzymywano roztwory nawozowe zawierające polifosforany(V) amonu.

Na podstawie testów dehydratacji ekstrakcyjnych kwasów fosforowych w skali kilku gramów zaobserwowano, że dla kwasów wyjściowych o wysokiej zawartości zanieczyszczeń (MER powyżej 7%), zawartość polifosforanów(V) była niższa o ok. 10%, w stosunku do kwasów, dla których indeks MER wynosił poniżej 5,5%. Spostrzeżono również, że stopień kondensacji ortofosforanów(V) był niższy w kwasach ekstrakcyjnych zawierających zanieczyszczenia głównie w postaci żelaza(III) i glinu.

W badaniach polikondensacji w skali kilkudziesięciu gramów użyte zostały trzy różne kwasy ekstrakcyjne o stosunkowo niskiej zawartości zanieczyszczeń – MER poniżej 4,8%. Otrzymane kwasy polifosforowe(V) cechowały się różnym udziałem polifosforanów(V), na co wpływ miały temperatura oraz czas prowadzenia procesu. W produktach kondensacji, otrzymanych w temperaturze powyżej 300°C oraz przy całkowitym czasie trwania procesu 120–180 min, udział polifosforanów(V) wyniósł 76,5–89,4%.

Wytworzone w większej ilości kwasy polifosforowe(V) były następnie zobojętniane do wartości pH 4,5–5,7. W związku z egzotermicznym przebiegiem reakcji konieczne było chłodzenie mieszaniny reakcyjnej w celu uniknięcia hydrolizy wyżej skondensowanych form polifosforanów(V) do ortofosforanów(V). W oparciu o uzyskane wyniki nie stwierdzono jednoznacznego wpływu stopnia amonizacji na udział skondensowanych fosforanów(V). Uzyskane roztwory nawozowe były zbliżone do komercyjnych produktów pod względem zawartości polifosforanów(V) amonu.

LITERATURA

- [1] Gilmour R. Phosphoric acid. Purification, uses, technology, and economics, CRC Press 2014.
- [2] UN Industrial Development Organization, Int'l Fertilizer Development Center Fertilizer Manual, 3rd Edition Springer Science & Business Media (1998).
- [3] Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid, Marcel Dekker, New York, (1989).
- [4] Machej J., Cichy B. Amonizacja kwasu polifosforowego, *Przem. Chem.* 78/6 (1999) 221–225.
- [5] Górecki H., Cichy B. Wykorzystanie zdolności kompleksujących polifosforanów do wytwarzania nawozów zawierających mikroelementy, *Przem. Chem.* 84/4 (2005), 236–241.
- [6] Grzmil B., Kic B. Pyro- and Tripolyphosphates and Citrates as the Complexing Agents for Micro-nutrients in Liquid Fertilizers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 139–144.
- [7] Venugopalan M.V., Prasad R. Hydrolysis of ammonium polyphosphate in soils under aerobic and anaerobic conditions, *Biol Fertil Soils* 8 (1989) 325–327.

Agata ZUBKIEWICZ¹, Anna SZYMCZYK¹, Sandra PASZKIEWICZ²

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI BIOPOLIESTRÓW OPARTYCH NA KWASIE 2,5-FURANODIKARBOKSYLOWYM

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Katedra Fizyki Technicznej

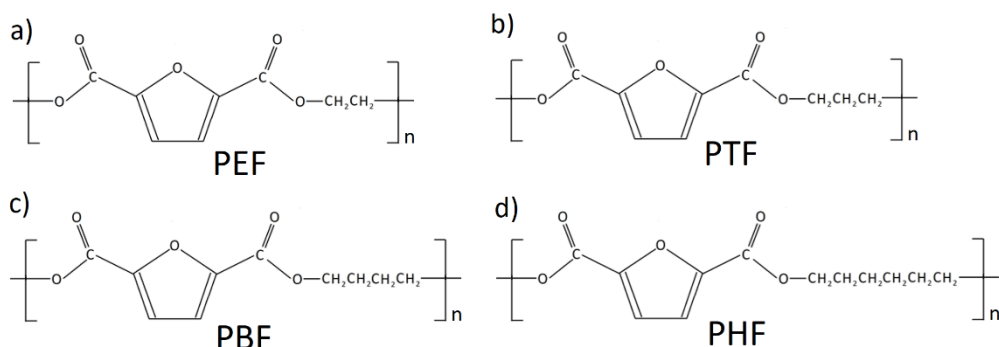
²Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Katedra Technologii Materiałowych

Malejące zasoby surowców kopalnych oraz rosnąca emisja gazów cieplarnianych spowodowały wzrost zainteresowania produkcją polimerów pochodzenia roślinnego. Jednym z najbardziej obiecujących monomerów otrzymywanych z biomasy roślinnej jest kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA), syntezowany z 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF), który uzyskiwany jest z polisacharydów. FDCA, ze względu na jego budowę podobną do kwasu tereftalowego (TPA), może być wykorzystany do syntezy zarówno poliestrów [1–4], poliuretanów [5], jak i poliamidów [6–8]. Ze względu na ich wyjątkowe właściwości poliestry furanowe cieszą się szczególnym zainteresowaniem. Intensywne badania skupiały się zwłaszcza na poli(furanianie etylenu) (PEF), będącym alternatywą dla jednego z najbardziej powszechnych materiałów, stosowanych głównie w przemyśle opakowaniowym – poli(tereftalanu etylenu) PET. PEF charakteryzuje się doskonałymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, oraz ponad 10-krotnie lepszymi właściwościami barierowymi od PET [9]. W ostatnim czasie badania skupiają się na innych poliestrach pochodzenia roślinnego. Przez połączenie FDCA z diolami o różnych długościach łańcucha otrzymać można materiały częściowo lub w 100% biobazujące do stosowania w szczególności w opakowaniach.

Przedmiotem badań były poliestry oparte na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym, zawierające w łańcuchu alifatycznym odpowiednio 2, 3, 4 i 6 grup metylenowych: poli(furanian etylenu) (PEF), poli(furanian trimetylenu) (PTF), poli(furanian butylenu) (PBF) oraz poli(furanian heksametylenu) (PHF).

Biobazujące poliestry otrzymano na drodze dwuetapowej syntezy z wykorzystaniem estru dimetylowego kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (DMFDCA) oraz w zależności od syntezowanego poliestru glikolu etylenowego (EG), 1,3-propanodiolu (PDO), 1,4-butanodiolu (BDO) lub 1,6-heksanodiolu (HD). Syntezy prowadzono w obecności butoksytanu jako katalizatora oraz stabilizatora termicznego Irganox 1010. Rysunek 1 przedstawia budowę otrzymanych poliestrów. Uzyskane materiały zostały zbadane pod kątem właściwości fizycznych, termicznych i mechanicznych.

DMFDCA może być z powodzeniem stosowany do syntezy poliestrów, mogących zastąpić ich odpowiedniki na bazie TPA. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość uzyskania materiałów charakteryzujących się zróżnicowanymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi.



Rys.1. Budowa chemiczna otrzymanych poliestrów a) PEF, b) PTF, c) PBF, d) PHF.

LITERATURA

- [1] Sousa A.F., Vilela C., Fonseca A.C., Matos M., Freire C.S.R., Gruter G.-J.M., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polym. Chem.* 6 (2015) 5961–5983.
- [2] Papageorgiou G.Z., Papageorgiou D.G., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur. Polym. J.* 83 (2016) 202–229.
- [3] Paszkiewicz S., Janowska I., Pawlikowska D., Szymczyk A., Irska I., Lisiecki S., Stanik R., Gude M., Piesowicz E. New functional nanocomposites based on poly(trimethylene 2,5-furanoate) and few layer graphene prepared by in situ polymerization. *Express Polym. Lett.* 12 (2018) 530–542.
- [4] Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., Zubkiewicz A. Microstructure and mechanical/elastic performance of biobased poly (butylene furanoate)-block-poly (ethylene oxide) copolymers: Effect of the flexible segment length. *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 271–291.
- [5] Zhang L., Luo X., Qin Y., Li Y. A novel 2,5-furandicarboxylic acid-based bis(cyclic carbonate) for the synthesis of biobased non-isocyanate polyurethanes. *RSC Adv.* 7 (2017) 37–46.
- [6] Luo K., Wang Y., Yu J., Zhu J., Hu Z. Semi-bio-based aromatic polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid: Toward high-performance polymers from renewable resources. *RSC Adv.* 6 (2016) 87013–87020.
- [7] Cousin T., Galy J., Rousseau A., Dupuy J. Synthesis and properties of polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 45901.
- [8] Jiang Y., Maniar D., Woortman A.J.J., Loos K. Enzymatic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid-based semi-aromatic polyamides: enzymatic polymerization kinetics, effect of diamine chain length and thermal properties. *RSC Adv.* 6 (2016) 67941–67953.
- [9] Chebbi Y., Kasmi N., Majdoub M., Papageorgiou G., Achilias D., Bikiaris D. Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Furanoate) Biobased Polyester, III: Extended Study on Effect of Catalyst Type on Molecular Weight Increase. *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 438.

Prace badawcze zostały współfinansowane z projektu badawczego Sonata o nr 2018/31/D/ST8/00792 ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Ewelina ŻMUDA, Zbigniew ROZWADOWSKI

SYNTEZA SOLI TETRAMETYLOAMONIOWYCH AMINOKWASOWYCH ZASAD SCHIFFA ORAZ PRÓBY KOMPLEKSOWANIA JONÓW WYBRANYCH METALI d-ELEKTRONOWYCH

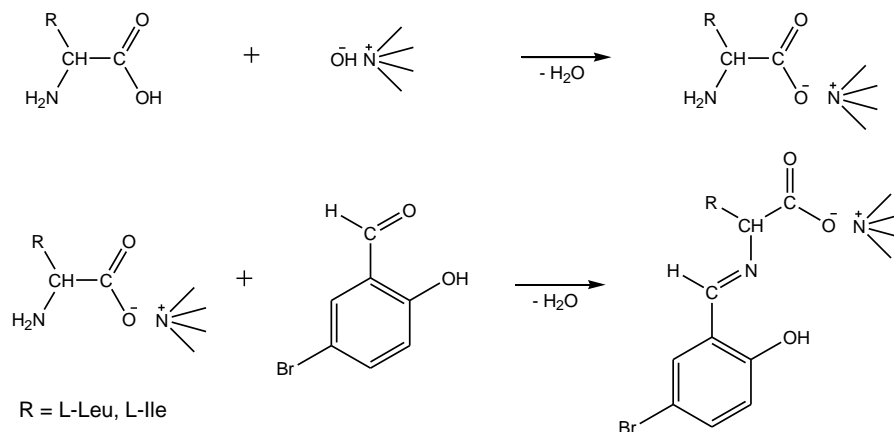
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Iminy, bardziej znane pod nazwą zasad Schiffa, od wielu lat są przedmiotem intensywnych badań. Prostota syntezy, z reguły wysokie wydajności i prawie nieograniczone możliwości modyfikacji sprawiają, że tylko od początku 2020 roku ukazało się prawie 500 prac, w których słowem kluczowym są zasady Schiffa (wg Scopus, dostęp 9.04.2020). Imponująca liczba publikacji dotyczących imin świadczy o nieustającym zainteresowaniu tą grupą związków i aktualności tej tematyki. Doskonale zdolności kompleksujące zasad Schiffa oraz interesujące właściwości biologiczne czy katalityczne kompleksów imin sprawiają, że cały czas poszukiwane są nowe układy o lepszych właściwościach fizykochemicznych (rozpuszczalność, stabilność termiczną), większej aktywności biologicznej czy większych możliwościach potencjalnych zastosowań (pokrycia antykorozyjne, sondy fluorescencyjne) [1–6]. Kompleksy Cu(II) zasad Schiff, pochodnych pirydoksalu wykazują wysoką aktywność antynowotworową wobec komórek raka piersi (A2780) i jajnika (MCF7) [1], a kompleksy Ni(II) imin, pochodnych tiosemikarbazonu – aktywność wobec komórek raka jelita grubego (HCT116) oraz właściwości antymalaryczne [2]. Iminowe pochodne alaniny oraz glicyny wykazują zdolność inhibicji wzrostu bakterii *S. aureus* i *E. coli* znacznie większą niż typowe antybiotyki – ampicylina i streptomycyna [3]. W literaturze jest stosunkowo niewiele doniesień dotyczących kompleksów jonów metali przejściowych z solami organicznymi aminokwasowych zasad Schiffa: kompleks jonów żelaza(II) i N-(salicylideno)-DL-treoninianu tetrabutylamoniowego zastosowano jako katalizator reakcji utleniania benzyloamin [7], natomiast kompleks Cu(II) wykazuje aktywność katalityczną w syntezie propargiloamin [8]. Sugeruje to nowe kierunki badań nad materiałami ze źródeł biodnawialnych i ich modyfikacjami, zwłaszcza że układy tego typu ze względu na obecność stabilnego centrum chiralności mogą być doskonałymi ligandami nowych kompleksów jonów metali.

Sole tetrametyloamoniowe aminokwasowych zasada Schiffa otrzymano na drodze dwuetapowej syntezy, zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi [9], przy czym w drugim etapie syntezy wykorzystano metodę mechanochemiczną.

Czystość aminokwasowych soli organicznych oraz zasad Schiffa, otrzymanych z wysokimi wydajnościami, potwierdzono w oparciu o widma ^1H i ^{13}C NMR. Dla N-(5-bromosalicylideno)-L-leucynianu tetrametyloamoniowego i N-(5-bromosalicylideno)-L-izoleucynianu tetrametyloamoniowego dokonano pełnego przypisania sygnałów rezonansowych, scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ATR FT-IR i UV-Vis oraz zbadano ich stabilność termiczną. Otrzymane

sole tetrametyloamoniowe aminokwasowych zasady Schiffa wykorzystano następnie do prób kompleksowania jonów: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} oraz Cd^{2+} . Próby prowadzono w roztworze etanolu stosując uwodnione octany wymienionych metali. W badaniach produktów kompleksowania wykorzystano spektroskopię ATR FT-IR i UV-Vis a także DTATG. Z uwagi na magnetyczne właściwości części użytych jonów metali widma NMR zarejestrowano jedynie dla kompleksów cynkowych i kadmowych. W oparciu o analizę danych spektroskopowych zaproponowano możliwą strukturę otrzymanych kompleksów.



LITERATURA

- [1] Savir S., Wei Z.J., Liew J.W.K., Vythilingam I., Lim Y.A.L., Saad H.M., Sim K.S., Tan K.W. Synthesis, cytotoxicity and antimalarial activities of thiosemicarbazones and their nickel (II) complexes. *J. Mol. Struct.* 1211 (2020) 128090.
- [2] Nunes P., Marques F., Cavaco I., Pessoa J.C., Correia I. Exploring the therapeutic potential of Cu(II)-complexes with ligands derived from pyridoxal. *Inorg.Chimica Acta* 507 (2020) 119558.
- [3] Rimbu C., Danac R., Pui A. Antibacterial Activity of Pd(II) Complexes with Salicylaldehyde-Amino Acids Schiff Bases Ligands. *Chem. Pharm. Bull.* 62 (2014) 12–15.
- [4] Özdemir Ö., Gürkan P., Demir Y.D.S., Ark M. Novel palladium(II) complexes of N-(5-nitro-salicydene)-Schiff bases: Synthesis, spectroscopic characterization and cytotoxicity investigation. *J. Mol. Struct.* 1207 (2020) 127852.
- [5] Maaref H., Sheikhhosseini E., Foroughi M.M., Akhgar M.R., Jahani S. Characterization of bis-Schiff bases synthesized using ZnFe_2O_4 nanoparticles as catalyst, and examination of their antibacterial and *in vitro* cytotoxic properties. *Appl. Organometall. Chem.* 34 (2020) 5557.
- [6] Ali B.Q., Said M.H., Jasim R.H. Synthesis, characterization and antibacterial study of novel Schiff base ligand with some metal ion Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Int. J. Chem. Sci.* 14 (2016) 3131–3144.
- [7] Varyani M., Khatri P.K., Jain S.L. Amino acid derived ionic liquid supported iron Schiff base catalyzed greener approach for the aerobic oxidation of amines to nitriles. *Tetrahedron Lett.* 57 (2016) 723–727.
- [8] Varyani M., Khatri P.K., Jain S.L. Amino acid ionic liquid bound copper Schiff base catalyzed highly efficient three component A3-coupling reaction. *Catalysis Communications.* 77 (2016) 113–117.
- [9] Ossowicz P., Janus E., Szady-Chelmieńska A., Rozwadowski Z. Influence of modification of the amino acids ionic liquids on their physico-chemical properties: Ionic liquids versus ionic liquids-supported Schiff bases. *Journal of Molecular Liquids.* 224 (2016) 211–218.